

FOSFONATOS, UNA FAMILIA DE TENSIOACTIVOS POCO ESTUDIADA

Pablo C. Schulz

Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. Correo electrónico: pschulz@criba.edu.ar

RESUMEN

Se presenta una revisión crítica de las propiedades fisicoquímicas de los tensioactivos derivados de ácidos n-alcano fosfónicos.

INTRODUCCIÓN

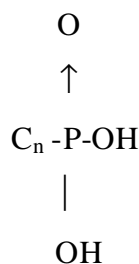
Los ácidos fosfónicos y sus sales tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, como en procesos de flotación de minerales (1-5), en la extracción de iones (5,6), como ligandos (7-11), en la manufactura de polímeros (12, 13), como aditivos en la industria del papel (14), como inhibidores de corrosión (15), y como aditivos de detergentes (16), entre otros usos. El número y la variedad de aplicaciones de los fosfonatos no cesa de crecer. Sin embargo, una familia de fosfonatos, los tensioactivos, a pesar de sus aplicaciones actuales y potenciales, ha sido poco estudiada.

Los fosfonatos tensioactivos son derivados de ácidos n-alcano fosfónicos, que son dipróticos. Esto permite obtener una variedad de propiedades derivadas de su grado de neutralización, que permiten tanto su uso en aplicaciones prácticas como en estudios básicos de propiedades fisicoquímicas de anfifilos derivadas de la carga de su grupo polar, que puede ser variada desde cero (actuando como tensioactivos cuasi no iónicos) hasta 2. Esto les ha conferido una serie de características que es conveniente conocer si se emprende un estudio acerca de sus aplicaciones.

En lo que sigue, se revisarán los datos existentes en la literatura acerca de esta familia de sustancias tensioactivas. Muchas de sus propiedades son bastante diferentes de lo que es común en anfifilos iónicos, y se hará un análisis crítico de las más notables.

LOS ACIDOS n-ALCANO FOSFÓNICOS

Los ácidos n-alcano fosfónicos (H_2C_nP , donde C_n es el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada) responden a la fórmula general



Su polaridad es similar a la de los ácidos alifáticos (17-19). Por ejemplo, los valores de las constantes termodinámicas de disociación del primer y segundo grupos ácidos son, para ácido n-decano fosfónico ($H_2C_{10}P$), $pK_1 = 3,976 \pm 0,001$ y $pK_2 = 7,985 \pm 0,003$ (18) y para el n-dodecano fosfónico ($H_2C_{12}P$), $pK_1 = 3,98$ y $pK_2 = 8,42$ (17). *Kabachnik* (19) proporciona valores de constantes de acidez de ácidos fosfónicos para R entre metilo y dodecilo, aunque no son valores termodinámicos y hay algunas discrepancias entre sus datos y los valores informados en las otras dos referencias (por ejemplo, proporciona los valores $pK_1 = 2,80$ y $pK_2 = 8,40$ para $H_2C_{12}P$).

Se ha estudiado con cierto detalle la estructura cristalina de dos ácidos, $H_2C_{10}P$ y $H_2C_{12}P$ (20), conteniendo cuatro moléculas en una celda elemental triclinica, dispuestas en la forma común en cristales de anfifilos: bicapas orgánicas alternadas con bicapas polares. Los parámetros cristalográficos son $a = 9,58 \pm 0,36 \text{ \AA}$, $b = 5,83 \pm 0,13 \text{ \AA}$, $c = 26,33 \pm 0,28 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,97 \pm 0,02^\circ$, $\beta = 89,9 \pm 3,3^\circ$, $\gamma = 92,93 \pm 0,17^\circ$ (para $H_2C_{10}P$) y $a = 9,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 5,963 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 30,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,89 \pm 0,02^\circ$, $\beta = 81,38 \pm 0,02^\circ$, $\gamma = 79,78 \pm 0,23^\circ$ ($H_2C_{12}P$). La densidad de los cristales es de $1121 \pm 22 \text{ kg.m}^{-3}$ ($H_2C_{10}P$) y $1106 \pm 22 \text{ kg.m}^{-3}$ ($H_2C_{12}P$). Como en el caso de cristales de otros anfifilos, la cadena hidrocarbonada forma un zigzag todo trans que se inclina naturalmente 60° con respecto al plano 001, el cual contiene a los grupos polares. A su vez, el plano que contiene al zigzag está inclinado con respecto al plano 001 en $72,87 \pm 0,26^\circ$. Esto da una inclinación total de la cadena hidrocarbonada con respecto al plano 001 (ángulo denominado normalmente τ) de $53^\circ 28'$, independientemente de

si se trata de los ácidos o sus sales. Debido a este bajo valor del ángulo τ , *Klose* y col. (21) propusieron una estructura interdigitada para los cristales de los ácidos fosfónicos que estudiaron ($\text{H}_2\text{C}_7\text{P}$, $\text{H}_2\text{C}_8\text{P}$ y $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$), pero esto lleva a valores poco creíbles de sección transversal de la cadena hidrocarbonada. El plano del zigzag contiene al eje *b*, y es aproximadamente normal al *a*. Las cadenas son aproximadamente paralelas al eje *c*, como en el resto de los cristales de sustancias tensioactivas de cadena larga.

El volumen molar del grupo $-\text{PO}_3\text{H}_2$ en el cristal es de $16,48 \pm 0,37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (20), mucho menor que el obtenido para grupos polares de sus sales, lo que se debe a una fuerte interacción mediante enlaces de hidrógeno con los grupos vecinos y los de la hemicapa opuesta en el cristal. El área ocupada por cada grupo polar (S) en el plano 001 es de $27,358 \pm 0,033 \text{ \AA}^2$, prácticamente el mismo en los ácidos y en sus sales sódicas. Esto último indica que la contracción de la bicapa polar al pasar de sales sódicas a ácido se debe a un acercamiento entre las dos hemicapas enfrentadas, debido a la formación de enlaces de hidrógeno, por lo que S refleja el verdadero tamaño del grupo $-\text{PO}_3^{2-}$ en los cristales.

Cuando se calienta un ácido fosfónico de cadena larga anhidro, aparecen tres transiciones térmicas. Para $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$ estas transiciones ocurren a $43,9$, $52,8$ y $89,2^\circ\text{C}$, con entalpías asociadas de $97,5 \pm 8,8 \text{ J.g}^{-1}$, $21,3 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$ y $59,0 \pm 3,8 \text{ J.g}^{-1}$ respectivamente (22). La primera transición corresponde a una “fusión” parcial de las cadenas hidrocarbonadas y un ligero cambio en la estructura y fuerza de la red de enlaces de hidrógeno en las bicapas polares, pero manteniendo aún la forma externa de los cristales. La red de enlaces de hidrógeno es aún suficientemente fuerte como para mantener al sistema rígido. En el microscopio de luz polarizada puede verse una textura como de cera grisácea, lisa y suave. El cristal por debajo de la primera transición presenta un aspecto transparente, si se obtuvo a partir de solución (tanto acuosa como orgánica), y “*craquelé*” si provino del enfriamiento del sólido fundido, en ambos casos muy birrefringente. En la segunda transición se produce la fusión total de los grupos hidrocarbonados, y un cambio en la naturaleza de los enlaces de hidrógeno, que de estáticos pasan a móviles. Se forma una mesofase viscoisotrópica (cúbica), probablemente inversa, debido a la fuerte asociación que aún mantienen los grupos polares mediante enlaces de hidrógeno, como se pudo determinar por estudios de FTIR (23). En la tercera transición toda la estructura se funde formando un líquido isotrópico.

En sistemas ácido n-alcano fosfónico – agua, si hay ácido sólido presente, éste no está asociado con agua, es decir, todo el agua presente está como “libre” (22), de acuerdo con el significado habitual de este término en sistemas anfifilo-agua (24). Sin embargo, en cristales líquidos en presencia de agua hay una cantidad de moléculas de ésta débilmente asociadas con los grupos polares, que se congelan a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una entalpía de solidificación de $47,2 \pm 3,3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (22, 25). Al cristalizar el ácido, esta agua se libera, y el sólido es anhidro.

Cuando se calienta un sistema ácido-agua, ocurren las mismas transiciones que en el ácido anhidro, pero a menor temperatura, con intervalos más amplios de temperatura y con menores entalpías asociadas, debido al debilitamiento estructural producido por la presencia del agua en las zonas polares de los cristales.

Dependiendo de la proporción de agua en el sistema, pueden formarse distintos tipos de cristales líquidos. Entre 100 y 95% en peso de $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$, por ejemplo, se forma una mesofase hexagonal inversa (23). La transición gel-cristal líquido en dicho sistema ocurre a aproximadamente 15°C a proporciones de entre 16 y 80% de ácido, dando lugar a la formación de una mesofase laminar. La entalpía de esta transición decrece a medida que aumenta la proporción de agua. La fase cristalina líquida tiene textura diferente a baja y alta temperatura, con una transición entre ambas variantes que ocurre a alrededor de 50°C y con muy bajo valor de la entalpía asociada a la transformación, convirtiéndose en solución isotrópica a unos 90°C (23). Todas estas transiciones son de primer orden. El enfriamiento del cristal líquido no produce directamente el sólido de aspecto ceroso, sino un gel transparente y rígido que lentamente se transforma en el sólido ceroso si su temperatura está por encima de la correspondiente a la primera transición, o en cristales anhidros si está por debajo de la misma. En la referencia 23 se proporcionan los diagramas de fase de los sistemas $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$ - agua y $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ – agua y pueden verse fotografías de las texturas típicas de los cristales líquidos. También han sido publicados estudios de fase de los sistemas $\text{H}_2\text{C}_7\text{P}$ – agua y $\text{H}_2\text{C}_8\text{P}$ – agua, mostrando cristales líquidos laminares, aunque los mismos autores no encontraron cristales líquidos en el sistema $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ – agua (21).

El comportamiento de estos sistemas es diferente del presentado por otros anfifilos débilmente polares como alcoholes y ácidos grasos, que generalmente no forman fases cristalinas líquidas (26), pese a tener polaridad similar (17-19).

A diferencia de los ácidos grasos, los fosfónicos muestran una concentración micelar crítica (cmc), y ésta tiene una muy débil dependencia con la temperatura, comportándose como tensioactivos no iónicos. Por ejemplo, para el $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$ la cmc es de $0,00166 \text{ mol.L}^{-1}$, y para $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$, de $0,00104 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C (23,27-29) o $(5,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (30), valor este último más confiable, pues fue obtenido de un estudio específico con varios métodos diferentes en una muestra extremadamente pura. El punto de *Krafft* es 26°C para $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$, obtenido de la última referencia. La baja tensión superficial de las soluciones en la cmc ($\sigma_{\text{cmc}} = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ para $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{P}$, 19 mN.m^{-1} para $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$) (21, 23, 29) indica una fuerte interacción entre los grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$ y el agua (21). No obstante, algunos valores de σ_{cmc} obtenidos con ácidos fosfónicos extremadamente puros son algo superiores (30), y es posible que los bajos valores de σ_{cmc} en mediciones anteriores sean debidos a la presencia de impurezas mas hidrófobas (por ejemplo, alcoholes de cadena larga), residuo del proceso de síntesis. La cmc de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ ha sido estudiada con detalle utilizando diversos métodos (30). Por ejemplo, el uso de electrodos selectivos permitió verificar que la concentración de iones H^+ y HC_{12}P^- y moléculas $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ disueltas en estado monomérico (“libres”) en equilibrio con las micelas es prácticamente constante. Las micelas están prácticamente descargadas, con un grado de ionización (α) de aproximadamente 0,022 en la cmc (los valores habituales en micelas iónicas son de 0,3 a 0,5) que desciende rápidamente hasta alcanzar un valor prácticamente independiente de la concentración e igual a aproximadamente $1,3 \cdot 10^{-3}$ en la región de concentraciones en que existe el cristal líquido laminar. Este bajo valor de α para micelas de ácidos alcano fosfónicos también fue encontrado por *Klose* y col. (21). Probablemente debido a la captura de iones HC_{12}P^- por las micelas, se produce un incremento de la ionización total en la cmc. Sin embargo, la constante de la primera ionización del ácido micelizado es menor que la del ácido “libre”, resultando $K_{a1,M} \approx 10^{-6}$, y cuando está formando parte de las laminillas del cristal líquido, desciende a $K_{a1,CL} \approx 1,8 \cdot 10^{-7}$ (El valor para ácido en solución molecular es de $K_{a1} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ (17)) La gran extensión del sistema de uniones mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos polares de la capa de *Stern* en las micelas, y mayor aún en las laminillas de mesofase (21, 23, 30) probablemente explique esta reducción en la facilidad de ionización del ácido, por estabilización de los iones H^+ entre dos átomos de oxígeno ácidos en la interfase polar.

A concentraciones menores que la cmc se ha detectado la posible formación de dímeros u otros agregados pequeños (31).

La interfase aire – solución de soluciones de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ se ha estudiado con una combinación de electrodos selectivos, electrobalanza y tensión superficial (32), mostrando que el ácido forma una monocapa no ideal con un área por molécula adsorbida (A_{molec}) de $0,9953 \pm 0,0001 \text{ nm}^2$ por debajo de la cmc (32, 33), típico de monocapas líquidas expandidas (34-36) y su constancia indica saturación de la interfase (34). Los cálculos estructurales muestran que alrededor del 65 % de la superficie de la solución es agua directamente en contacto con el aire. A diferencia de lo que ocurre en las micelas, los grupos polares de las moléculas adsorbidas están demasiado alejados entre si como para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares. Luego de la micelización se produce una desorción con $A_{\text{molec}} = 6,32 \pm 0,16 \text{ nm}^2$, permaneciendo prácticamente constante al variar la concentración total. Esta reducción de la adsorción se puede deber a ventajas energéticas de la formación de micelas frente a la monocapa, debido a que el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas y el agua en las micelas es casi inexistente, mientras que entre el 10 y el 30% de la longitud de la cadena hidrocarbonada permanece en contacto con el agua en una monocapa adsorbida en la interfase aire-solución (37-46). El cambio de potencial químico por grupo metileno en la adsorción de ácidos alcano fosfónicos en la superficie aire solución es de $\Delta\mu^{\circ}_{\text{CH}_2\text{-ads}} = -54,3 \pm 3,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (33), mientras que para su inclusión en una micela es de $\Delta\mu^{\circ}_{\text{CH}_2\text{-mic}} = -161,3 \pm 1,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (47). Este no es un fenómeno común en sustancias anfifílicas, dado que en muchos sistemas con tensioactivos $|\Delta\mu^{\circ}_{\text{CH}_2\text{-ads}}| > |\Delta\mu^{\circ}_{\text{CH}_2\text{-mic}}|$ (40,48) y es otra de las propiedades atípicas de esta familia de sustancias tensioactivas. A pesar de los fuertes cambios en A_{molec} , no hay un cambio significativo en la velocidad de evaporación. Esto confirma que el grado de recubrimiento de la superficie (excepto que se trate de una monocapa compacta de anfifilos insolubles (49-54), y que el cambio de velocidad de evaporación y de presión de vapor se debe exclusivamente a cambios en la actividad del agua por la presencia de solutos en el interior de la solución. Esto invalida una conocida “deducción” de la ley de *Raoult* que aparece en muchos libros de química general (y aún en textos avanzados de fisicoquímica). Dicha “deducción” establece que en una solución conteniendo una fracción molar de disolvente x_A y una x_B de soluto, este último no volátil, la superficie tiene la misma proporción de moléculas de A y B. Es decir, para una superficie total S de solución, sólo están disponibles para la evaporación las que están en un área $x_A \cdot S$, y consecuentemente la presión de vapor del solvente en la solución (P_A) se verá reducida en la misma proporción con respecto a la del disolvente puro (P°_A), dando la conocida ley de *Raoult*: $P_A = x_A \cdot P^{\circ}_A$. Los resultados que se analizaron arriba muestran la evidente falsedad de este razonamiento, que

puede introducir ideas equivocadas (y muy difíciles de corregir *a posteriori*) en los estudiantes.

LOS n-ALCANO FOSFONATOS MONOSODICOS

Hay muy pocos estudios sobre n-alcano fosfonatos monosódicos (NaHC_nP). Se conoce la estructura cristalina de los de diez y doce átomos de carbono (20). La densidad de los cristales anhidros es de $1109,7 \pm 0,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (NaHC_{10}P) y $1075,9 \pm 0,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (NaHC_{12}P). En ambos casos la celda elemental es triclínica con cuatro moléculas dispuestas en el arreglo de bicapas orgánicas alternadas con bicapas polares, y los parámetros cristalográficos son: $a = 10,8 \pm 0,8 \text{ \AA}$, $b = 6,34 \pm 0,08 \text{ \AA}$, $c = 26,4 \pm 1,2 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,50 \pm 0,08^\circ$, $\beta = 94,0 \pm 1,3^\circ$, $\gamma = 100,03 \pm 1,9^\circ$ (NaHC_{10}P) y $a = 10,69 \pm 0,84 \text{ \AA}$, $b = 6,33 \pm 0,18 \text{ \AA}$, $c = 30,5 \pm 1,1 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,172 \pm 0,004^\circ$, $\beta = 91,436 \pm 0,004^\circ$, $\gamma = 103,3 \pm 4,3^\circ$ (NaHC_{12}P). El valor de τ es de $53,5 \pm 0,1^\circ$, y el de σ de $67,996 \pm 0,005^\circ$. El valor de S es de $27,7 \pm 0,1 \text{ \AA}^2$, y el volumen del grupo polar es de $40,78 \pm 37 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. A diferencia del ácido, puede cristalizar con cuatro moléculas de agua por molécula de anfifilo, lo que corresponde al agua de hidratación del ión Na^+ . Esta agua no es detectable mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) (57) y no afecta a la presión de vapor (55, 56). El diagrama de fases del sistema NaHC_{10}P – agua ha sido publicado, presentando un cristal líquido hexagonal y otro laminar (57). El punto de *Krafft* del NaHC_{10}P es de $29,3 \pm 1,1 \text{ }^\circ\text{C}$. (58) En el mismo trabajo se obtuvo, mediante un tratamiento basado en la interpretación de la micelización como un equilibrio regido por la ley de acción de masas, una gráfica de la concentración de las distintas especies en solución (Na^+ , HC_{10}P , micelas), y del grado de ionización micelar en función de la concentración total, así como las variables termodinámicas de micelización (ΔH°_M , ΔS°_M y ΔG°_M) (58). Estos mismos parámetros de micelización se calcularon mediante el modelo que considera a la micelización como la separación de una pseudomicrofase cargada (47). El punto de *Krafft* del NaHC_{12}P es de 65°C (59).

La cmc de los n-alcano fosfonatos monosódicos crece ligeramente con la temperatura, y han sido hallados valores para los derivados de 8 a 16 átomos de carbono, mostrados en la Tabla I. En vista del valor del punto de *Krafft* para el NaHC_{12}P , es probable que la cmc determinada por los autores rusos (27, 28) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para dicho anfifilo y para el NaHC_{16}P en

realidad reflejen la solubilidad del material en agua, más que la cmc, y hayan sido malinterpretados.

El grado de ionización micelar en la cmc varía entre 0,9 a 20 °C hasta 1,2 a 80°C, en forma aproximadamente lineal (47), estimado de la dependencia de la cmc con el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, siguiendo la formulación de *Molyneux* y col. (60, 61) extendida para sistemas de electrólitos coloidales de cualquier carga. Sin embargo estos valores parecen demasiado grandes, y mediciones mucho más confiables (por no depender de complicados modelos teóricos) realizadas con electrodos selectivos para NaHC_{12}P indican un valor de α de aproximadamente 0,12 en la cmc a 66°C, que crece hasta aproximadamente 0,34 a una concentración total de 0,04 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ y luego desciende hasta aproximadamente 0,08 a 0,3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ (59).

En el proceso de micelización se produce un considerable aumento de hidrólisis, debido a la baja hidrosolubilidad del ácido no disociado producido. Este es solubilizado en las micelas, retirándolo de la solución intermicelar, con lo que se incrementa la reacción de hidrólisis (59). Entre la cmc y una concentración total de 0,036 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$, la relación $R = [\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}]_{\text{mic}}/[\text{HC}_{12}\text{P}^-]_{\text{mic}}$ es constante e igual a $(1,03 \pm 0,40)\cdot 10^{-5}$ (como comparación, es de $2,8\cdot 10^{-4}$ en micelas de palmitato de sodio (62). El símbolo $[\text{X}]_{\text{mic}}$ indica la concentración, en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, de la especie X en las micelas. A concentraciones mayores que 0,036 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ R aumenta linealmente hasta un valor de $8\cdot 10^{-5}$ a 0,14 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$. La constante de reparto del ácido entre las micelas y la solución intermicelar $K_R = [\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}]_{\text{mic}}/[\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}]_{\text{agua}}$ vale $2\cdot 10^3$ en la cmc y sube hasta $2\cdot 10^7$ a la concentración total de 0,14 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$, con un cambio de pendiente en 0,035 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$, que corresponde a un cambio de estructura micelar (de esférica a varillas, incrementando su capacidad solubilizante). El volumen molar parcial del NaHC_{12}P micelizado a 66 °C se ha estimado en $216,6 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Tabla I
Valores de la cmc para diversos n-alcano fosfonatos (mol.dm⁻³)

n _C	T/°C	NaHC _n P	Na ₂ C _n P	Referencia
8	20	0,086	0,147	27
	40	0,093	0,177	27
	60	0,120	0,250	28
	60	0,130	0,231	27
	80	0,153	0,294	27
9	20	-	0,083	27
	40	0,043	0,103	27
	60	0,0565	0,140	28
	60	0,056	0,153	27
	80	0,069	0,143	27
10	20	-	0,053	47
	40	0,0300	0,059	47
	60	0,0291	0,0905	28
	60	0,0368	0,0940	27
	80	0,0368	0,102	27
12	25	-	0,177	64
	60	0,00563	0,0238	28
	60	0,0065	0,0221	27
	66	(5,80 ± 0,10)x10 ⁻³		59
	80	0,0065	0,0221	27
16	60	0,0013	0,0013	27
	60	0,00117	0,00140	28
	80	0,0013	0,0013	27

El cambio de potencial químico por grupo metileno para la formación de micelas es de $\Delta\mu^{\circ}_{\text{CH}_2\text{-mic}} = - (1,020 \pm 0,009)\text{kT}$ (47).

LOS *n*-ALCANO FOSFONATOS DISÓDICOS

Los *n*-alcano fosfonatos disódicos han sido bastante estudiados (comparado con los monosódicos y los ácidos), debido a su mayor solubilidad. En estado sólido, pueden estar como material anhidro o con cuatro moléculas de agua de hidratación ($\text{Na}_2\text{C}_n\text{P}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), formando cristales incoloros y transparentes, que al deshidratarse mantienen la forma externa pero son blancos y opacos (20). El análisis mediante DSC también demuestra la existencia de cuatro moléculas de agua de hidratación, que no se pueden congelar (24). La densidad de los cristales de $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es $1131,2 \pm 0,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, y la del respectivo cristal anhidro, de $1153,6 \pm 0,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que la densidad del $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ es de $1195,5 \pm 0,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La celda elemental de todos ellos es triclinica, conteniendo cuatro moléculas. Para $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ los parámetros cristalográficos son: $a = 9,41 \pm 0,57 \text{ \AA}$, $b = 5,54 \pm 0,22 \text{ \AA}$, $c = 30,0 \pm 1,1 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,124 \pm 0,006^\circ$, $\beta = 93,571 \pm 0,002^\circ$, $\gamma = 93,73 \pm 0,37^\circ$; y para $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$: $a = 9,67 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $b = 5,92 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 30,44 \pm 0,52 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 90^\circ$, $\beta \approx 90^\circ$, $\gamma = 83,2 \pm 2,9^\circ$; y para $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$: $a = 9,12 \pm 0,14 \text{ \AA}$, $b = 7,10 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $c = 26,54 \pm 0,21 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,7674 \pm 0,0005^\circ$, $\beta = 88,508 \pm 0,006^\circ$, $\gamma = 94,91 \pm 0,16^\circ$. El volumen molar del grupo $-\text{PO}_3\text{Na}_2$ (anhidro) en los cristales es de $43,08 \pm 0,37 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras el del tetrahidratado es de $113,49 \pm 0,52 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. El área ocupada por el grupo polar en el plano 001 es de $22,358 \pm 0,033 \text{ \AA}^2$, independiente de la hidratación, por lo que el aumento de volumen en el cristal hidratado debe corresponder a un aumento de separación entre los grupos polares en la bicapa que los contiene. En cambio, el ángulo de inclinación total de la cadena hidrocarbonada con respecto al plano 001 (τ) es ligeramente inferior en el cristal hidratado ($51,1 \pm 2,7^\circ$), que en los cristales anhidros ($53,99 \pm 0,62^\circ$), aunque la diferencia no es significativa desde el punto de vista estadístico (20).

El diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P} - \text{H}_2\text{O}$ ha sido publicado, presentando un cristal líquido hexagonal (57).

La micelización de estas sustancias ha sido extensamente estudiada. La concentración micelar crítica (cmc) para diversos componentes de la familia está dada en la Tabla I. Para $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ el número de agregación (n) es de $20,8 \pm 2,8$ a 21°C y $14,4 \pm 0,1$ a 40°C , con un grado de disociación (α) de $0,22 \pm 0,03$ y $0,032 \pm 0,002$ respectivamente, obtenidos de la interpretación de los datos de difusión de luz estática (63). Para $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ $n = 22,5$ (25°C) (64); $\alpha = 0,223$ (25°C), obtenido del análisis de la estructura micelar (65). La hidratación de las

micelas no es muy grande, de 8,75 y 8,68 moléculas de agua por molécula de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ micelizado, a 21 y 40°C, respectivamente (66). Esta cantidad de agua puede justificarse por la hidratación de los grupos polares y los contraiones micelizados, y consecuentemente no parece que los n-alcano fosfonatos disódicos contengan agua en el interior del núcleo hidrocarbonado micelar, como es sugerido por algunos autores (67-69), apoyando en cambio la opinión de *Stigter* (70), quien, sobre la base de consideraciones termodinámicas, concluyó que no puede existir agua dentro del núcleo hidrocarbonado de las micelas, el cual incluye la totalidad de la cadena alifática y partes suficientemente hidrófobas del grupo polar. Al formarse las micelas se produce una hidrólisis incrementada, generando iones HC_{10}P^- que se reparten entre las micelas y la solución intermicelar con una constante de reparto de $K_R = 8,69 \cdot 10^{-2}$.

Otra información existente sobre la estructura de los n-alcano fosfonatos en solución es el valor del volumen molar parcial de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ y $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$, tanto en forma micelar como en forma de tensioactivo disuelto molecularmente (71). El volumen molar parcial de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ molecularmente disperso es de $195,61 \pm 0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a 21°C y $206,85 \pm 0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a 40°C, y para $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ a 21°C, de $227,01 \pm 0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Para las mismas sustancias en micelas, los respectivos valores son $206,166 \pm 0,022 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $213,256 \pm 0,024 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $240,73 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Este trabajo también informa los coeficientes de expansión térmica para los anfifilos molecularmente disueltos ($0,003024 \pm 0,000092 \text{ K}^{-1}$) y micelizados ($0,001810 \pm 0,000011 \text{ K}^{-1}$). Este último es similar al hallado para otros anfifilos micelados (72) y a los de hidrocarburos líquidos (73), confirmando el carácter líquido del interior micelar, una situación bien conocida actualmente, pero aún en discusión en el momento de publicarse el trabajo comentado. La contribución al volumen molar parcial de un anfifilo micelizado por cada grupo metileno también se obtuvo de esos datos, resultando ser de $17,28 \pm 0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, y para el no micelizado, de $15,7 \pm 0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, en buen acuerdo con los datos existentes en literatura (74, 75). El aporte al volumen molar parcial del grupo $-\text{PO}_3\text{Na}_2$ es de $38,0 \pm 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, para anfifilo no micelizado, y $40,3 \pm 2,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Realizando las correcciones por electrostricción y volumen de los contraiones, el volumen molar parcial del grupo $-\text{PO}_3^{2-}$ no micelizado resulta ser de $43,22 \pm 0,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, dando un radio de $0,235 \pm 0,092 \text{ nm}$. El tamaño del grupo polar no cambia significativamente en el proceso de formación de micelas, confirmando que por lo general no hay modificaciones importantes en

el estado de los grupos cabeza al pasar de la solución intermicelar a formar parte de las micelas.

La solución a concentraciones inferiores a la cmc contiene dímeros y la dimerización comienza a ocurrir en forma notable a concentraciones por encima de $0,00376 \text{ mol.kg}^{-1}$ para $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ (66).

Un estudio con electrodos selectivos mostró que las micelas de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ varían su grado de ionización (α) con la concentración total en forma notable (desde 1,15 en la cmc hasta 1,0 a la concentración de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, siendo el valor máximo posible de 2) (76). Como el método de obtención de α con electrodos selectivos no depende de un modelo ni del ajuste de otros parámetros, esto sugiere que el valor de 0,22 obtenido a partir de la interpretación de datos de difusión de luz debe ser tomado con precaución y probablemente esté equivocado. Las curvas de concentración de las diversas especies presentes (iones Na^+ , $\text{C}_{10}\text{P}^{2-}$ y micelas) en función de la concentración total en soluciones conteniendo micelas son bastante diferentes de las comunes a otros sistemas anfífilos iónicos, mostrando no solo un aumento de Na^+ libre, mucho mayor que en la mayoría de los tensioactivos iónicos, sino un inusual aumento de la concentración de $\text{C}_{10}\text{P}^{2-}$ libre a concentraciones superiores a la cmc, lo que es característico de sistemas en los cuales la estructura micelar (incluyendo tamaño, forma y α) es fuertemente dependiente de la concentración (76). Esto está de acuerdo con una inusual dependencia del número de agregación (n) con el pH del medio, con micelas de $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ que primero disminuyen n al aumentar el pH, y luego aumentan de tamaño (77). Los resultados del estudio de hidrólisis y de viscosidad de soluciones (66) y de dependencia de la tensión superficial con la concentración (67) de n -alcano fosfonatos disódicos sugieren esta misma conclusión. Esto se debe a un cambio de la composición de la capa de Stern de la superficie micelar. Cuando se forman micelas, una parte de los grupos $-\text{PO}_3^{2-}$ se transforman en $-\text{PO}_3\text{H}^-$, disminuyendo la densidad de carga superficial, lo que reduce la repulsión entre los grupos polares, y además posibilita la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos vecinos. Cuando aumenta el pH, (ya sea por agregado de NaOH, o por aumento de la concentración del anfífilo mismo) algunos iones OH^- vencen la repulsión provocada por el alto potencial superficial negativo de las micelas, alcanzan a los grupos $-\text{PO}_3\text{H}^-$ y los reconvierten en $-\text{PO}_3^{2-}$, aumentando la repulsión entre grupos cabeza, lo que reduce el tamaño micelar. Una vez que todos los grupos cabeza están en esta última forma, el subsiguiente agregado de NaOH (o aumento de concentración total de anfífilo) causa una reducción normal

de la repulsión electrostática por disminución de la distancia de *Debye*, haciendo que las micelas crezcan normalmente. El efecto ha sido verificado tanto en lo que se refiere a n como a α y la cmc. Un estudio del efecto del agregado de NaCl y de NaOH a soluciones de micelas de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$ muestra que el agregado de NaCl produce micelas cilíndricas con número de agregación entre $1,4 \cdot 10^5$ y $3,10^5$ (dependiendo de la cantidad agregada de NaCl), mientras que el número de agregación obtenido con agregado de NaOH es de $1,4 \cdot 10^4$, con una dependencia mucho menor de la concentración que en el caso del agregado de NaCl (79). El estudio de la dependencia de la cmc y α con el agregado de los mismos electrólitos mostró que tanto α como la cmc aumentan cuando se agrega NaOH y disminuyen cuando se agrega NaCl a soluciones micelares de $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{P}$, mientras que la adición de ambos electrólitos genera una respuesta compleja que depende de la concentración de cada uno de ellos y la total (80). Esta respuesta está en completo acuerdo con la explicación ofrecida arriba. Este tipo de comportamiento, en el que las propiedades de las micelas dependen de la naturaleza y concentración del coión (ión con el mismo signo de carga que la superficie micelar) es bastante raro y sólo hay unos pocos ejemplos en la literatura, asociados con iones H^+ y OH^- (77, 79 - 81). En el caso de soluciones de $\text{Na}_2\text{C}_n\text{P}$ sin agregado de electrólitos, la hidrólisis incrementada producida al micelizar aumenta el pH (lo que lleva a un aumento de α y reducción de n), mientras que la ionización micelar aumenta la fuerza iónica, produciendo el efecto opuesto. A bajas concentraciones totales predomina el primer fenómeno, y a altas concentraciones, el segundo, generando el extraño comportamiento del sistema. Hasta donde el autor tiene conocimiento, sólo el trabajo de *Tokiwa y Ohki* (81) informa un fenómeno similar en un sistema micelar diferente.

Los parámetros termodinámicos de micelización (ΔH° , ΔS° y ΔG°) se han calculado sobre la base del modelo de micelización regido por la ley de acción de masas (63) y por el de separación de pseudomicrofases cargadas (47).

n-ALCANO FOSFONATOS COMO COMPONENTES DE ANFIFILOS CATANIÓNICOS

Los anfifilos cataniónicos son mezclas de un tensioactivo aniónico y uno catiónico, y son un caso particular de micelas mezcladas. Son de interés en farmacia (82), química analítica (82-85), tratamiento de aguas residuales (86), estudios de cinética química (87)

mojado de textiles y detergencia (88). También son de significativo interés para comprender las interacciones que ocurren en las micelas (89-94). Esas interacciones incluyen las que ocurren entre grupos polares de distinta carga, entre los grupos polares y los contraiones, entre las cadenas hidrocarbonadas y entre la superficie micelar cargada y el medio circundante y su doble capa iónica difusa. La presencia de grupos cabeza con carga de signo opuesto en la capa de *Stern* micelar causa un alto grado de neutralización de cargas y permite la formación de micelas mezcladas de gran tamaño (97). En la región de mezclas equimoleculares, muchas mezclas producen una lenta precipitación de sales insolubles (98).

Los sistemas de tensioactivos mezclados muestran efectos sinérgicos relacionados con las propiedades de sus componentes individuales. El sinergismo aumenta con el grado de diferencia de carga y es máxima en mezclas de anfífilos aniónicos con catiónicos (99).

La comprensión de los mecanismos físicos involucrados en la formación de micelas mezcladas y el modelado de este proceso son consecuentemente áreas de gran interés tanto teórico como práctico (100).

Se han realizado estudios de sistemas catiónicos $H_2C_{12}P$ - hidróxido de dodeciltrimetilamonio (DTAOH) y $Na_2C_{12}P$ – bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) que permiten extraer interesantes conclusiones desde el punto de vista de las interacciones entre grupos polares en micelas mixtas o mezcladas. Las características de estas interacciones se pueden obtener mediante el tratamiento de la cmc de micelas mezcladas derivado de la teoría de soluciones regulares (101-105). Este tratamiento da cuenta de la no idealidad en las interacciones entre moléculas de anfífilos de diferente naturaleza en las micelas, obteniendo un parámetro β , que indica el grado de no idealidad de la mezcla de anfífilos dentro de la micela. Este parámetro es nulo si las interacciones son ideales, positivo si hay repulsión entre los componentes (lo que ocurre por ejemplo en mezclas de tensioactivos con cadenas hidrocarbonadas con otros poseyendo cadenas fluorocarbonadas (106, 107)) y negativo si hay atracción entre los distintos componentes (108). Cuanto mayor es el valor absoluto de β (negativo), mayor sinergismo hay entre los componentes de la mezcla. En principio, β debería ser independiente de la temperatura y de la composición de la mezcla. En la práctica, tiene cierta dependencia con la temperatura (109-111), y con la composición, usándose generalmente un valor promedio (109). Sin embargo, cambios muy grandes de β con la

composición del sistema indican cambios en la naturaleza de las interacciones entre los componentes de las micelas mezcladas. El parámetro β se puede interpretar como (104):

$$\beta = N_A(W_{11} + W_{22} - W_{12}) \quad (1)$$

donde N_A es el número de *Avogadro*, W_{11} y W_{22} son las energías de interacción entre moléculas en micelas monocomponentes y W_{12} la energía de interacción entre una molécula del componente 1 y otra del componente 2 en una micela mixta. El parámetro β refleja dos contribuciones principales a la energía libre de *Gibbs* de la micelización mixta. Hay una contribución a la energía libre asociada con la interacción entre los grupos hidrófobos de los anfifilos 1 y 2, $\beta_{\text{núcleo}}$, y una contribución electrostática β_{electr} , asociada con las interacciones entre los grupos polares cargados de los anfifilos 1 y 2 (111):

$$\beta \approx \beta_{\text{núcleo}} + \beta_{\text{electr}} \quad (2)$$

aunque puede haber interacciones no electrostáticas (estéricas, de enlace de hidrógeno, dipolares) que se suelen incluir en el valor de β_{electr} (113). En mezclas de moléculas tensioactivas en que ambas tienen cadenas hidrocarbonadas, o ambas tienen cadenas fluorocarbonadas, típicamente $\beta_{\text{núcleo}} = 0$ (114), pero es positivo si se trata de una mezcla de un anfifilo hidrocarbonado y uno fluorocarbonado (115-118).

Además del valor de β , el tratamiento de soluciones regulares permite hallar la composición de las micelas y los coeficientes de actividad (γ) de los tensioactivos componentes en las micelas. El estudio del sistema $H_2C_{12}P$ -DTAOH permitió hallar información interesante acerca de la estructura e interacciones en la interfase micela-disolvente, que es posible aprovechar para diseñar micelas con estructura superficial “a medida” para ciertas aplicaciones, como catálisis micelar o química analítica. En primer lugar, el sistema es soluble a cualquier proporción de componentes, incluso cuando el número de cargas positivas y negativas aportadas por los componentes es igual, lo que ya es un comportamiento poco común (119). El sistema fue elegido con cadenas hidrocarbonadas con igual longitud, para que $\beta_{\text{núcleo}} = 0$, y con grupos polares de volumen prácticamente igual, para evitar efectos estéricos. La composición de la mezcla se indica con $Y_{H_2C_{12}P}$, que es la fracción

molar de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ en la mezcla de tensioactivos (excluyendo al agua, es decir $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} + Y_{\text{DTAOH}} = 1$). Entre $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 1$ y 0,5 (correspondiente a $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ puro y a la relación $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}:\text{DTAOH}$ 1:1, respectivamente) el sistema muestra un comportamiento prácticamente igual al de las micelas de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ puro, lo que es debido a la conservación de la estructura de enlaces de hidrógeno entre grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o $-\text{PO}_3\text{H}^-$ en la superficie micelar, como se pudo comprobar mediante el estudio de la solubilización de estireno en las micelas mixtas (120), que indica que para ese intervalo de composiciones, la superficie micelar tiene una constante dieléctrica local de alrededor de 60 en la zona de *Stern*, y una escasa influencia en la constante dieléctrica local fuera de ella, llegando rápidamente a la del agua pura ($\epsilon = 80$). El valor de β es cercano a cero, indicando una interacción casi ideal. Disminuyendo $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}}$, β cae bruscamente a $-1,3\text{kT}$ en $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,4$, indicando una fuerte interacción atractiva entre los grupos polares, y luego sube gradualmente hasta alrededor de $-0,45\text{kT}$. A su vez, la cmc cae bruscamente en un orden de magnitud en $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,4$, y luego sube suavemente hasta el valor de la de DTAOH puro. La composición de las micelas es prácticamente igual a la de la mezcla de anfifilos hasta $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,7$, y aumentando la proporción de DTAOH se hace sistemáticamente más rica que la composición total en ácido que en DTAOH; aunque existe una suerte de “azeótropo micelar” para valores de $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}}$ entre 0,35 y 0,3, con micelas de la misma composición que la mezcla total (119). El estudio de solubilización de estireno mostró que para $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}}$ entre 0,5 y 0,33 hay un efecto muy pequeño sobre el valor de ϵ local en la capa de *Stern*, pero una vez producido un exceso de DTAOH, la constante dieléctrica local en la capa de *Stern* cae a un valor (constante) de aproximadamente 28 por influencia de la cercanía de los grupos cargados $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ y esta influencia se extiende bastante lejos de la superficie micelar, siendo $\epsilon \approx 50$ en la parte extena de dicha capa (120). Estos fenómenos indican que entre $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,5$ y 0,33 la estructura de grupos unidos por enlace de hidrógeno se destruye paulatinamente, y el sistema se comporta entre $Y_{\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,33$ y 0 como una mezcla de un anfifilo iónico (DTAOH) y uno no iónico $\text{C}_{12}\text{P} \cdot 2\text{DTA}$. De acuerdo con esta interpretación, la densidad de carga superficial (y consecuentemente el potencial eléctrico superficial) de las micelas es bastante bajo, llevando a la formación de micelas que en la cmc están prácticamente desprovistas de contraiones en su capa de *Stern*. Estos “condensan” sobre la superficie micelar (en términos de la teoría de polielectrólitos (121)), a concentraciones totales que varían entre 1 y casi 3 órdenes de magnitud mayores que aquélla en que ocurre la agregación de los iones tensioactivos. Esto ocurre aún en las micelas de DTAOH puro, que muestran este fenómeno en forma marcada (31).

La micelización de estas mezclas es principalmente dirigida por los cambios entálpicos, y el exceso de entropía $\Delta S_{ex} = -16,9 \pm 1,2 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ indica que las micelas mezcladas tienen un grado de orden superior al de las micelas de los componentes puros, o, alternativamente, que la movilidad molecular en las micelas mezcladas es inferior a la existente en las micelas monocomponentes (119).

El hecho de que las micelas de $\text{HC}_{12}\text{P}:\text{DTA}$ se comportan casi como micelas no iónicas, con muy escasa ionización, permitió comprobar que las mediciones con electrobalanza de la velocidad de evaporación de sus soluciones pueden usarse para determinar pesos moleculares de solutos, igual que lo que se hace con mediciones de presión de vapor, pero en forma más sensible (122). Un resultado interesante es que la cmc en este sistema en particular, consiste, más que en una unión de monómeros para formar agregados, en un cambio de régimen de agregación, de oligómeros compuestos de 3,6 pares iónicos que crecen lentamente con la concentración total a 7 pares en la cmc, a agregados que crecen rápidamente a 55 o más pares de iones tensioactivos por encima de la cmc.

Aumentando la concentración de este tipo de sistemas, aparecen cristales líquidos. El tipo de cristal líquido predominante es guiado por la composición del sistema: cuando hay exceso de ácido, se forma mesofase laminar, mientras que si el exceso es de DTAOH predomina el hexagonal. A composiciones intermedias hay coexistencia de cristales líquidos laminares, hexagonales y cúbicos, predominando uno u otro según cual componente está en mayor proporción (123). Los cristales líquidos son más ricos en ácido que las soluciones isotrópicas con las cuales están en equilibrio. La inclusión de DTAOH en el sistema conteniendo $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ y agua, primero, baja la temperatura a la cual aparece cristal líquido laminar (que en sistemas conteniendo sólo el ácido con agua, se forman por encima de 30°C), e incrementando la proporción de DTAOH, aparecen mesofases cúbicas y hexagonales, cuyo dominio de existencia aumenta a expensas del cristal líquido laminar cuando crece la proporción de la base, hasta que finalmente sólo hay hexagonal y cúbico. Como en el caso de las micelas, esto refleja la gradual destrucción de la fuerte estructura de enlaces de hidrógeno existente en las interfases agregado-agua del cristal líquido laminar de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ – agua (23). Los cristales de diversas proporciones de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ y DTAOH no han podido ser estudiados, salvo los que tienen menor proporción de DTAOH, porque este anfifilo se descompone en

sistemas concentrados (124), dando una transposición de *Hoffman* a temperatura ambiente (125). Otro problema es que al cristalizar de la solución acuosa, los cristales son inhomogéneos, porque son más ricos en $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$ que la solución madre, y consecuentemente la composición de las capas sucesivas del cristal van variando durante su crecimiento. Pudo determinarse la composición y estructura cristalina del de composición $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P} \cdot 0,5\text{DTA}\text{OH}$, que resultó estable a la desecación. La celda elemental era triclinica, con 18 moléculas. Cada hemicelda contiene tres moléculas de DTAOH y seis de $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P}$. Los parámetros cristalográficos fueron $a = 1,27 \text{ nm}$, $b = 2,02 \text{ nm}$, $c = 2,22 \text{ nm}$, $\alpha = 120,44 \pm 0,73^\circ$, $\beta = 101,9 \pm 1,3^\circ$, $\gamma = 68,2 \pm 6,2^\circ$, $\sigma = 41,8^\circ$, $\tau = 35,3^\circ$. Si bien no se pudo estudiar mediante rayos X el resto de las proporciones, la observación microscópica de los cristales obtenidos secando rápidamente entre porta y cubreobjetos (cuando puede suponerse que la descomposición aún no es importante) mostró constancia en hábito y en los ángulos entre bordes, lo que permite suponer que al menos la estructura general triclinica se mantiene (123). En el mismo trabajo se muestra el diagrama triangular pseudotricomponente del sistema.

En contraste con el comportamiento atípico del sistema cataniónico $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{P} - \text{DTA}\text{OH}$, el formado por las sales, $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P} - \text{DTAB}$ es mucho mas clásico (126). El sistema es soluble en todas las proporciones, detectándose cuatro transiciones diferentes, la primera de ellas relacionada con un cambio del estado de la monocapa de adsorción en la interfase aire-solución, a aproximadamente $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, la segunda, a aproximadamente $0,0065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, relacionada con la formación de pares iónicos. La tercera transición corresponde a la cmc, es decir, a la formación de micelas, analizada con el modelo de soluciones regulares, y la cuarta se refiere a la transformación de micelas esféricas a varillas. La interacción entre las dos sales en las micelas es más débil que en otros sistemas cataniónicos formados por sales, con $\beta = (-1,66 \pm 0,05)\text{kT}$, con una dependencia relativamente baja con la composición del sistema. Este valor es similar al de mezclas de anfifilos iónicos con no iónicos, mientras que para mezclas de anfifilos aniónicos con catiónicos suele ser mayor, a veces mucho mayor (127, 128). Esto puede deberse al tamaño de los grupos polares, que aumenta la distancia entre las cargas opuestas y disminuye su interacción (129, 130). Las micelas son significativamente más ricas en DTAB que la composición total de la mezcla, entre $Y_{\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0$ y $0,6$, mientras que en sistemas más ricos en $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ la composición de las micelas es prácticamente igual a la de la mezcla total. Esto refleja la mayor solubilidad en agua del $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ que del DTAB . El estudio de la termodinámica de micelización muestra que la

interacción entre los grupos polares no es simétrica. La mezcla de unos pocos grupos $-\text{PO}_3^{2-}$ con muchos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ es más ideal que la mezcla de unos pocos grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ con muchos $-\text{PO}_3^{2-}$.

En el mismo trabajo (126) se estudió mediante el modelo de soluciones regulares la composición de la capa adsorbida en la interfase aire-solución, mostrando nuevamente una interacción asimétrica entre los dos grupos polares. La curva de tensión superficial en la cmc (σ_{cmc}) vs. $Y_{\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}}$ muestra un mínimo para $Y_{\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0,66$. El sinergismo superficial de las mezclas es débil y el decremento de tensión superficial es mucho menor que en otros sistemas catiónicos, en los que σ_{cmc} suele ser muy bajo (131-135). La monocapa adsorbida es sistemáticamente mucho más rica en DTAB que en $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$, y entre $Y_{\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}} = 0$ y $0,6$, está compuesta casi por completo por DTAB, reflejando nuevamente la mayor hidrofobicidad de este último anfifilo en la mezcla. El parámetro de interacción β para la interfase aire-solución es extremadamente bajo, entre $-1,87 \cdot 10^{-10} \text{kT}$ y $-8,3 \cdot 10^{-10} \text{kT}$, dependiendo de la composición de la mezcla. Esto indica una interacción extremadamente débil entre ambos componentes en la monocapa adsorbida. El estudio de la hidratación de los grupos polares en las moléculas adsorbidas muestra que mientras el grupo $-\text{PO}_3^{2-}$ retiene en estado adsorbido su hidratación, de unas 6,2 moléculas de agua por grupo polar, el grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ no está hidratado, lo que permite que las cadenas hidrocarbonadas se aproximen lo suficiente como para adquirir cierta cohesión y formar una monocapa relativamente compacta de tipo líquido expandido, mientras que las moléculas de $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{P}$ no pueden hacerlo. De hecho, la inclusión de moléculas de este último componente en la monocapa de DTAB rompe la cohesión de ésta.

No se detectaron vesículas ni cristales líquidos a baja concentración, como suelen aparecer en otros sistemas catiónicos similares.

La solubilidad de los sistemas catiónicos estudiados aún cuando la relación molar debiera dar agregados prácticamente descargados, se debe a factores estéricos. Ambos grupos polares son relativamente voluminosos, lo que causa una reducción en la atracción electrostática por tener menor potencial superficial. Por otro lado, estos grupos polares voluminosos favorecen la formación de una superficie convexa hacia el agua en los agregados, lo que facilita la formación de micelas en lugar de precipitados. Esto hace que las

mezclas con proporciones que habitualmente precipitan en otros sistemas cataniónicos actúen como anfifilos no iónicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Li, Youse Jinshu, **39**(10), 18 (1987)
2. S.R. Balachandian, C. Simkovich, F.F. Arlan, *Int. J. Miner. Process.*, **21**(3-4), 185 (1987)
3. H.Braun, C.H. Chichos, *Abt. Acad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturwiss. Tech.*, **1N**, 505 (1987)
4. J.K. Kuys, N.K. Roberts *Colloids Surf.*, **24**, 1(1987)
5. O. Navrátil, P. Sládek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 287 (1994)
6. F. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag-Hagar, C. Tapia, C. Basualto, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **40**, 25 (1995)
7. U. Dietze, J. Braun, H.J. Peter, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 17 (1987)
8. C.H. Chichos, *Tenside Deterg.*, **21**(2), 1023 (1984)
9. D.N. Ford, A.R.A. Braun, *Patente Canadiense CA 11591*, 63, AI
10. F. Wotzen, *Freiberg Forschungs. A*, **621**, 80 (1980)
11. E.N. Rizkalla, M.T.M. Zaki, *Talanta*, **26**(10), 979 (1979)
12. V. Hurt, M. Benicki, S. Kacani, J. Josefek, *Patente Checoeslovaca CS 120519*
13. M. Duprat, A. Shiri, Y. Derbali, N. Pebere, M. Duprat (eds) *Electrochemical Methods in Corrosion Research (1988) Materials Science Forum*, vol. 8, p. 267
14. G. Effers, *Patente EEUU 232528*
15. J.A. Mikroyannidis, *Phosphorus and Sulphur*, **32**, 113 (1987)
16. H.B. May, H. Nijs, V. Godecharles, *HAPPI*, (1986)
17. A.L.M. Lelong, N. Miguens de la Fuente, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **62**, 71 (1974)
18. P.C. Schulz, A.L.M. Lelong, *Rev. Latinoamer. Quím.*, **7**, 9 (1976)
19. M. Kabachnik, *Doklady Akad. Nauk.*, **3**, 393 (1956)
20. P.C. Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **71**, 271 (1983)
21. G. Klose, A.G. Petrov, F. Volk, H.W. Meyer, G. Förster, W. Rettig, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **88**, 109 (1982)
22. P.C. Schulz, J. Puig, G. Barreiro, L.A. Torres, *Thermochim. Acta*, **231**, 239 (1994)
23. P.C. Schulz, M. Abrameto, J. Puig, J.F.A. Soltero-Martínez, A. González-Alvarez, *Langmuir*, **12**, 3082 (1996)
24. P.C. Schulz, *J. Termal. Analysis*, **51**, 135 (1998)
25. P.C. Schulz, J.E. Puig, *Colloids Surf. A*, **71**, 83 (1993)
26. G.J. Tiddy, M.F. Walsh, en E. Wyn-Jones, J. Gormally, Eds. *Aggregation Processes in Solution*, Elsevier, Oxford, p. 179 (1983)
27. P.A. Demchenko, N.A. Yaroschenko, *Fiz. Khim. Mekh. Liofil'nost Dyspersnykh Sist.*, **4**, 91 (1973)
28. P.A. Demchenko, N.A. Yaroschenko, *Kolloid. Zh.*, **34**, 612 (1972)
29. N.A. Yaroschenko, P.A. Demchenko, N.G. Feschenko, A.F. Irodiónova, *Ukr. Khim. Zh.*, **39**(9), 895 (1973)
30. R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 1089 (1996)
31. P.C. Schulz, M.A. Morini, R.M. Minardi, J. Puig, *Colloid Polym. Sci.*, **273**(10), 959 (1995)
32. P.C. Schulz, R.M. Minardi, M.E. Gschaidner de Ferreira, B. Vuano, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 52 (1998)

33. A.L.M. Lelong, P.C. Schulz, N. Miguens de de la Fuente, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **64**, 391 (1976)
34. E.D. Schukin, A.V. Pertsov, E.A. Améline, *Química Coloidal*, Moscú (1988) MIR
35. P. Heimez "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Nueva York (1997)
36. H. Sakai, J. Umemura, *Chem. Lett.*, **465**, 123 (1996)
37. J.R. Lu, E.A. Simister, E.M. Lee, R.K. Thomas, A.R. Rennie, J. Penfold, *Langmuir*, **8**, 1837 (1992)
38. J.R. Lu JR, E.M. Lee, R.K. Thomas, J. Penfold, S.L. Flitsch, *Langmuir*, **9**, 1352 (1993)
39. J.R. Lu, Z.X. Li, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(3), 403 (1996)
40. J.R. Lu, A. Marrocco, T.J. Su, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 303 (1993)
41. J.H. Clint, *Surfactant Aggregation*, Glasgow (1992) Blackie
42. J.R. Lu, E.A. Simister, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6024 (1993)
43. J. Eastone, J. Dalton, P. Rogeda, D. Sharpe, J. Dong, *Langmuir*, **12**(11), 2706 (1996)
44. J.R. Lu, Z.X. Li, J. Smallwood, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8233 (1995)
45. J.R. Lu, M. Hromadova, R.K. Thomas, *Langmuir*, **9**, 2417 (1993)
46. B. Cabane, R. Duplessi, T. Zemb, *J. Phys. Chem.*, **46**, 2161 (1985)
47. P.C. Schulz, A.L.M. Lelong, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **66**, 11 (1978)
48. M.J. Rosen, en Mittal KL (editor) "Solution Chemistry of Surfactants", New York (1979) Plenum Press, p. 45
49. L.A.N. Ly, R.G. Carbonell, B.J. McCoy, *AIChE. J.*, **25**(6), 1015 (1979)
50. V.K. LaMer (ed) *Retardation of Evaporation by Monolayers*, New York (1962) Academic Press, p.224
51. V.K. LaMer, T.W. Healy, *Science*, **148**, 36 (1965)
52. J.A. Caskey, W.B. Barlage, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 52 (1972)
53. Y. Mihara, *Chem. Eng. News* **Sep 12**, p.20 (1966)
54. B.J. McCoy, *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 948 (1958)
55. K. Luckenheimer, M. Zembala, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**(2), 363 (1997)
56. P.C. Schulz, M.A. Morini, M.E. Gschaider de Ferreira, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 232 (1998)
57. J.F.A. Soltero, J. Puig, P.C. Schulz, *J. Termal. Analysis*, **51**, 105 (1998)
58. P.C. Schulz, A.L.M. Lelong, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **67**, 41 (1979)
59. R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 754 (1997)
60. P. Molyneux, C.T. Rodes, J. Swarbrick, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1043 (1965)
61. P. Molyneux, C.T. Rodes, *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **250**, 886 (1972)
62. G. Stainsby, A.E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 585 (1949)
63. A.J.M. Lelong, P.C. Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **66**, 143 (1978)
64. N. Miguens de la Fuente, A.L.M. Lelong, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **62**, 79 (1974)
65. P.C. Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **64**, 175 (1976)
66. P.C. Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **72**(6), 529 (1984)
67. C. Tanford, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 1811 (1974)
68. I.M. Klotz, *Science*, **128**, 815 (1958)
69. L.R. Fisher, D.G. Oakenfull, *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 25 (1977)
70. D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **78**: 2480 (1974)
71. P.C. Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **69**, 185 (1981)
72. K. Shinoda, Y. Soda, *J. Phys. Chem.*, **7**, 2072 (1963)
73. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland (1970) The Chemical Rubber Co

74. J.M. Corkill, J.F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday. Soc.*, **63**, 768 (1967)
75. M. Tanaka, S. Kaneshina, K. Shin-no, T. Okajina, T. Tomida, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 132 (1974)
76. P.C. Schulz, *Colloids Surf.*, **34**, 69 (1988/89)
77. N. Miguens de de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1973)
78. P.C. Schulz, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1977)
79. P.C. Schulz, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 288 (1995)
80. P.C. Schulz, *Afinidad*, **423**, 433 (1989)
81. F. Tokiwa, K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3437 (1978)
82. Y. Zheng, L. Longdi, S. Sun, *Huaxue Tangbao*, **18**, 16 (1983)
83. B.J. Birch, R.N. Cockroft, *Ion-Selective Electrode Rev.*, **3**, 1 (1981)
84. W. Lin, M. Tang, J.J. Stranahan, S.N. Deming, *Anal. Chem.*, **55**, 1872 (1983)
85. R.V. Scowen, J. Leja, *Canada J. Chem.*, **45**, 2821 (1967)
86. Patente URSS 1.028.605 (*Chem. Abstr.* 100 12144w) (1983)
87. E. Dutkiewicz, A. Jakubowska, W. Knoche, *Z. Phys. Chem.*, **171**, 255 (1991)
88. M.J. Schwuger, *Kolloid Z.*, **242**, 129 (1971)
89. N. Filipovic-Vincekovic, D. Skertic, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 954 (1988)
90. J. Rodakiewicz-Novak, *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 586 (1982)
91. J.M. Corkill, J.F. Goodman, S.P. Harrold, J.R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 247 (1967)
92. G.I. Mukhayer, S.S. Davies, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 224 (1975)
93. B.W. Barry, G.M.T. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 314 (1975)
94. N. Filipovic-Vincekovic, *J. Radioanalyst Nucl. Chem.*, **99**, 89 (1986)
95. D. Goraleczyk, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 68 (1980)
96. B.W. Barry, G.M.T. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 110 (1978)
97. A. Malliaris, W. Biniana-Limbele, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 114 (1986)
98. H.W. Hoyer, A. Marmo, A.H. Zollner, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1804 (1961)
99. A. Mehereteab, F.J. Loprest, *J. Colloid Interface Sci.*, **125**(2), 602 (1988)
100. J.F. Rathman, J.F. Scamehorn, *Langmuir*, **2**, 354 (1986)
101. H. Lange, K.H. Beck, *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **252**, 424 (1973)
102. N. Funasaki, S. Hada, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2471 (1979)
103. P.M. Holland, D.N. Rubigh, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1984 (1983)
104. D.N. Rubigh, en K.L. Mittal (Ed) *Solution Chemistry of Surfactants*, vol. I, New York (1979) Plenum, p. 337
105. P.M. Holland en M.J. Rosen (Ed) "Relation Between Structure and Performance of Surfactants", ACS Symp Series, , Wasington DC (1984) American Chemical Society vol. 253, p. 141
106. P. Mukerjee, A. Yang, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1388 (1976)
107. H. Hoffmann, G. Pössnecker, *Langmuir*, **10**, 381 (1994)
108. M.J. Rosen, T. Gao, Y. Nakatsuji, A. Matsuyama, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **88**, 1 (1994)
109. R. Crisanton, R. de Lisi, S. Miloto, *J. Solution Chem.*, **23**, 693 (1994)
110. M.J. Hey, J.W. MacTaggart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **81**, 207 (1985)
111. M.J. Rosen, F. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 443 (1983)
112. C. Sarmoria, S. Puvvatha, D. Blanschtein D, *Langmuir*, **8**, 2690 (1992)
113. SE Moya, PC Schulz, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 735 (1999)
114. J.F. Scamehorn en J.F. Scamehorn (Ed.) *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 311, Washington (1986) American Chemical Society, p. 86

115. P. Mukerjee, T. Handa, J. Phys. Chem., **85**, 2298 (1981)
116. T. Handa, P. Mukerjee, J. Phys. Chem., **85**, 3916 (1981)
117. R.M. Clapperton, R.H. Ottewill, B.T. Ingram, Langmuir, **10**, 51 (1994)
118. S.J. Burkitt, B.T. Ingram, R.H. Ottewill, Progr. Colloid Polym. Sci., **76**, 247 (1988)
119. R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano, Colloid Polym. Sci., **274**, 669 (1996)
120. P.C. Schulz, R.M. Minardi, B. Vuano, Colloid Polym. Sci., **276**, 278 (1998)
121. C. Treiner, M. Formón, M.H. Mannerbach, Langmuir, **5**, 283 (1989)
122. P.C. Schulz, R.M. Minardi, M.E. Gschaidler de Ferreira, B. Vuano, Colloid Polym. Sci., **276**, 92 (1998)
123. R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano, Colloid Polym. Sci., **276**, 589 (1998)
124. M.A. Morini, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Argentina, 1998
125. R.M. Giménez A., M.A. Morini, P.C. Schulz, R. Manriquez, B. Palacios, J.F.A. Soltero Martínez, M. Del-Lamary, J. Puig "Inusual eliminación de Hoffman en condiciones suaves en un surfactante polimerizable", XXII Congreso Argentino de Química, La Plata, Argentina 25/9/98.
126. P.C. Schulz, R.M. Minardi, B. Vuano, Colloid Polym. Sci., **277**, 837 (1999)
127. L. Liu, M.J. Rosen, J. Colloid Interface Sci., **179**, 454 (1996)
128. M. Swanson – Vethamuthu, M. Almgren, P. Hansson, J. Zheo, Langmuir, **12**, 2186 (1996)
129. P.C. Schulz, Colloid Polym. Sci., **269**, 612 (1991)
130. P.C. Schulz, J. Colloid Interface Sci., **152**, 333 (1991)
131. E.H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen, D. Giles, J. Colloid Interface Sci., **81**, 150 (1981)
132. M. Chorro, N. Kamenka, J. Chim. Phys., **88**, 515 (1991)
133. L.H. Zhang, G.X. Zhao, J. Colloid Interface Sci., **127**, 533 (1989)
134. Z.J. Yu, G.X. Zhao, J. Colloid Interface Sci., **130**, 414 (1989)
135. X.G. Li, F.M. Liu, Colloids Surf., **96**, 113 (1995)