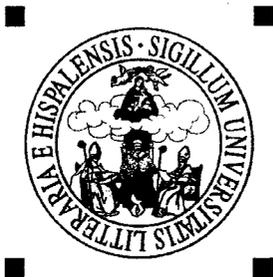


1253127

X
734



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

**ESTUDIO DE REACCIONES DE DESHIDROCLORACION
DE PESTICIDAS CON HIDROXIDO SODICO
EN SISTEMAS MICELARES**



Tesis Doctoral presentada por

María Muñoz Pérez

Sevilla, Octubre 1999

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
NEGOCIADO DE TESIS

Queda registrado este Título de Doctor al
folio 126 número 168 del libro
correspondiente. **06 OCT, 1999**

Sevilla,

El Jefe del Negociado.

Pedro Koff U

**Tesis Doctoral
en Ciencias Químicas
(Química Física)**

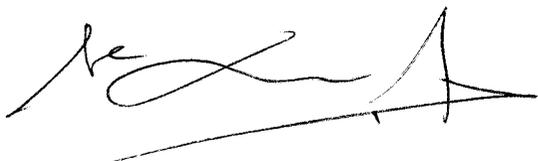
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'María Muñoz Pérez'. The signature is stylized with large, sweeping loops and a prominent flourish at the end.

Fdo. María Muñoz Pérez

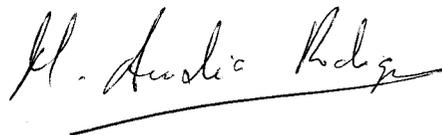
M^a LUISA MOYÁ MORÁN Y AMALIA RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.



Fdo. M^a Luisa Moyá Morán
Profesora Titular del
Departamento de Química Física
de la Universidad de Sevilla



Fdo. Amalia Rodríguez Rodríguez
Profesora Titular del
Departamento de Química Física
de la Universidad de Sevilla

JOSÉ HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

que la Tesis Doctoral titulada: *Estudio de reacciones de deshidrocloración de pesticidas con hidróxido sódico en sistemas micelares*, presentada por Dña. María Muñoz Pérez para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, se ha realizado en los laboratorios de éste Departamento, bajo la diección de las profesoras Dña. M^a Luisa Moyá Morán y Dña. Amalia Rodríguez Rodríguez.

Sevilla, Octubre de 1999.

A circular stamp containing a handwritten signature in black ink. The signature appears to be 'Hidalgo' with a stylized flourish at the end. The stamp is slightly faded and has a textured, grainy appearance.

Fdo.: José Hidalgo Toledo.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A las profesoras Dña María Luisa Moyá Morán y Dña Amalia Rodríguez Rodríguez por su dirección y constante apoyo en la realización de esta tarea investigadora, así como por su *confianza e infinita paciencia* durante todo este tiempo.

A la profesora Dña M^a del Mar Graciani Constante por su estímulo, y disposición a ayudarme en todo momento.

A D. Gaspar Fernandez por haber inventado un *maravilloso mezclador*, gracias al cual he podido realizar este trabajo de investigación.

Al profesor Emilio Roldán y al Dr Juan Manuel Mozo por su inestimable ayuda en la puesta a punto de los espectrofotómetros.

Al profesor Francisco Ortega Gómez y a María Vazquez por su inestimable colaboración en la realización de estudios estructurales.

A Doña M^a Angeles Guinda, Don Manuel Alaiz y en general a todo el personal del Instituto de la Grasa de Sevilla por su amabilidad al poner a mi disposición sus instalaciones y aparatos.

A Francis por haberse quedado con mi hijo durante todo el tiempo que yo le he dedicado a esta Tesis.

Y en general a todos los miembros de este Departamento por haberme acogido y ayudado en todo momento.

**A mis padres, a Alberto
y a mi hijo.**

1.-INTRODUCCIÓN

La ciencia de los coloides, en su sentido más amplio, abarca el estudio de la materia no cristalina dotada de una organización intermedia entre la que puede presentar un conjunto de moléculas independientes y de la materia viva. Hay quienes han propuesto definir los sistemas coloidales como un estado de la materia en el que predomina la química y la física de superficies, y para los que se estudia tanto la organización que presentan algunos coloides (jabones y detergentes), como otros fenómenos característicos (dispersión de la luz, propiedades mecánicas, textura,...) que tienen especial interés en relación con su uso tecnológico y en la

vida diaria.

En 1912, McBain [1] consideró como requisito para la formación de sistemas coloidales en medios acuosos a partir de tensioactivos, que el grupo polar de cada molécula quedara expuesto hacia la disolución acuosa, mientras que las porciones hidrófobas de las mismas evitasen el contacto con la disolución, reuniéndose en el interior de los agregados coloidales o micelas. McBain, que en un principio postuló la existencia de un solo tipo de agregado coloidal en las disoluciones acuosas de un tensioactivo dado, pronto tuvo que admitir que los datos obtenidos en estudios de sedimentación y electroforesis no podían explicarse más que considerando la existencia de diferentes tipos de agregados micelares que diferían en tamaño, forma y composición. En particular propuso dos tipos de agregados, los llamados micelas casi neutras o laminares y micelas iónicas esféricas.

Lawrence [2] fue quién indicó que, en el seno de una fase orgánica, los agregados micelares propuestos por McBain deben aparecer invertidos, esto es, con las cadenas de las moléculas de los electrolitos coloidales en contacto con dicha fase orgánica. A este respecto se obtuvo, posteriormente en el laboratorio de Stanford, la confirmación de la existencia de este tipo de micelas invertidas en una disolución de laurato de trietanolamina en benceno seco.

Según Hartley [3], el radio de las micelas es aproximadamente igual a la longitud de las cadenas hidrofóbicas, y el número de unidades de tensioactivo que forman estas micelas, y que se llama número de agregación, oscila entre 50 y 100. Este alto número de unidades asociadas condiciona que el proceso de micelización tenga lugar en un estrecho margen de concentraciones. Aquella concentración de tensioactivo por encima de la cual se forman los agregados micelares se llama concentración micelar crítica, cmc. En cuanto al entorno micelar, Hartley propuso

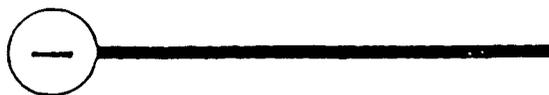
que las micelas estaban rodeadas por contraiones en su superficie, lo cual reduce la movilidad de estos agregados. El interior micelar, formado por las cadenas, posee características hidrofóbicas, lo cual confiere a las micelas la posibilidad de solubilizar en su interior moléculas orgánicas.

Los tensioactivos, o electrolitos coloidales como los denominó McBain, son moléculas constituidas generalmente por una cadena alquílica, lineal o ramificada, no polar y una cabeza iónica o polar.

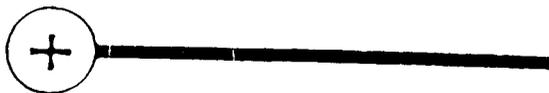
A las moléculas que contienen una parte lipófila y otra hidrófila se las denomina anfipáticas o anfifílicas. Esta doble naturaleza es la responsable de los fenómenos de actividad superficial y agregación molecular que presentan los tensioactivos.

Los tensioactivos suelen clasificarse atendiendo a la naturaleza o carácter del grupo hidrófilo. Podemos distinguir cuatro grandes grupos:

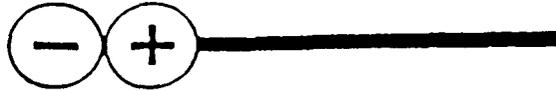
-Tensioactivos aniónicos: compuestos que poseen una cabeza polar cargada negativamente y cuyo contraion tiene carga positiva.



-Tensioactivos catiónicos: compuestos que poseen una cabeza polar cargada positivamente y cuyo contraion es negativo.



-Tensioactivos zwitteriónicos: son compuestos que, si bien tienen una carga formal neutra, contienen grupos polares cargados de ambos signos, positivos y negativos. En algunos casos, y según las condiciones del medio, pueden convertirse en tensioactivos iónicos.



-Tensioactivos no iónicos: son compuestos que poseen una cabeza polar no cargada.



Los grupos lipófilos suelen ser cadenas alquílicas más o menos largas, de hidrocarburos, aunque también pueden estar compuestos por cadenas fluoradas y de siliconas. Los grupos lipófilos más comunes son:

- Grupos alquílicos de cadena larga lineal
- Grupos alquílicos de cadena larga ramificada
- Grupos alquilbenceno de cadena alquílica larga
- Polímeros de óxido de propileno de alto peso molecular
- Cadenas fluocarbonadas largas
- Grupos polisiliconados
- Otros

Actualmente los tensioactivos tienen una gran importancia dado que son una parte integrante de numerosos productos de consumo (farmacéuticos, alimenticios, cosméticos...etc). Se encuentran entre las sustancias más versátiles al alcance de un químico, siendo utilizados en muy diversas áreas, desde la Cinética Química hasta su aplicación en Bioquímica como modelos de comportamiento de las membranas biológicas. Este último aspecto ha sido uno de los factores que explican el creciente interés que en los últimos años se ha manifestado por el estudio de los medios coloidales en muy diversas formas:

micelas, microemulsiones, vesículas, monocapas, bicapas, etc. También presentan interesantes aplicaciones desde el punto de vista industrial [4]. Una parte de la producción industrial de tensioactivos se encuentra orientada hacia el mercado de detergentes y jabones de uso industrial o doméstico, mientras que otra parte está dedicada a otros sectores como cosmética, agroquímica, pinturas, lubricantes, espumas, emulsionantes, etc. Las materias primas para la síntesis industrial de este tipo de moléculas se obtiene fundamentalmente a partir de grasas, aceites, lignina y derivados del carbón y petróleo.

A continuación se considerarán aquellos medios polidispersos que se utilizan, con más frecuencia, como medios de reacción.

1.1-DISOLUCIONES MICELARES ACUOSAS.

Las disoluciones micelares, así como otro tipo de asociaciones de tensioactivos, por ejemplo microemulsiones y vesículas, se pueden englobar dentro de los sistemas coloidales. Estos medios microheterogéneos constituyen los modelos de biomembranas más asequibles para realizar un trabajo de investigación. Aunque macroscópicamente los sistemas son homogéneos, a nivel microscópico se comportan como heterogéneos. En el caso de los sistemas micelares, están constituidos por dos fases diferentes: una región hidrocarbonada hidrofóbica y una región acuosa altamente polar [5][6][7].

Un parámetro importante, que caracteriza las disoluciones micelares es su concentración micelar crítica, cmc. Los diferentes tipos de tensioactivos existen como monómeros a concentraciones inferiores a la cmc. En ese intervalo de concentraciones su comportamiento es similar al de los electrolitos fuertes, en el caso de los tensioactivos iónicos, y al de las moléculas orgánicas cuando los

tensioactivos son no iónicos. Cuando la concentración de tensioactivo supera la cmc, se produce la aparición y desarrollo de agregados micelares. Los monómeros tienden a agregarse de forma que las cadenas hidrofóbicas se alejan lo más posible del agua, mientras que los grupos de cabeza hidrofílicos se colocan en la superficie de la micela donde interactúan con el disolvente y con los contraiones (en el caso de los tensioactivos iónicos). Experimentalmente se observa una variación brusca en diferentes propiedades físico-químicas de la disolución cuando se alcanza la cmc, como ocurre en la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la densidad, la viscosidad, el índice de refracción, etc. Esto permite obtener experimentalmente la cmc a partir de la representación gráfica de la propiedad en cuestión frente a la concentración de tensioactivo, o del logaritmo de la misma.

En un medio no polar, la estructura de las micelas es similar pero a la inversa. En éste caso los grupos hidrofílicos se comprimen en el interior de la micela y están rodeados por otra región que contiene las cadenas hidrofóbicas en contacto con el disolvente no polar [8].

El tipo de agregados que se formarán con mayor probabilidad en un sistema que contenga un tensioactivo dado, se puede predecir mediante una teoría desarrollada por Israelachvili, Mitchell y Nidman [9]. Esta teoría se basa en la utilización de una serie de parámetros geométricos característicos de los agregados del tensioactivo. Si, como ya se ha dicho anteriormente, la molécula de tensioactivo está constituida por una parte polar o iónica y una cadena hidrocarbonada, el tipo de empaquetamiento, dependerá del volumen ocupado por el grupo hidrofóbico, V , de la longitud de la cadena alquílica, l_c , y del área que ocupa en la superficie de la micela el grupo hidrófilo A_o . (Fig 1.1) [10][11]. Las fuerzas de repulsión entre

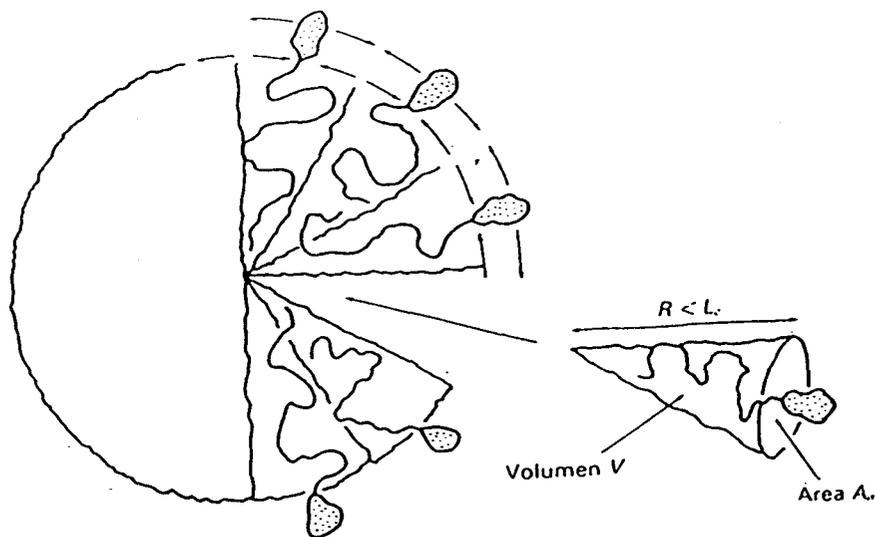


Fig. 1.1.

las cabezas polares y las fuerzas atractivas hidrofóbicas interfaciales determinan el area que ocupa cada uno de los grupos polares. El volumen que delimita la cadena hidrocarbonada y su longitud condicionan el grado de empaquetamiento que existe dentro del mismo agregado. Atendiendo a estos conceptos, Tandford [5] dedujo las siguientes ecuaciones para el cálculo matemático de los parámetros geométricos

$$L_c < L_c \text{ máx} = (1.5 + 1.265 n_c) \quad (1.1.1)$$

$$V = (27.4 + 26.9 n_c) \quad (1.1.2)$$

donde n_c es el número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica de la molécula de tensioactivo; L_c la longitud, en angstroms, de la cadena alquílica y V el volumen en angstroms cúbicos de la cola hidrofóbica.

La ecuación (1.1.1) permite determinar la longitud máxima de la cadena hidrocarbonada, que indica hasta que punto dicha cadena puede extenderse. Sin embargo, esta longitud no puede considerarse como la real. Se acepta que la extensión media es alrededor del 80% de la longitud total de la cadena

hidrocarbonada.

El valor del area que ocupa el grupo polar, A_0 , puede calcularse mediante las siguientes expresiones dependiendo del tipo de agregado micelar considerado:

$$\text{Esfera} \quad A_0 = 3V / L_c$$

$$\text{Cilindro} \quad A_0 = 2V / L_c$$

$$\text{Disco} \quad A_0 = V/L_c$$

Una vez conocidos estos parámetros es posible predecir la forma de los agregados micelares a partir del denominado *factor o parámetro de empaquetamiento*, cuyo valor viene determinado por el cociente entre el volumen y el producto de la longitud por el area (V/A_0L_c)

$$\text{Micelas esféricas} \quad V/A_0L_c < 1/3$$

$$\text{Micelas cilíndricas} \quad 1/3 < V/A_0L_c < 1/2$$

$$\text{Bicapas} \quad 1/2 < V/A_0L_c < 1$$

$$\text{Estructuras inversas} \quad V/A_0L_c > 1$$

Se observa que, para un grupo hidrofílico dado, a mayor valor del cociente entre el volumen que delimita la cadena hidrocarbonada y la longitud de ésta, se ven principalmente favorecidas las estructuras laminares y cuanto menor es este cociente, más favorecidas están las estructuras esféricas. Si el número de átomos de carbono es muy elevado, este cociente es aproximadamente igual a 21Å^2 , que es el area mínima que puede tener una cadena alquílica.

Para micelas esféricas, si V es el volumen ocupado por cada una de las moléculas de tensioactivo dentro del agregado, el volumen de toda la esfera será:

$$N \cdot V = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3 \quad (1.1.3)$$

donde N corresponde al número de agregación micelar y R es el radio de la micela.

La ecuación (1.1.3) puede expresarse también de la forma

$$N = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3/V \quad (1.1.4)$$

El radio de la micela siempre es menor que la longitud de la cadena hidrocarbonada y su valor viene dado por:

$$R = 3V/A_0 < L \quad (1.1.5)$$

A partir de las ecuaciones (1.1.4) y (1.1.5) es posible obtener otra ecuación que relaciona el número de agregación con el area del grupo polar:

$$NA_0 = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (1.1.6)$$

El proceso de micelización en un medio polar depende del balance entre las fuerzas hidrofóbicas, que tienden a agregar los monómeros con sus colas lipófilas lo más alejadas posible de la fase acuosa, y las fuerzas de repulsión entre los grupos polares del tensioactivo. En el caso de tensioactivos iónicos éstas fuerzas de repulsión están neutralizadas, en cierto grado, por los contraiones presentes en la superficie micelar. Es frecuente definir el grado de neutralización, β , como la relación entre el número de contraiones presentes en la superficie micelar y el número de contraiones totales (éste último es igual al número de agregación). También suele utilizarse el grado de disociación, α , que es igual a $1-\beta$. Se encuentra que para la formación de micelas es necesario una longitud mínima de la cadena del grupo hidrofóbico (entre 8 y 10 grupos $-\text{CH}_2$), una polaridad mínima del grupo de cabeza y una concentración de tensioactivo superior a la cmc. Además es necesario tener en cuenta el número de agregación, N . En lo que sigue se considerarán con más detalle los diversos factores que pueden influir en el número de agregación y en la concentración micelar crítica.

-Número de agregación.

En general, se puede considerar que el número de agregación de los tensioactivos, N , oscila entre 50 y 100 monómeros por micela, en el caso de tensioactivos iónicos, y puede ser mucho mayor en el caso de los no iónicos. El número de agregación puede variar significativamente dependiendo de factores internos, como la estructura del grupo hidrofóbico y la naturaleza del grupo polar, y de factores externos, como la temperatura, la presión, el pH, o la adición de electrolitos. Algunos números de agregación típicos se recogen en la Tabla 1.1.1 [12].

Teniendo en cuenta la gran cantidad de factores que afectan al valor del número de agregación se han establecido las siguientes generalizaciones:

-El aumento de la longitud de la cadena hidrofóbica para una serie de tensioactivos homólogos produce un aumento del valor del número de agregación.

-La disminución del carácter hidrofílico del grupo polar, produce un aumento del valor del número de agregación. Esta disminución puede originarse, por ejemplo, con la disminución de la cadena de polioxietileno en un tensioactivo no iónico o por la presencia de altas concentraciones de electrolitos, en el caso de un tensioactivo iónico.

-Los cambios en la temperatura afectan de modo diferente a los tensioactivos iónicos y no iónicos. En general, cuando aumenta sustancialmente la temperatura se produce una pequeña disminución en el valor del número de agregación para tensioactivos iónicos y un gran incremento del mismo para la mayoría de los tensioactivos no iónicos.

-La adición de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos muy poco solubles en agua produce un aumento del número de agregación. Un ejemplo es

la adición de alcoholes lineales como el hexanol. No obstante, en este caso dicho efecto se debe a la solubilización del compuesto orgánico en el agregado micelar. De hecho suele hablarse de dos números de agregación, el número de agregación del compuesto orgánico (en este caso también llamado cotensioactivo) y el número de agregación del tensioactivo.

-La adición de moléculas orgánicas parcial o totalmente miscibles en agua, como el etanol, generalmente reduce el valor del número de agregación.

-Concentración micelar crítica, cmc.

La IUPAC (Unión internacional de Química Pura y Aplicada) define la cmc como el pequeño margen de concentraciones por debajo del cual virtualmente no existen micelas, y, por encima del cual, todo tensioactivo adicional pasa a formar agregados micelares. Si se considera que las micelas no presentan, en general, actividad superficial, la cmc se ha definido también como la concentración de tensioactivo donde termina la Química superficial y empieza la Química coloidal. La cmc es un valor característico de cada tensioactivo, y es un parámetro importante al seleccionar un determinado producto para una aplicación específica.

Mukerjee [13] y van Os [14] han realizado recopilaciones muy completas de valores de la cmc para todo tipo de tensioactivos. La tabla 1.1.2 recoge algunos ejemplos. Existen gran cantidad de factores que afectan al valor de la cmc, como son la estructura del tensioactivo, la presencia en la disolución de electrolitos y sustancias orgánicas, la temperatura, etc. En éste apartado comentaremos algunos de ellos. En general, los tensioactivos iónicos presentan un valor de la cmc mayor que los no iónicos.

Tabla 1.1.1.- Números de agregación de diferentes tensioactivos, a distintas temperaturas.

Tensioactivo	Temperatura/°C	Número de agregación
$C_{10}H_{21}SO_3^-Na^+$	30	40
$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	40	54
$(C_{12}H_{25}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	60	107
$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	23	71
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$	23	50
$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	60	80
$C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_6H$	30	41
$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_6H$	35	260
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	15	140
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	25	400
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	35	1400

Tabla 1.1.2.- Parámetros micelares de diversos tipos de tensioactivos en disolución acuosa a temperatura ambiente.

Tensioactivo	cmc	Nº agregación	Nombre
Aniónico			
SD	1.5×10^{-2}	56	Laurato sódico
SDeS	3.3×10^{-2}	50	Decisulfato sódico
SDS	8.0×10^{-3}	62	Laurilsulfato Sódico
Catiónico			
DTAC	2.1×10^{-2}	56	Cloruro de Dodeciltrimetilamonio
CTAC	1.4×10^{-2}	10	Cloruro de Cetiltrimetilamonio
CTAB	8.3×10^{-3}	90	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
DyPC	1.1×10^{-2}	86	Cloruro de Dodecilpiridinio
TTAB	3.5×10^{-3}	90	Bromuro de Tetradecilamonio
Zwitteriónico			
DB	2.0×10^{-3}	40	Dodecil-N,N'-dimetilbetaína
Neutro			
Triton X-100	2.6×10^{-4}	143	Polioxitilen(E9-10)t-octilfenol
Brij ₃₅	6.0×10^{-5}	40	Polioxi-etilen(E-23)lauril eter

a) Influencia de la cadena hidrocarbonada del tensioactivo.

La longitud de la cadena hidrocarbonada de un tensioactivo es uno de los factores que más influye sobre el valor de la cmc. La cmc para una serie homóloga de tensioactivos decrece logaritmicamente al aumentar el número de átomos de

carbono de la cadena hidrocarbonada. Así, para una cadena lineal de 16 o menos átomos de carbono unidos a un grupo de cabeza sencillo, el valor de la cmc se reduce a la mitad cuando la longitud de la cadena aumenta a 17. En el caso de los tensioactivos no iónicos éste efecto es mucho mayor ya que la adición de dos átomos de carbono a la cadena hidrocarbonada reduce unas 10 veces el valor inicial de la cmc. Esto es debido a que al aumentar el carácter hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada se necesita una menor concentración de tensioactivo para que se formen las micelas, dado que las fuerzas hidrofóbicas son más favorables.

Klevens [15] obtuvo una relación empírica entre la longitud de la cadena hidrocarbonada y la cmc para una serie homóloga de tensioactivos iónicos y no iónicos:

$$\log(\text{cmc})=A-Bn_c \quad (1.1.7)$$

en la cual A y B son constantes específicas para una serie homóloga dada, bajo las mismas condiciones y n_c es el número de átomos de carbono de la cadena.

Las modificaciones en la cadena hidrocarbonada como consecuencia de la adición de grupos polares, dobles enlaces o ramificaciones, produce un aumento del valor de la cmc. En el caso de tensioactivos con estructuras más complejas existen una serie de generalizaciones establecidas acerca de cómo afectan dichas estructuras al valor de la cmc.

b) Influencia del grupo de la cabeza polar del tensioactivo.

El valor de la cmc de una serie de tensioactivos con la misma cadena hidrocarbonada no se modifica considerablemente al variar la naturaleza del grupo de la cabeza polar. Un ejemplo de ello es que el valor de la cmc para un tensioactivo de cadena lineal de 12 átomos de carbono y un grupo polar iónico viene a ser aproximadamente de 10mM($-\text{CO}_2\text{K}$ 12.5 mM, $-\text{SO}_3\text{K}$ 9.0mM, $-\text{SO}_3\text{Na}$

8.1 mM, $-N(CH_3)_3Br$ 16 mM), mientras que para un tensioactivo no iónico, con el mismo número de átomos de carbono, el valor de la cmc es aproximadamente 0.1 mM, independientemente del grupo de la cabeza polar.

c) Influencia del contraión.

En el caso de tensioactivos iónicos se observa que la cmc disminuye a medida que aumenta la carga del contraión. Por otra parte, para contraiones con la misma carga, la cmc disminuye cuando aumenta la polarizabilidad del contraión [15]. Así, para tensioactivos aniónicos la cmc disminuye siguiendo la secuencia $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > N(CH_3)_4^+ > N(C_2H_5)_4^+ > Ca^{2+} - Mg^{2+}$. Cuando el contraión es el catión de una amina primaria, la cmc decrece al aumentar la longitud de la cadena de la amina. En el caso de los tensioactivos catiónicos el valor de la cmc decrece según la secuencia $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Estas secuencias van en sentido opuesto a la energía de interacción entre los contraiones anteriormente considerados y las cabezas polares cargadas del tensioactivo correspondiente.

d) Adición de electrolitos.

La cmc de los tensioactivos iónicos disminuye cuando se añaden electrolitos de fondo a la disolución micelar. Ello se debe a la disminución de la repulsión electrostática entre las cabezas polares del tensioactivo. En los tensioactivos no iónicos el efecto es mucho menor, y se produce como consecuencia de la competencia entre la cabeza polar del tensioactivo y los iones de la sal para asociarse con el agua, además éste efecto sólo tiene lugar a elevadas concentraciones de sal.

e) Adición de sustancias orgánicas.

La adición de pequeñas cantidades de sustancias orgánicas puede producir cambios apreciables en el valor de la cmc de un tensioactivo en disolución acuosa.

Para la comprensión de éstos cambios es conveniente dividir las sustancias orgánicas atendiendo a su influencia sobre la cmc. Un primer grupo está formado por compuestos polares con una cadena hidrocarbonada media o larga. La presencia de estas especies provoca una disminución en el valor de la cmc, dado que facilitan el proceso de micelización (en los tensioactivos iónicos probablemente, debido a que decrece la repulsión entre las cabezas polares). Un segundo grupo constituido por compuestos que alteran las características de la fase acuosa. Con ello modifican las interacciones del agua con los monómeros del tensioactivo y con los agregados micelares y esto se traduce en un aumento del valor de la cmc.

f) Efecto de la temperatura.

El aumento de la temperatura provoca dos efectos que influyen de forma contrapuesta en la cmc. Por una parte, se origina una disminución en la hidratación de los grupos hidrofílicos de las cabezas polares, lo que favorece el proceso de micelización. Por otro lado, se destruye la estructura del agua en las inmediaciones de las cadenas hidrofóbicas, lo que hace menos favorable el proceso de agregación. El que un efecto u otro prevalezca es lo que determina si se produce un aumento o un descenso del valor de la cmc a una temperatura dada. Así, la cmc alcanza su mínimo valor en torno a los 25° C, en el caso de los tensioactivos iónicos [16] y en torno a 50°C en el caso de los tensioactivos no iónicos [17].

Para los tensioactivos iónicos existe una determinada temperatura por debajo de la cual no se forman agregados micelares, dado que las moléculas de tensioactivo no se disuelven bien en el medio acuoso. A esta temperatura se la denomina *temperatura de Kraftt*. Al superar esta temperatura crítica se produce un aumento brusco de la solubilidad de los tensioactivos y tiene lugar la formación de micelas. En las disoluciones micelares de tensioactivos no iónicos existe una

temperatura por encima de la cual la disolución micelar se separa en dos fases líquidas. Esta temperatura se denomina *temperatura de enturbiamiento*.

Como se indicó anteriormente, la concentración micelar crítica de una disolución acuosa de un tensioactivo puede obtenerse a partir de la determinación de los valores de aquellas propiedades fisicoquímicas que sufren una variación brusca cuando los agregados micelares empiezan a formarse. Las propiedades más utilizadas son:

a) Medidas de conductividad eléctrica

b) Medidas de tensión superficial

c) Medidas de algunas propiedades ópticas y espectroscópicas tales como medidas de dispersión de luz, índice de refracción o absorbancia, (entre otras).

Las micelas son estructuras dinámicas que continuamente se están formando y disociando en la escala de tiempo que va del micro al milisegundo [18]. Los estudios cinéticos realizados sobre dinámica micelar revelan la existencia de dos procesos de relajación [19] ; uno rápido (10^{-9} - 10^{-6} s) que corresponde al intercambio de monómeros entre la fase acuosa y las micelas de diferentes tamaños, y un proceso lento (10^{-6} - 10^{-3} s) que corresponde a la formación o descomposición de las micelas.

En cuanto a la estructura micelar, se han propuesto diferentes modelos entre los que destacaremos los siguientes:

-Modelo de Hartley.

A concentraciones bajas de tensioactivo y no muy por encima de la cmc, supone que las micelas son esféricas, de forma que su radio es similar a la

longitud de la cadena hidrocarbonada del tensioactivo [4][20][21].

En dichas micelas se pueden distinguir las siguientes partes: (a) el *core* hidrofóbico, donde se encuentran las cadenas hidrocarbonadas; (b) la *capa de Stern*, que contiene las cabezas polares y los contraiones asociados; (c) la *capa de Gouy-Chapman*, formada por el volumen de disolución que está perturbado eléctricamente por la presencia del agregado micelar, y en el que se encuentran el resto de los contraiones; (d) la *masa acuosa*, que sólo contiene el disolvente (o fase acuosa). Éste modelo sencillo no es capaz de explicar, entre otros hechos, el que pueda existir contacto entre el agua y las colas hidrocarbonadas en el interior de los agregados micelares, como se ha demostrado en posteriores investigaciones.

-Modelo de Menger

Explica las evidencias experimentales que ponen de manifiesto un cierto grado de contacto entre el agua y las colas hidrocarbonadas del interior micelar [22]. Para ello se supone que las moléculas de agua pueden penetrar a través de la capa de Stern hacia el interior de la micela. Alternativamente, contempla la posibilidad de que una parte significativa de las cadenas hidrocarbonadas estén en contacto con el agua en la interfase agua-micela ("enrollamiento sobre sí mismas de las cadenas").

-Modelos más recientes.

Fromherz [23] propone un *core* en el que el agua no está presente. No obstante, tiene en cuenta el contacto entre el agua y las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de tensioactivo. Dill y Flory [24][25] construyen un modelo basado en teorías estadísticas y en impedimentos estéricos, según el cual se establece una

distribución aleatoria de las cadenas, de tal modo que la micela tiene una estructura rugosa.

Independientemente del modelo que se considere conviene tener en cuenta que los agregados micelares son estructuras dinámicas de forma que cualquier porción de las cadenas hidrocarbonadas estará en contacto con el agua durante un cierto periodo de tiempo. De la misma forma, parte de las cadenas hidrofóbicas pueden estar presentes en la superficie micelar en un instante dado. Hasta ahora, ningún modelo ha sido capaz de reflejar de forma totalmente satisfactoria la complejidad de los sistemas micelares.

1.2.- MICROEMULSIONES

Una microemulsión se define como una dispersión de dos líquidos inmiscibles, uno acuoso y otro oleoso, con concentraciones adecuadas de tensioactivo o de mezcla tensioactivo/cotensioactivo, clara y homogénea que se forma espontáneamente y es estable en la mayoría de los casos. En la presente memoria se designan con los nombres de "agua" y de "aceite" a los medios líquidos acuoso y oleoso presentes en las microemulsiones. El medio acuoso es, con frecuencia, una disolución salina. El medio oleoso suele ser un hidrocarburo, o un derivado graso de polaridad baja y con una cadena lipófila (alcohol, ácido orgánico).

Actualmente se conocen tres tipos fundamentales de microemulsiones:

a) - *Microemulsiones W/O*, donde el agua está dispersa en el aceite, formando glóbulos con dimensiones del orden de los nanómetros (nanoglóbulos), equiparables a micelas inversas hinchadas, con agua solubilizada en su interior.

b)- *Microemulsiones O/W*, donde el aceite está disperso en el agua, formando glóbulos con dimensiones del orden de los nanómetros (nanoglóbulos)

equiparables a micelas directas hinchadas, con aceite solubilizado en su interior.

En la figura 1.2.1 se presentan los esquemas de las secciones transversales de una micela directa (a), de un nanoglóbulo de una microemulsión W/O (b), y de un nanoglóbulo de una microemulsión O/W (c).

A las microemulsiones del tipo O/W y W/O se les da también el nombre de microemulsiones micelares.

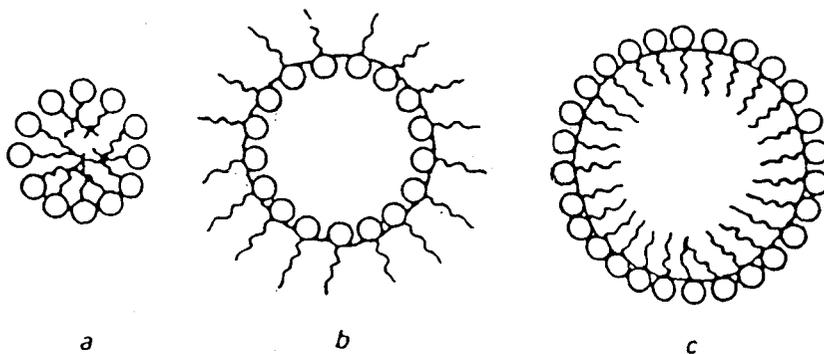


Figura 1.2.1

c) -*Microemulsiones bicontinuas*, con estructura " en esponja ", donde el agua y el aceite, total o casi totalmente en forma de porciones de fases continuas con geometría irregular y cambiante, están separados por una interfase muy extensa. Las microemulsiones bicontinuas se consideran como estados intermedios de la transformación, sin discontinuidades en sus propiedades, de una micela W/O a una O/W, o viceversa. La figura 1.2.2. [26], observada de izquierda a derecha, muestra esta transformación. En dicha figura B representa la fase acuosa, A la fase oleosa y C la interfase. La observación de esta figura de derecha a izquierda representa la transformación inversa.

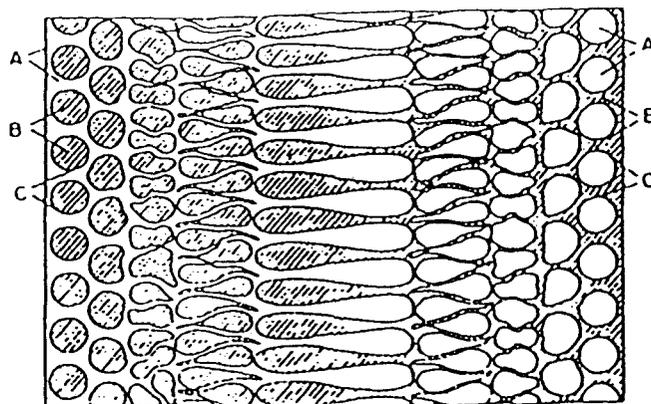


Figura 1.2.2.

Las microemulsiones presentan características propias de sistemas con un área interfacial muy extensa, una tensión interfacial muy baja y una elevada capacidad para solubilizar compuestos polares y apolares, muy superior a la de otros muchos sistemas coloidales. Estas características explican las numerosas aplicaciones que tienen las microemulsiones en muy diversos campos de la investigación y de la industria.

Para obtener una microemulsión micelar de agregados esféricos con unos 10nm de radio, la energía necesaria es del orden de un millón de veces la energía inicial. Sin embargo, puede admitirse la existencia de microemulsiones termodinámicamente estables considerando el cambio de entropía del sistema. En una dispersión de gotas de una fase líquida en otra fase líquida, a temperatura y volúmenes de estas fases constantes, la variación de su energía libre, G , viene expresada por:

$$\Delta G = \Delta U_i - T\Delta S \quad (1.2.1)$$

donde ΔU_i es la variación de la energía interna interfacial total, única componente de la energía interna total que varía con el número de gotas, T la temperatura absoluta e ΔS la variación de entropía del sistema. ΔU_i es el producto de la tensión interfacial por el área interfacial total de las gotas de la fase dispersa, y aumenta

con el número de gotas presentes. En primera aproximación, la entropía S puede considerarse proporcional al número de gotas. Cuando el número de gotas es pequeño, el término de energía interfacial es muy superior al entrópico. Si, al ir aumentando el número de gotas, ΔU_1 va aumentando menos que $T\Delta S$, puede alcanzarse un valor de dicho número para el cual los valores de ambos términos resulten iguales. Esto supone la estabilidad termodinámica del sistema, pues se ha llegado a un mínimo en el valor de su energía libre. Este resultado sólo se alcanza si la tensión interfacial es lo suficientemente baja.

Las microemulsiones pueden poseer estabilidad termodinámica si, además de un tensioactivo adecuado, llevan incorporado un cotensioactivo parcialmente soluble en ambas fases líquidas. El cotensioactivo suele ser generalmente un derivado graso (alcohol, ácido, amina) de cadena media (C_4 a C_8). Suele admitirse que el papel de un cotensioactivo es reducir la tensión interfacial hasta un valor muy pequeño, de forma que la interfase pueda extenderse para producir glóbulos dispersos muy pequeños, sobre los cuales se adsorben posteriormente nuevas porciones de tensioactivo, o de mezcla tensioactivo/cotensioactivo, hasta conseguir que su concentración en la fase continua baje lo suficiente para que la tensión interfacial alcance nuevamente valores positivos. Este proceso, se conoce como emulsificación espontánea.

La capacidad del cotensioactivo para emulsionar las fases acuosas y oleosas, así como para facilitar la penetración de las cadenas oleosas en la monocapa interfacial del tensioactivo, proporciona las siguientes ventajas:

- Baja considerablemente la tensión interfacial e incrementa la fluidez de la interfase.
- Reduce la cantidad de tensioactivo requerida para estabilizar la

microemulsión.

- Destruye las estructuras líquido-cristalinas y las fases gel que se oponen a la formación de microemulsiones bicontinuas.

- Ajusta los valores del HBL (balance lipófilo/hidrófilo) y de la curvatura de la interfase, mediante modificaciones en las características del reparto del tensioactivo entre la interfase y las dos fases del sistema.

- Disminuye la sensibilidad frente a las fluctuaciones de composición y conduce la formulación a su estado óptimo.

- La presencia de un cotensioactivo incrementa en muchos casos el área total de la microemulsión.

El cotensioactivo a elegir dependerá del tipo de microemulsión, O/W o W/O, que se desee obtener. Si la sección transversal máxima del grupo polar del cotensioactivo es mayor que la de su parte hidrófoba, la interfase entre las fases acuosa y oleosa se curva dirigiendo su concavidad hacia el agua. Sucede lo contrario cuando el cotensioactivo tiene un grupo polar menos voluminoso que su parte hidrófoba. La mayoría de los tensioactivos iónicos hoy comercializados tienen un carácter demasiado hidrófilo para formar microemulsiones sin la presencia de un cotensioactivo, por ejemplo un alcohol de cadena media. Sin embargo, si el tensioactivo tiene dos cadenas lipófilas, como en el caso concreto del bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (conocido como Aerosol OT o AOT), puede formar microemulsiones en ausencia de cotensioactivo.

En las microemulsiones con tensioactivos no iónicos etoxilados, la presencia de moléculas con grados de etoxilación superiores o inferiores al grado medio del producto puede sustituir en ciertos casos a un cotensioactivo lipófilo o hidrófilo.

- Diagrama de fases en microemulsiones.

El estudio del comportamiento de un sistema formado por agua, aceite, un tensioactivo o una mezcla tensioactivo/cotensioactivo, en función de sus concentraciones y a temperatura constante, se efectúa adecuadamente mediante su diagrama de fases en un espacio tridimensional. Sin embargo para trabajar sobre el papel, resulta más cómodo usar pseudo-componentes (formados por mezclas de dos componentes en una proporción fija) y utilizar un diagrama de fases pseudo-ternario. Generalmente (veáse figura 1.2.3) el vértice inferior izquierdo del diagrama corresponde al agua (con frecuencia en una disolución salina), el vértice inferior derecho al aceite y el vértice superior a la mezcla tensioactivo y cotensioactivo.

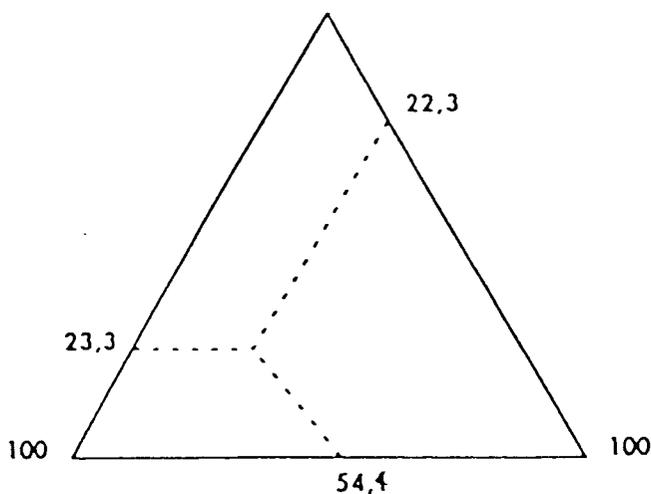


Figura 1.2.3

En la figura 1.2.4 aparece el diagrama de un sistema muy completo, formado por una disolución acuosa de NaCl al 3%, dodecano y una mezcla de p-octilbencenosulfonato sódico y pentanol en relación molar 1/17. En este diagrama, se encuentran las regiones siguientes:

a) Una región bifásica Winsor I, formada por aceite en equilibrio con una microemulsión O/W que contiene la mayor parte del tensioactivo y del cotensioactivo.

b) Una región bifásica Winsor II, formada por agua en equilibrio con una microemulsión W/O que contiene la mayor parte del tensioactivo y del cotensioactivo.

c) Una región trifásica Winsor III, formada por una microemulsión W/O en equilibrio con agua y aceite simultáneamente.

d) Una región monofásica Winsor IV, formada por una microemulsión W/O situada cerca del vértice del agua.

e) Una región monofásica Winsor IV, formada por una microemulsión W/O situada lejos del vértice del agua.

f) Una región polifásica situada cerca del vértice de la mezcla tensioactivo/cotensioactivo, correspondiente a un sistema formado por una microemulsión y diversas fases sólidas y/o líquidas.

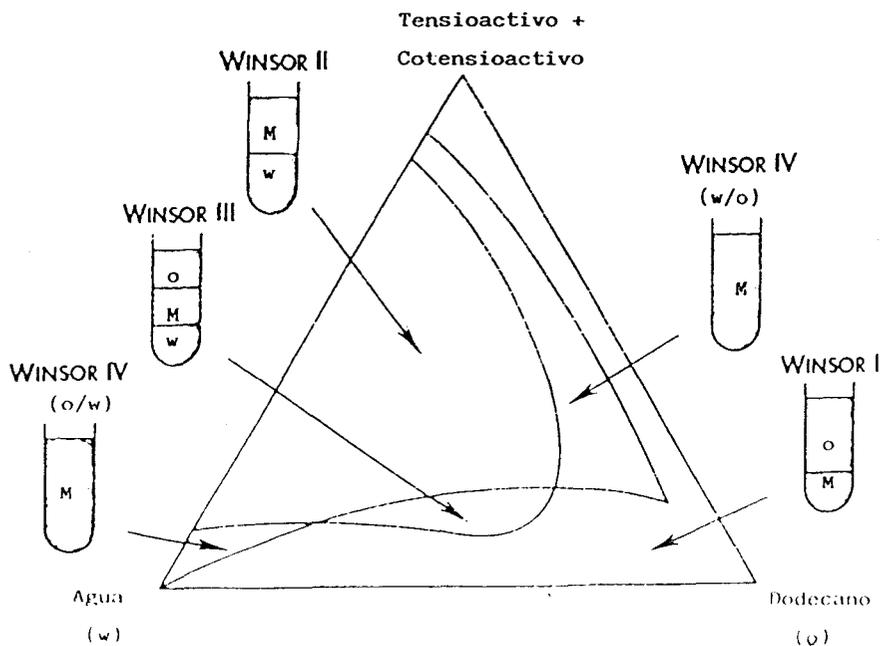


Figura 1.2.4.

Interesa destacar que en los diagramas triangulares de la mayoría de los sistemas, la región o regiones correspondientes a microemulsiones suelen ser relativamente muy reducidas o incluso inexistentes. La habilidad del formulador consiste fundamentalmente en modificar la composición y/o las concentraciones de los componentes del sistema de forma que se aumenten las áreas de estas regiones, así como en conseguir la unión de las regiones correspondientes a las microemulsiones W/O y O/W, para obtener una región monofásica Winsor IV que comprenda estas dos microemulsiones micelares y la correspondiente microemulsión bicontinua.

En los diagramas pseudo-ternarios de la mayoría de los sistemas estudiados experimentalmente, a causa de la falta de precisión de los métodos aplicados y a la baja pureza interfacial de los productos químicos, los límites entre las diversas regiones no se encuentran bien definidos, existiendo zonas *de nadie* entre las regiones de composición determinada con precisión suficiente.

-Parámetros que afectan a la estabilidad de las microemulsiones.

Son numerosos los parámetros que afectan la formación y la estabilidad de las microemulsiones. Las variaciones de los valores del perímetro de empaquetamiento provocadas por las variaciones de las concentraciones de los componentes del sistema, la introducción de aditivos y los cambios de temperatura lo demuestran claramente.

Valor del pH.

Las tensiones de las interfases entre medios acuosos y oleosos son sensibles a las variaciones del pH, sobre todo cuando los tensioactivos se hidrolizan o se forman "in situ" (caso de los jabones) o son productos anfólicos que se ionizan

positiva o negativamente según su punto isoeléctrico.

Salinidad.

Las sales minerales solubles en agua afectan principalmente las interacciones electrostáticas en los sistemas con tensioactivos iónicos. Reducen la rigidez de la interfase a una relación tensioactivo/cotensioactivo constante, así como la repulsión entre las cabezas polar de los tensioactivos iónicos y entre las nanogotas dispersas en agua. También modifican las posibilidades de solubilización de la fase oleosa.

Los efectos de la salinidad suelen ser prácticamente nulos en el caso de microemulsiones con tensioactivos no iónicos.

Temperatura.

La temperatura afecta a la formación de las microemulsiones, pues de ella dependen muchas de las propiedades de sus componentes, así como las interacciones entre ellos.

En microemulsiones con ciertos tensioactivos no iónicos es necesario tener en cuenta la existencia de una temperatura de enturbiamiento por encima de la cual el tensioactivo pasa de ser soluble en agua a serlo en aceite.

1.3.-EFECTOS MICELARES SOBRE LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES EN SISTEMAS POLIDISPERSOS

Las micelas y otros agregados pueden actuar como microrreactores, compartimentalizando o diluyendo los reactivos. Estos provocan modificaciones en las constantes de asociación de los reactivos a las micelas y en las constantes de velocidad de las reacciones químicas [27][28][29][30]. Dado que numerosas de estas reacciones tienen lugar en la superficie micelar, es interesante constatar que la polaridad de la misma es significativamente menor que la del agua y próxima a

la del etanol. El valor de esta constante dieléctrica ha sido estimado, utilizando diferentes métodos por, Kalyanasundaram y Thomas[31][26], Drummond y colaboradores [32] y Nigam y colaboradores [33], entre otros.

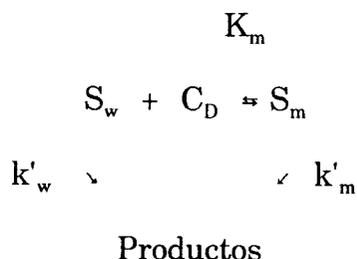
También es conveniente conocer la carga efectiva sobre la superficie micelar en el caso de sistemas micelares iónicos, dado que es un factor importante en las reacciones en las que intervienen iones. Dicha carga efectiva está definida por el grado de ionización micelar α . Este valor se determina por medidas de conductividad, por espectroscopía de RMN, mediante la utilización de electrodos selectivos de iones, etc. En muchos casos se encuentra que el 70-90% de la carga de la micela está neutralizada por los contraiones asociados a la superficie.

La reactividad química en los sistemas micelares se explica, fundamentalmente, en base a dos modelos que se describen a continuación. En ambos se supone que el intercambio de los monómeros entre la masa acuosa y los agregados micelares es mucho más rápido que las reacciones a estudiar, por lo cual, puede considerarse que el sistema está en equilibrio. Dicho sistema estaría formado por dos fases: la pseudofase micelar y la fase acuosa. El nombre de pseudo-fase pone de manifiesto el carácter dinámico del medio de reacción. En lo que sigue nos referiremos siempre a sistemas micelares directos, por ser más sencillos de abordar teóricamente. No obstante hay que indicar que estos modelos pueden aplicarse a sistemas microemulsivos W/O y O/W.

-Modelo de pseudofase micelar.

Uno de los primeros tratamientos cuantitativos que considera a las micelas como un medio de reacción diferente del agua pura [34][11] fue el modelo de pseudofase micelar, desarrollado en 1967 por Menguer y Portnoy [35]. Éste modelo supone que el sustrato se reparte entre las fases acuosa y micelar, y que la

reacción se produce de forma independiente en cada pseudofase. La constante de velocidad observada dependerá de la distribución del sustrato en cada pseudofase y de las constantes de velocidad de la reacción cuando esta tiene lugar en cada una de ellas.



Esquema 1.3.1

En éste esquema C_D representa la concentración de tensioactivo micelizado, es decir, la concentración total de tensioactivo menos la de monómeros libres que se considera igual a la cmc; S es el sustrato; los subíndices w y m se refieren a las pseudofases acuosa y micelar, respectivamente, siendo k'_w y k'_m las correspondientes constantes de velocidad de pseudoprimer orden en las pseudofases acuosa y micelar y K_m es la constante de asociación del sustrato a los agregados micelares definida por la expresión:

$$K_m = \frac{[S_m]}{[S_w]C_D} \quad (1.3.1)$$

La constante de velocidad observada, k_{obs} , para procesos unimoleculares y bimoleculares vendrá dada por la ecuación:

$$k_{obs} = \frac{k'_w + k'_m K_m C_D}{1 + K_m C_D} \quad (1.3.2)$$

La ecuación anterior es formalmente similar a la ecuación de Michaelis - Menten para la catálisis enzimática, aunque su analogía está limitada porque la

mayoría de los estudios enzimáticos se hacen empleando concentraciones de sustrato mucho mayores que las de la enzima.

Una vez obtenidos los datos experimentales de k_{obs} a diferentes concentraciones de tensioactivo, se puede utilizar un método de ajuste no lineal para la determinación de los parámetros desconocidos k'_m y K_m . En principio k'_w puede considerarse como un parámetro ajustable, aunque, si es posible, se prefiere obtener experimentalmente para así tener un menor número de parámetros ajustables en la ecuación. Los valores de la constante de asociación del sustrato a las micelas pueden medirse, en ciertos casos, mediante técnicas cromatográficas, de ultrafiltración o de solubilización [34][36][37], mientras que en otros casos se pueden medir a partir de los cambios espectrales que tienen lugar en el espectro del sustrato al incorporarse a la micela [38][39][40].

El modelo de Menger y Portnoy [35] es capaz de explicar adecuadamente los resultados cinéticos obtenidos para reacciones unimoleculares, pero no puede explicar el hecho de que en las representaciones gráficas de k_{obs} frente a la concentración de tensioactivo, para el caso de reacciones bimoleculares, aparezca, en ocasiones, un máximo. Dicho comportamiento puede explicarse a partir de considerar la distribución de ambos reactivos en las pseudofases acuosa y micelar y definiendo las constantes de velocidad de segundo orden en dichas pseudofases [41][42]. Ésta suposición obliga a definir las concentraciones en la pseudofase micelar, bien en términos de moles de reactivo por mol de tensioactivo micelizado o definiendo un volumen molar de la pseudofase micelar en el que se produciría la reacción, V , y que se considera igual al volumen de la capa de Stern. La primera alternativa define la concentración en la pseudofase micelar en términos de un cociente molar, m_V . Por tanto, las constantes de velocidad de primer orden se

escriben como:

$$k'_w = k_{2w} [Y_w] \quad (1.3.3)$$

$$k'_m = k_m m_Y \quad (1.3.4)$$

donde Y representa al reactivo en exceso y m_Y está definido por la ecuación:

$$m_Y = \frac{[Y_m]}{C_D} \quad (1.3.5)$$

Sustituyendo en la ecuación (1.3.2) las ecuaciones (1.3.3) (1.3.4) (1.3.5) se obtiene la ecuación de velocidad para reacciones bimoleculares;

$$k_{obs} = \frac{k_{2w} [Y_w] + k_m K_m [Y_m]}{1 + K_m C_D} \quad (1.3.6)$$

Esta ecuación explica el máximo encontrado, en algunas ocasiones, para reacciones bimoleculares en sistemas micelares al aumentar la concentración de reactivo, si la concentración de los reactivos se mantiene constante. Una vez que se ha añadido la suficiente concentración de tensioactivo como para que se formen micelas, se produce el efecto de concentración de los reactivos en la pseudofase micelar, lo que favorece el encuentro entre los mismos y, como consecuencia de ello, la constante de velocidad observada aumenta al aumentar la concentración de tensioactivo. No obstante, un posterior aumento de la concentración de tensioactivo da lugar a la dilución de los reactivos en el sitio de reacción, dado que dicho aumento provoca un incremento en el número de micelas, lo que origina la disminución de la constante de velocidad observada.

Tal y como se han definido las constantes de velocidad de segundo orden, k_{2w} y k_m , es necesario asignar un valor al elemento de volumen de la reacción en la pseudofase micelar, \bar{V} , si se quieren comparar dichas constantes. El valor numérico de este volumen, definido como el volumen de la capa de Stern por mol

de tensioactivo micelizado, depende de la estructura de la micela y de otra serie de factores [29][43]. Para estimar \bar{V} , Bunton y colaboradores [42][44] consideran que en las micelas esféricas el espesor de la capa de Stern es igual al diámetro de las cabezas polares hidratadas y que el grosor del core hidrofóbico es similar a la longitud de la cadena hidrocarbonada extendida. Así por ejemplo, en el caso del SDS, y suponiendo que la fase acuosa del sistema micelar tiene la misma densidad que el agua pura, un mol de SDS ($M=288\text{g mol}^{-1}$) ocupará un volumen de $288\text{ cm}^3/\text{mol}$.

El volumen de la capa de Stern se considera, de forma aproximada, igual a la mitad del volumen total de la micela y en éste caso será igual a 0.14 M^{-1} . En general el valor de \bar{V} oscila entre $0.14\text{--}0.37\text{ M}^{-1}$.

La constante de velocidad k_m (en s^{-1}) estará relacionada con la que se expresa en unidades convencionales ($\text{M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) a través de la ecuación:

$$k_{2m} = k_m \bar{V} \quad (1.3.7)$$

El modelo de pseudofase micelar no es válido para el caso en que tanto el tensioactivo como uno o ambos de los reactivos sea una especie iónica, ya que entonces sería necesario tener en cuenta los procesos de intercambio iónico entre los contraiones que acompañan al tensioactivo y los iones reactivos. Una manera de obtener información sobre la distribución de un ión entre las fases acuosa y micelar es utilizando un electrodo selectivo de iones [45] que mide la concentración de la especie iónica en la fase acuosa y no en la fase micelar. La limitación que se encuentra es que dichos electrodos no responden a todos los iones de interés. También se puede obtener este tipo de información a partir de medidas de fluorescencia [46][47][48] o utilizando colorantes orgánicos como indicadores

[49][50]. Estos dos métodos tampoco son sensibles a todos los iones de interés y tienen el inconveniente de añadir al medio de reacción sustancias que pueden alterar las características de los agregados micelares.

Romsted [29][43] desarrolló un modelo, denominado modelo de pseudofase con intercambio iónico, que considera que los contraiones del tensioactivo se asocian específicamente a la superficie micelar cargada. Dicha superficie se comporta como una resina de intercambio iónico, por cuyos sitios activos compiten los contraiones del tensioactivo y los iones reactivos (o no) que tengan la misma carga.

-Modelo de pseudofase con intercambio iónico

En aquellas reacciones en las que, uno al menos, de los reactivos es una especie iónica y que tengan lugar en un medio micelar iónico, si la carga de los contraiones es del mismo signo que la de alguno de los reactivos, se producirá una competencia entre éstos y los cationes por asociarse a la superficie micelar. Esta competencia modificará la velocidad de reacción y los equilibrios de las especies implicadas en la reacción. En el caso de que otra especie iónica no reactiva estuviera presente, habría que tener en cuenta los equilibrios de intercambio iónico para todas ellas.

La asociación de especies iónicas a la superficie micelar se produce a causa de las interacciones electrostáticas entre estas y la superficie micelar cargada, mientras que los sustratos neutros se asocian debido a efectos hidrofóbicos y, en menor medida, a interacciones dipolo-dipolo o a formaciones de enlaces por puentes de hidrógeno. Teniendo esto en cuenta, es fácil predecir, desde el punto de vista cualitativo, que las micelas catiónicas acelerarán las reacciones en las que intervengan especies iónicas negativas y sustratos hidrofóbicos, mientras que las

micelas aniónicas aumentarán la velocidad de reacciones en las que intervienen especies iónicas positivas y sustratos hidrofóbicos. También puede producirse una inhibición cuando los dos reactivos son de la misma carga.

Esta competencia entre las especies iónicas reactivas y los contraiones por los sitios cargados en la superficie micelar ha sido estudiada en diversos trabajos que analizan los efectos micelares en la velocidad de distintas reacciones químicas [51][52]. En dichos estudios se ha puesto de manifiesto que las especies iónicas presentan una determinada especificidad al asociarse a las micelas. Romsted consideró que el grado de ionización micelar, α , dependía muy poco de la naturaleza del contraión y que presenta un valor en torno a 0.3 [29][43]. Ésto quiere decir que la superficie micelar se encuentra saturada de contraiones, con lo cual la fracción de contraiones asociados a la micela, β , se mantiene constante y su valor obtenido a partir del parámetro α ($\beta = 1 - \alpha$) se encuentra en un intervalo entre 0.6–0.9 para una gran variedad de contraiones y grupos polares. Estos contraiones se encuentran próximos a las cabezas iónicas de las moléculas de tensioactivo en las micelas, ocupando la capa de Stern. Sólo el 30% se encontraría distribuido de manera no específica en la capa difusa o de Gouy–Chapman.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el intercambio iónico entre una especie iónica reactiva, Y, y un contraión inerte, X, se produce tal como se indica en el equilibrio (1.3.8). Este equilibrio conduce a la constante de intercambio iónico, K_X^Y , definida en la ecuación (1.3.9). Los subíndices w y m se refieren, igualmente, a las fases acuosa y micelar, respectivamente.



$$K_X^Y = \frac{[Y_w^-][X_m^-]}{[Y_m^-][X_w^-]} \quad (1.3.9)$$

En la tabla 1.3.1 se recogen algunos valores [49] para las constantes de intercambio que involucran diferentes iones en la superficie de micelas catiónicas de bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB.

Tabla 1.3.1.—Valores de las constantes de intercambio iónico para diferentes aniones en la superficie de micelas catiónicas de bromuro de cetiltrimetilamonio.

T=298.2 K

K_X^Y	NO_3^-	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	AcO^-
F^-	25	—	—	—	—
OH^-	23	0.98	—	—	—
CO_3^{2-}	12	0.47	0.52	—	—
AcO^-	11	0.44	0.49	0.94	—
HPO_4^{2-}	7.2	0.28	0.31	0.60	0.64
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	7.1	0.28	0.31	0.59	0.63
Cl^-	5.6	0.22	0.24	0.47	0.50
SO_4^{2-}	1.8	0.070	0.077	0.15	0.16
Br^-	1.1	0.044	0.048	0.092	0.098

Se va a considerar, a continuación, un caso sencillo para la aplicación del modelo de pseudofase con intercambio iónico: una reacción bimolecular entre un sustrato

cargado, S, y una especie iónica reactiva, Y^- , del mismo signo que el contraión del tensioactivo iónico, X^- . La concentración de la especie iónica reactiva, Y^- , y del contraión inerte, X^- , que se encuentran asociados a la micela en la capa de Stern, puede expresarse como un cociente molar, mol de iones asociado a la micela por mol de tensioactivo micelizado, tal como se indica en las ecuaciones (1.3.10) y (1.3.11). Los contraiones inertes pueden proceder no sólo de las moléculas de tensioactivo que forman las micelas, sino también de una sal añadida al medio y que contenga dicho contraión.

$$m_X = \frac{[X_m^-]}{C_D} \quad (1.3.10)$$

$$m_Y = \frac{[Y_m^-]}{C_D} \quad (1.3.11)$$

La suma de los cocientes molares de la especie iónica reactiva y del contraión inerte se mantendrá constante e igual a β , ecuación (1.3.12), tal como se ha supuesto en este modelo.

$$m_X + m_Y = \beta \quad (1.3.12)$$

Hay que tener en cuenta que el valor de β no tiene que ser igual para dos iones distintos, de modo que la ecuación (1.3.12) es sólo una aproximación. En la mayoría de los casos estudiados experimentalmente se cumple que $m_Y \ll m_X$, con lo que $m_X \approx \beta$, lo que permite el cálculo de m_X a partir de la concentración de tensioactivo [29]. Esta suposición es válida siempre que la especie iónica reactiva se enlace más débilmente que el contraión inerte ($K_X^Y \ll 1$).

Utilizando las ecuaciones (1.3.9)–(1.3.12) y realizando balances estequiométricos sobre las especies X^- e Y^- se obtiene la ecuación (1.3.13) que

permite el cálculo de m_Y .

$$(m_Y)^2 + m_Y \left(\frac{[Y_T^-] + K_X^Y [X_T^-]}{(K_X^Y - 1) C_D} - \beta \right) - \frac{[Y_T^-] \beta}{(K_X^Y - 1) C_D} = 0 \quad (1.3.13)$$

Los valores de $[X_T^-]$, $[Y_T^-]$ vienen dados por las ecuaciones (1.3.14) a (1.3.18):

$$C_D = C_T - cmc \quad (1.3.14)$$

$$[X_T^-] = [X_m^-] + [X_w^-] \quad (1.3.15)$$

$$[X_m^-] = \beta C_D - [Y_m^-]$$

$$[X_w^-] = (1 - \beta) C_D + cmc + [Y_m^-] \quad (1.3.17)$$

$$[Y_T^-] = [Y_m^-] + [Y_w^-] \quad (1.3.18)$$

La ecuación (1.3.13) permite calcular de forma teórica el valor de la concentración de especie iónica reactiva asociada a la superficie micelar, suponiendo que los valores de β y K_X^Y sean conocidos. Una vez calculado m_Y^s se introduce en la ecuación cinética deducida suponiendo que la velocidad de reacción global es la suma de las velocidades de reacción en la pseudofase micelar y en la fase acuosa obteniéndose la ecuación:

$$k_{obs} = \frac{k_{2w} [Y_T^-] + \left(\frac{k_{2m}}{V} K_m - k_{2w} \right) m_Y C_D}{1 + K_m C_D} \quad (1.3.19)$$

Los resultados cinéticos se ajustan a la ecuación mediante técnicas de simulación, de forma que primero se calcula el valor de m_Y a cada concentración de C_D fijando los valores de β y K_X^Y , y a continuación se ajustan los datos de k_{obs} , C_D y m_Y a la ecuación (1.3.19) obteniéndose los valores de K_m y k_{2m} .

De acuerdo con este modelo desarrollado por Romsted, al representar gráficamente k_{obs} frente a la concentración de tensioactivo, en un principio se observa un aumento de la velocidad de la reacción al aumentar la concentración de tensioactivo, ya que se produce un efecto de concentración de los reactivos, es decir, se incrementan las concentraciones del sustrato hidrofóbico y de la especie iónica en el pequeño volumen de la capa de Stern, observándose un tramo ascendente en la representación gráfica. Al continuar añadiendo más tensioactivo al medio de reacción, por una parte se están añadiendo más contraiones no reactivos que compiten con la especie iónica por los lugares disponibles en la capa de Stern, y por otro lado, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de pseudofase micelar, por lo que se produce una dilución de los reactivos en el medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

El modelo de pseudofase con intercambio iónico fue desarrollado en un principio para estudiar la competencia entre especies iónicas reactivas y contraiones inertes monovalentes, siendo Cuccovia y colaboradores [53b] y M.G. Nascimento y colaboradores [54] quienes ampliaron el estudio a iones divalentes.

-Modelo de Poisson-Boltzmann.

Este modelo se puede considerar como una variante del anterior, pues, a diferencia del modelo de pseudofase con intercambio iónico, no establece ninguna restricción respecto al grado de ionización micelar. Se ha aplicado a reacciones en que la carga de la especie iónica reactiva es del mismo signo que el contraión de la micela y en reacciones en las que la carga de la especie iónica reactiva es del mismo signo que el grupo iónico de cabeza del tensioactivo presente. Un ejemplo del primer caso sería el estudio de la hidrólisis ácida de un nitrito de alquilo en

presencia de micelas aniónicas. En cuanto al segundo caso, las micelas iónicas inhiben las reacciones bimoleculares entre un reactivo hidrofóbico y un co-ión ya que se produce la asociación del sustrato a la micela y la repulsión de los co-iones. Se ha comprobado que aunque el sustrato se encuentre totalmente asociado a la micela, los co-iones no están totalmente excluidos de la superficie micelar, ya que se mantiene una velocidad de reacción residual [53][55]. Esto se explica con el modelo de Poisson-Boltzman suponiendo que la concentración de co-iones es pequeña pero aumenta con la distancia a la superficie micelar. Esta concentración aumentará en presencia de electrolitos dado que éstos disminuyen el potencial eléctrico de la superficie micelar, con lo que el proceso de aproximación de un co-ión a la superficie micelar (que tiene su misma carga) será un proceso mucho menos costoso energéticamente hablando.

En éste modelo se mantiene el concepto de la pseudofase y se supone que la reacción transcurre en una región de la superficie micelar de anchura Δ (que suele ser de varios \AA de longitud). En la ecuación (1.3.20) se define la constante de velocidad de primer orden para un sustrato, S, y un ión, Y, en la cual las constantes de equilibrio y de velocidad tienen el mismo significado que en la ecuación (1.3.6), y $[Y_m]_\Delta$ es la concentración molar de iones en la zona de reacción.

$$k_{obs} = \frac{k_{2w} [Y_w^-] + k_{2m} K_m [Y_m^-]_\Delta C_D}{1 + K_S C_D} \quad (1.3.20)$$

El sustrato se considera que está distribuido de manera uniforme en la región de anchura Δ , al igual que en el modelo de pseudofase, pero la concentración del contraión disminuye apreciablemente en esta región al aumentar la distancia a la superficie cargada. La concentración de co-iones aumenta con la

distancia, siendo su concentración en la zona de reacción muy sensible al valor de Δ [56]. Esta es una de las principales limitaciones de este modelo.

La concentración de iones alrededor de una micela iónica, $[Y_m]_{\Delta}$, se calcula con la ecuación de Poisson-Boltzman teniendo en cuenta las posibles interacciones coulombianas entre iones y micelas. La concentración de iones en la zona de reacción depende de las concentraciones totales de iones y del tensioactivo, del radio y del número de agregación de la micela. Cuando se usa la ecuación de Poisson-Boltzman modificada también se considera un parámetro de asociación específica cuyo valor es grande para iones polarizables y pequeño o nulo para iones hidrófilos como el OH^- . Este parámetro sirve para tener en cuenta las interacciones específicas entre iones y micelas.

El grupo de investigación en el que vengo realizando mi labor ha estado interesado en el estudio de los efectos del medio y micelares sobre procesos de sustitución de ligando y reacciones de transferencia electrónica. La mayor parte de estos procesos involucran especies cargadas y ello ha supuesto que, en muchos casos, problemas de solubilidad no hayan permitido llevar a cabo las experiencias cinéticas en numerosos sistemas polidispersos. Esto ha supuesto dejar incompleta la investigación de los efectos cinéticos micelares. Para evitar este tipo de problema experimental, en la presente memoria se han elegido como sistemas reactivos la deshidrocloración del 1,1,1-Tricloroetano-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDT, y la deshidrocloración del 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDD, con iones hidróxido. Estos procesos han sido estudiados en medios micelares acuosos no iónicos, utilizando tensioactivos como el Polioxietilen(E9-10)t-octilfenol, Triton X-100, y Polioxietilen(E-23)lauril eter, Brij₃₅, y en medios micelares acuosos catiónicos, como el bromuro de tetradeciltrimetilamonio, TTAB, y el bromuro de

hexadeciltrimetilamonio, CTAB.

Además, para sistemas micelares catiónicos, estas reacciones han sido estudiadas en presencia de sales (NaCl, NaBr, NaNO₃, KBr...), así como en presencia de alcoholes (etanol, proanol, butanol, hexanol...), con el objetivo de investigar como su presencia en el medio micelar influye sobre la velocidad de las reacciones, y la relación de dicha influencia con los cambios que, en las características de los agregados micelares, originan la presencia de los distintos aditivos.

Para completar los estudios cinéticos en sistemas polidispersos se han llevado a cabo estudios cinéticos en microemulsiones catiónicas de aceite en agua, o/w, y de agua en aceite, w/o.

2.-ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Las reacciones de deshidrocloración de diferentes pesticidas clorados en medio básico han recibido una especial atención debido a su interés medioambiental. Cristol y colaboradores [57] investigaron el mecanismo de estos procesos en mezclas agua-etanol. Debido a la baja solubilidad de estos pesticidas [58], los medios de reacción han de ser ricos en disolvente orgánico para que así se puedan llevar a cabo los estudios cinéticos. También se han realizado estudios teóricos sobre estas reacciones de eliminación, para determinar si el mecanismo que siguen es concertado o no [59].

Nome y colaboradores estudiaron en 1982 [60] las reacciones de deshidrocloración del 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDT, del 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDD, y del 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDM con iones hidróxidos en sistemas micelares acuosos de bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB. Estos autores investigaron la influencia de los cambios en la concentración de tensioactivo sobre la constante de velocidad observada para los tres procesos anteriores, a concentración de NaOH constante. La dependencia de la constante de velocidad observada con la concentración de iones hidróxido, manteniendo constante la concentración de tensioactivo, también fue estudiada. Los resultados experimentales fueron explicados haciendo uso del modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico. En un trabajo posterior [61] estos mismos autores estudiaron las tres reacciones de deshidrocloración anteriormente mencionadas, pero eligiendo como medio de reacción disoluciones acuosas micelares de hidróxido de cetiltrimetilamonio, CTAOH. Los datos cinéticos obtenidos pusieron de manifiesto la necesidad de considerar un camino de reacción a través del cual las moléculas de pesticida, que se encuentran localizadas en la pseudofase micelar, reaccionan con los iones hidróxido presentes en la fase acuosa. Los procesos de deshidrocloración del DDT, DDD y DDM también han sido estudiados por Nome y colaboradores en presencia de micelas funcionales de bromuro de hexadecildimetil-(2-hidroxietil)amonio [62]. En los casos anteriores, la elección del CTAB como tensioactivo no permitió el seguimiento de estos procesos en un intervalo de concentraciones de tensioactivo amplio.

Otro grupo de investigación que se ha ocupado del estudio de la deshidrocloración del DDT en medio básico es el dirigido por la profesora E. Rodenas. Este grupo ha estudiado el proceso en sistemas micelares catiónicos CTAB/alcohol

(alcohol= butanol y hexanol), y en microemulsiones de aceite en agua CTAB/1-hexanol/hexano (1:1:1/2). Los datos experimentales fueron explicados utilizando el modelo de pseudofase micelar y considerando un volumen molar de pseudofase micelar, \bar{v} , distinto para cada sistema [63] [64].

Las reacciones de deshidrocloración del DDT y el DDD en medio básico fueron también objeto de estudio por Nascimento y colaboradores [54]. Estos autores se ocuparon del efecto que tiene sobre la constante de velocidad observada, la adición de algunos electrolitos de fondo al medio de reacción, que en este caso, fueron disoluciones acuosas micelares de hidróxido de cetiltrimetilamonio, CTAOH. Para explicar los datos cinéticos obtenidos se utilizó el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico, teniendo en cuenta la influencia que tiene la presencia de electrolitos de fondo sobre el grado de disociación de los agregados micelares presentes en el medio de reacción.

Los procesos de deshidrocloración de los pesticidas clorados en medio básico presentan gran interés en el estudio de la reactividad química en sistemas micelares. La muy baja solubilidad de estas moléculas orgánicas permite asumir que estas reacciones se dan, únicamente, en la pseudofase micelar de los medios de reacción micelares. Esto tiene como consecuencia, que las ecuaciones cinéticas a considerar cuando se quieren explicar cuantitativamente los datos cinéticos obtenidos en sistemas micelares, sean sencillas, lo que tiene un especial interés cuando el objetivo que se persigue es investigar la influencia que tiene sobre la velocidad de un proceso químico, que tiene lugar en un sistema polidisperso, la adición de distintos aditivos, como electrolitos de fondo y alcoholes, así como la concentración de los mismos.

3.-EXPERIMENTAL

3.1.-REACTIVOS.

El 1,1,1- tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDT, así como el 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano, DDD, fueron de la casa Aldrich. El hidróxido sódico fue de la casa Merk. La concentración de las disoluciones de NaOH se determinaron por titulación.

Todos los tensioactivos fueron de la casa Aldrich y se utilizaron sin purificación previa.

a)-Tensioactivos catiónicos: bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB, y

bromuro de tetradeciltrimetilamonio, TTAB.

b)-Tensioactivos no iónicos: Polioxietilen(E9-10)t-octilfenol, Triton X-100, y polioxietilen(E-23)lauril eter, Brij₃₅.

El agua fue obtenida de un sistema Millipore Milli-Q, con una conductividad menor que 10^{-6} Scm⁻¹.

Todos los electrolitos utilizados fueron de la casa Merk.

Tanto el pireno como el acetonitrilo fueron de la casa Aldrich, así como el hexano y el isooctano.

Los alcoholes utilizados (etanol, propanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol y heptanol) fueron de la casa Merk y Sigma.

3.2- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ESTRUCTURALES.

Existen muchos y variados métodos para la obtención de los parámetros estructurales en sistemas micelares (la concentración micelar crítica, el número de agregación, tamaño micelar...). No obstante, en éste apartado sólo se trataran aquellos que se han utilizado en la presente memoria, y que se basan en medidas de conductividad eléctrica, medidas de fluorescencia, medidas de tensión superficial y medidas de dispersión de luz.

3.2.1. Conductividad eléctrica.

Las medidas de la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de tensioactivos iónicos dan información sobre la *cmc* y el grado de ionización micelar, α . Se aprecia un cambio brusco en la medida de la conductividad específica de una disolución acuosa de un tensioactivo iónico al variar la concentración de dicho tensioactivo, desde concentraciones menores a la *cmc* a concentraciones mayores

que la cmc. Esta puede explicarse si se tiene en cuenta que a concentraciones inferiores a la cmc existen monómeros libres del tensioactivo, que se comportan como electrolitos fuertes, mientras que por encima de la cmc se forman agregados micelares que se encuentran parcialmente ionizados.

Si se considera que las disoluciones acuosas de tensioactivos iónicos obedecen la ley de Kohlrausch [65], se puede calcular la conductividad específica de una disolución, κ , en términos de la conductividad equivalente de los correspondientes iones, λ_i . Así, cuando la concentración de tensioactivo total es menor que la cmc, el anión y el catión de los monómeros son los que contribuyen, de forma independiente, al valor de la conductividad específica de la disolución acuosa de tensioactivo. Si tomamos como ejemplo el tensioactivo, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, TTAB, su conductividad específica vendrá dada por la ecuación (3.2.1.1), en la que S_1 es la pendiente de la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de TTAB, a concentraciones de tensioactivo menores que la cmc.

$$\kappa = (\lambda_{Br^-} + \lambda_{TTA^+}) [TTAB_T] = S_1 [TTAB_T] \quad (3.2.1.1)$$

Una vez que la concentración de tensioactivo total sobrepasa el valor de la cmc, existen agregados micelares en disolución, y la conductividad específica sufre un cambio brusco debido a la ionización parcial de dichos agregados. El porcentaje de las contraiones que se encuentra en la interfase micelar, está controlado por la fracción de carga micelar neutralizada, $\beta=1-\alpha$. Según esto, la concentración de contraiones libres, iones Br^- en el caso del TTAB, será $[Br^-] = cmc + \alpha [TTAB_m]$, siendo $[TTAB_m] = [TTAB_T] - cmc$. La conductividad específica de una disolución acuosa de TTAB a concentraciones superiores a la cmc se puede considerar debida

a los iones que provienen de los monómeros (Br^- y TTA^+), las micelas y los contraiones Br^- , que provienen de la ionización de los agregados micelares. Así puede escribirse:

$$\kappa = (\lambda_{\text{Br}^-} + \lambda_{\text{TTA}^+})cmc + \lambda_{\text{Br}^-} \alpha [\text{TTAB}_m] + \lambda_m [\text{micelas}] \quad (3.2.1.2)$$

Teniendo en cuenta que $[\text{micelas}] = ([\text{TTAB}_T] - cmc) / N$, siendo N el número de agregación, y suponiendo que la contribución de las micelas al valor de la conductividad específica es la misma que la suma de las contribuciones de los monómeros que forman esa micela, entonces $\lambda_m = \alpha N \lambda_{\text{TTA}^+}$, y la ecuación (3.2.1.2) se convierte en la (3.2.1.3), en la que $S_2 (= S_1 \alpha)$ es la pendiente de la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de TTAB, para concentraciones de tensioactivo superiores a la cmc , y κ_0 es la correspondiente ordenada en el origen.

$$\kappa = (\lambda_{\text{Br}^-} + \lambda_{\text{TTA}^+})cmc(1 - \alpha) + (\lambda_{\text{Br}^-} + \lambda_{\text{TTA}^+})\alpha [\text{TTAB}_T] = \kappa_0 + S_2 [\text{TTAB}_T] \quad (3.2.1.3)$$

Este método denominado *método de las pendientes* [52], nos permite determinar el grado de ionización micelar, α , a partir del cociente de las pendientes de las representaciones lineales de la conductividad específica en función de la concentración de tensioactivo total obtenida por encima y por debajo de la cmc , correspondiendo el punto de corte al valor de la cmc .

Evans [66], también utiliza los valores de las pendientes obtenidas para concentraciones de tensioactivo por debajo (S_1) y por encima (S_2) de la cmc , para determinar α . No obstante, Evans considera que la contribución de una micela al valor de la conductividad específica no es igual a la suma de las conductividades de los monómeros que forman esa micela. En este caso se considera la ecuación (3.2.1.4), en la que m representa el número de contraiones ligados a la micela. De

ésta forma se encuentra que $(m/N) = 1 - \alpha = \beta$.

$$1000 S_2 = \frac{(N - m)^2}{N^{4/3}} (1000S_1 - \lambda_{Br-}) + \frac{(N - m)}{N} \lambda_{Br-} \quad (3.2.1.4)$$

Se ha comprobado que el método de Evans conduce a valores de α distintos de los determinados por el método de las pendientes; en general se obtienen valores de α más altos por éste último método que por el de Evans [66].

Los datos de conductividad que aparecen en la presente memoria fueron obtenidos con un conductímetro Crison MicroCM 2201 conectado a un termostato, con el fin de mantener constante la temperatura de medida en 298.2 ± 0.1 K. A partir de las representaciones de las variaciones de la conductividad cuando aumenta la concentración de tensioactivo, en presencia y ausencia de diferentes especies, se obtienen los valores de la cmc (figuras 3.2.1.1–3.2.1.18). Los resultados se recogen en el apartado correspondiente.

Figura 3.2.1.1

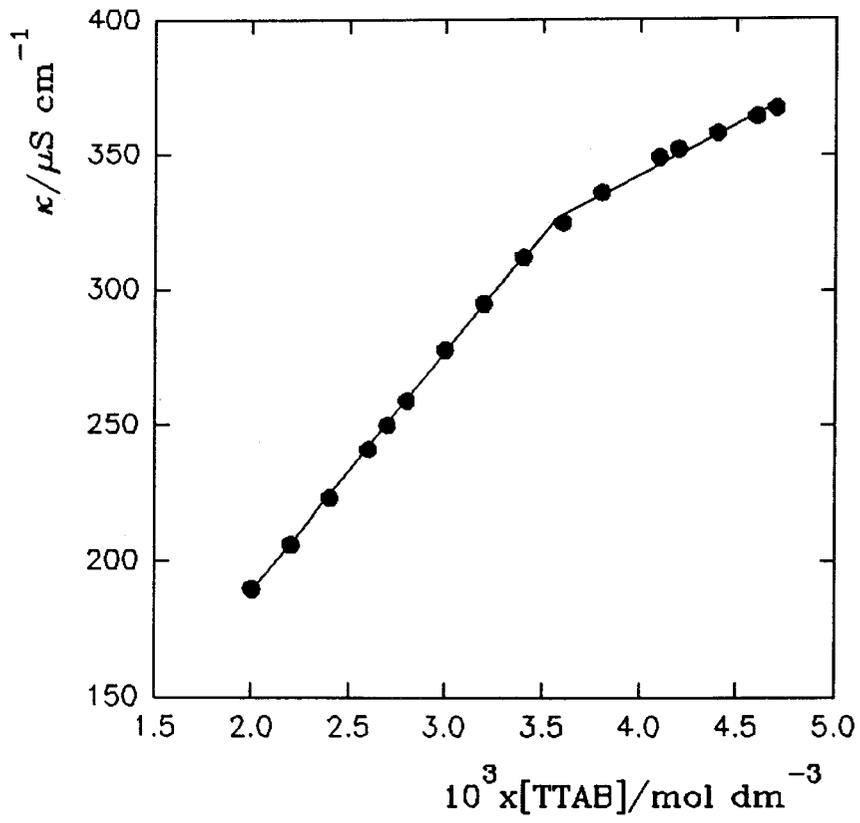


Figura 3.2.1.2

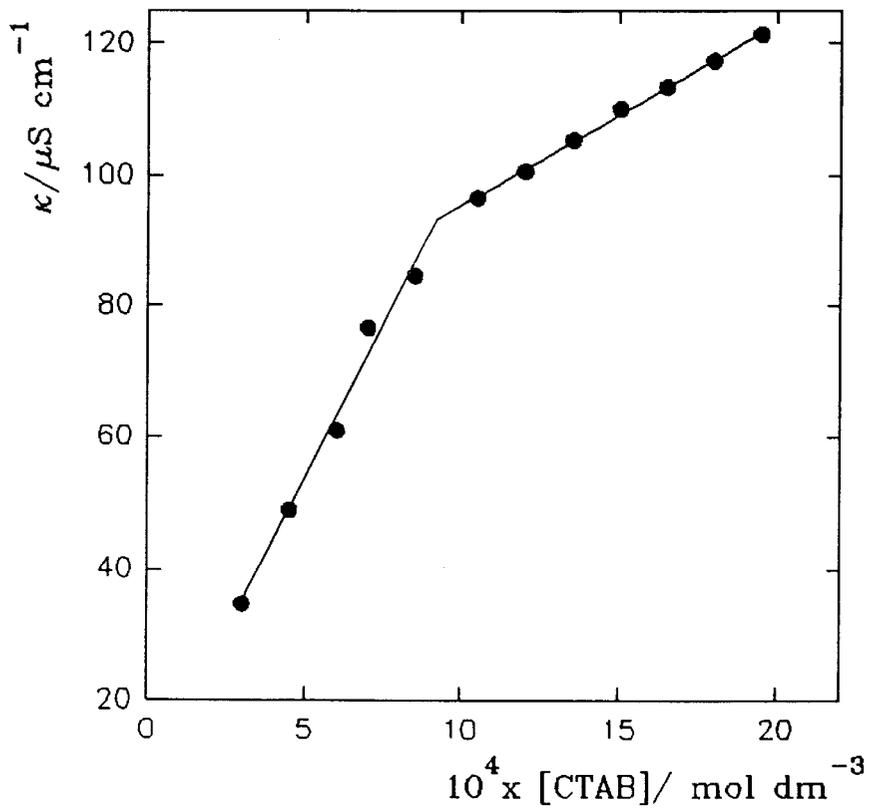


Figura 3.2.1.3

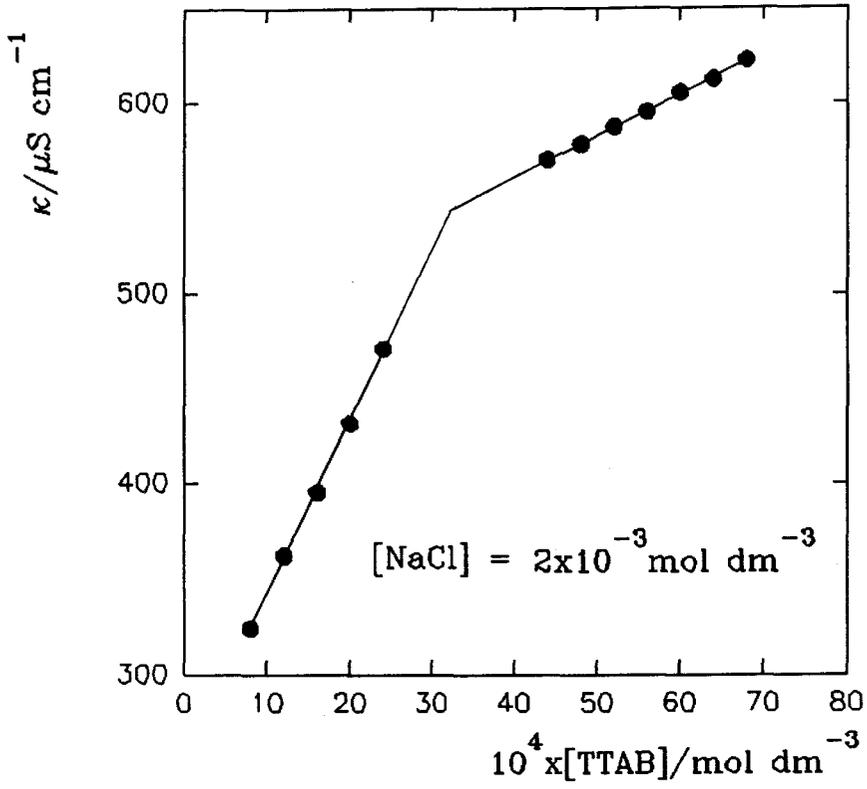


Figura 3.2.1.4

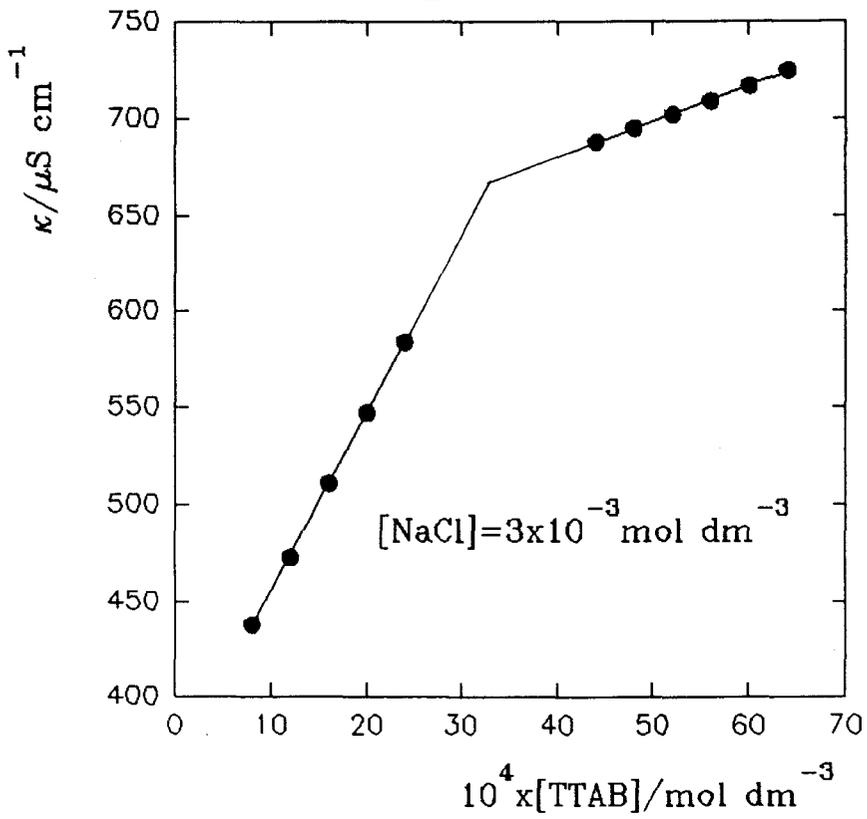


Figura 3.2.1.5

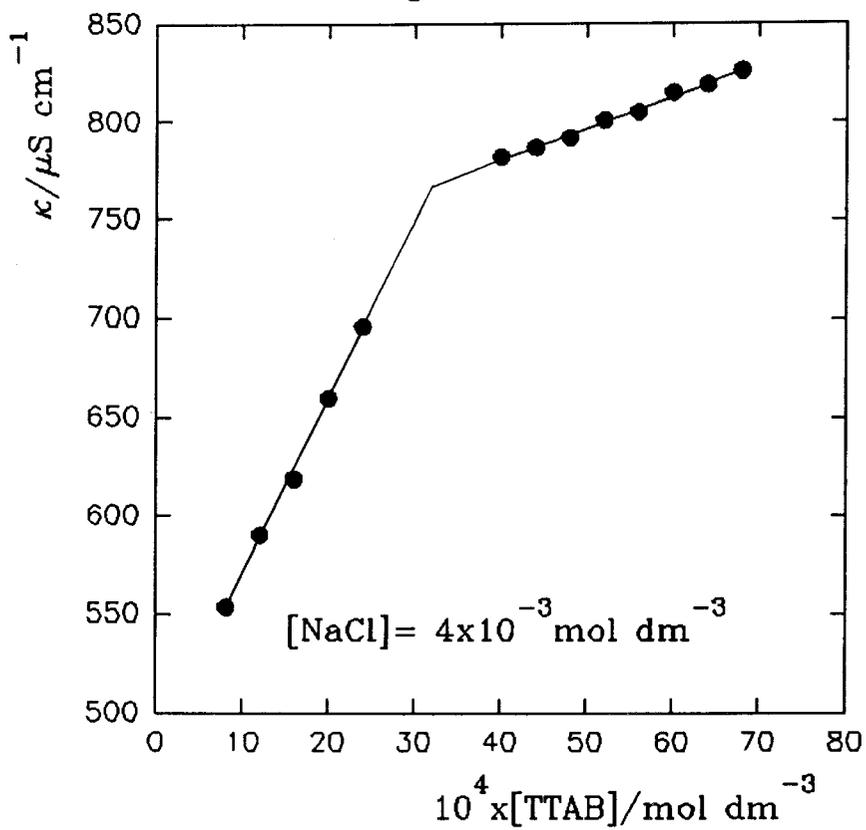


Figura 3.2.1.6

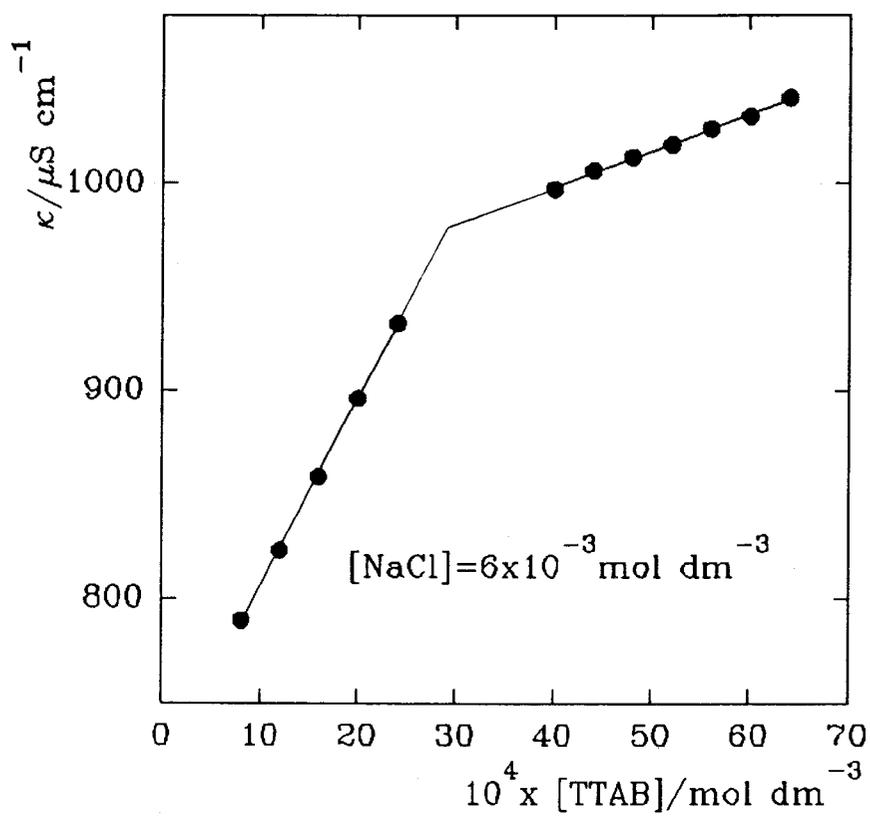


Figura 3.2.1.7

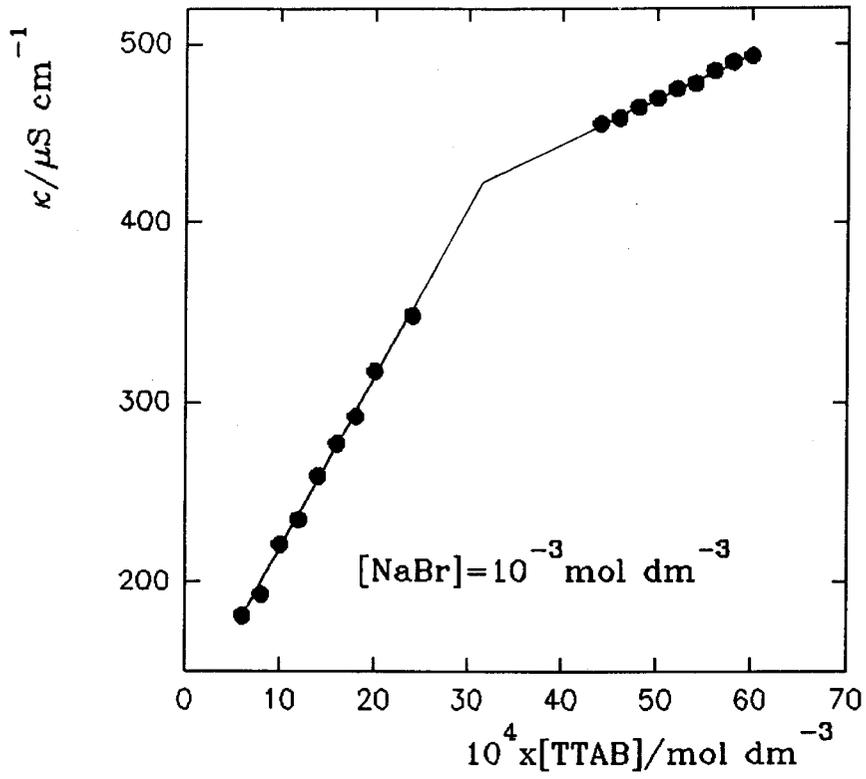


Figura 3.2.1.8

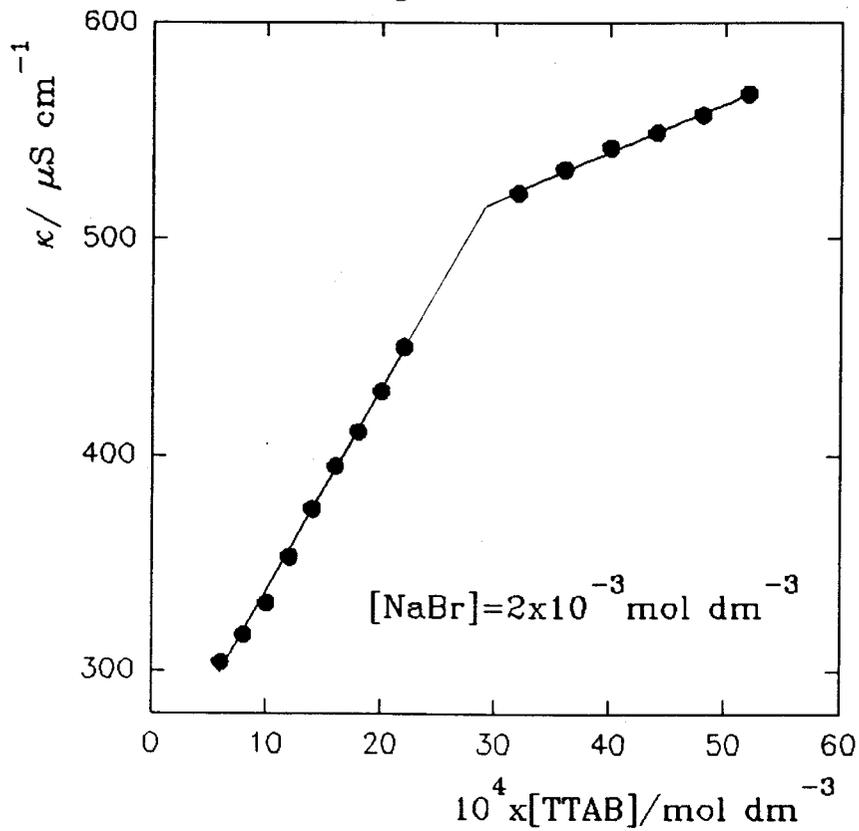


Figura 3.2.1.9

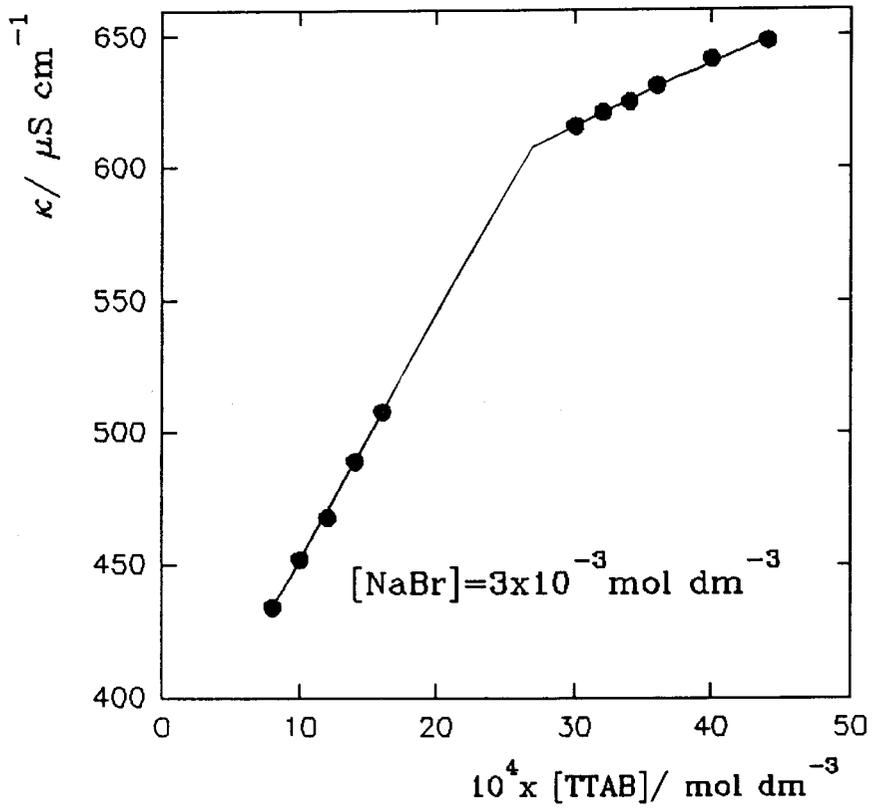


Figura 3.2.1.10

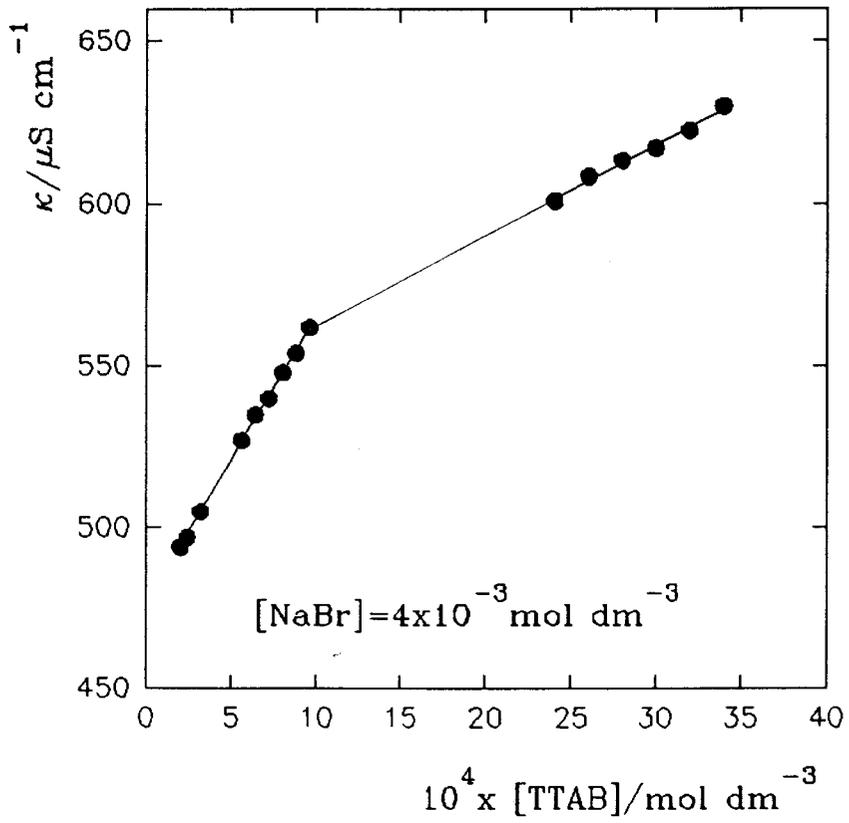


Figura 3.2.1.11

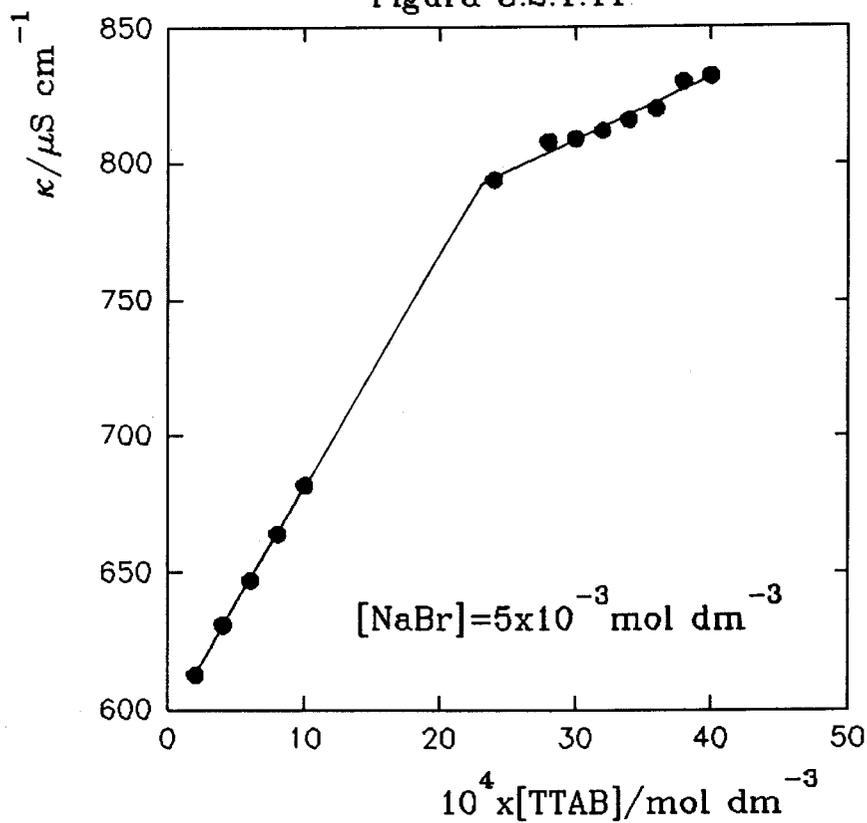


Figura 3.2.1.12

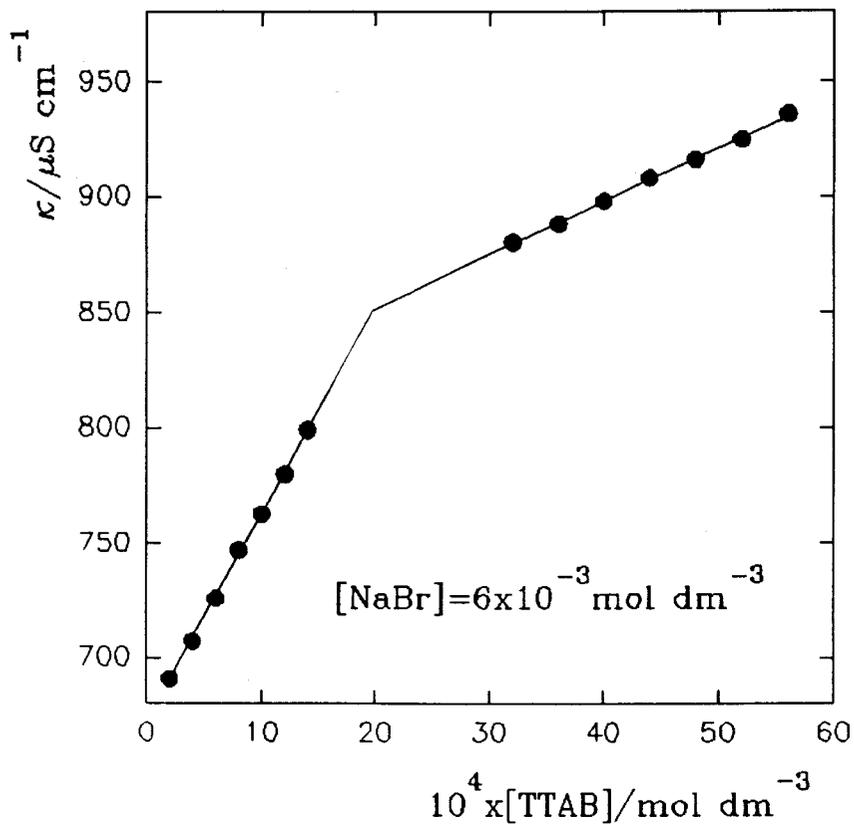


Figura 3.2.1.13

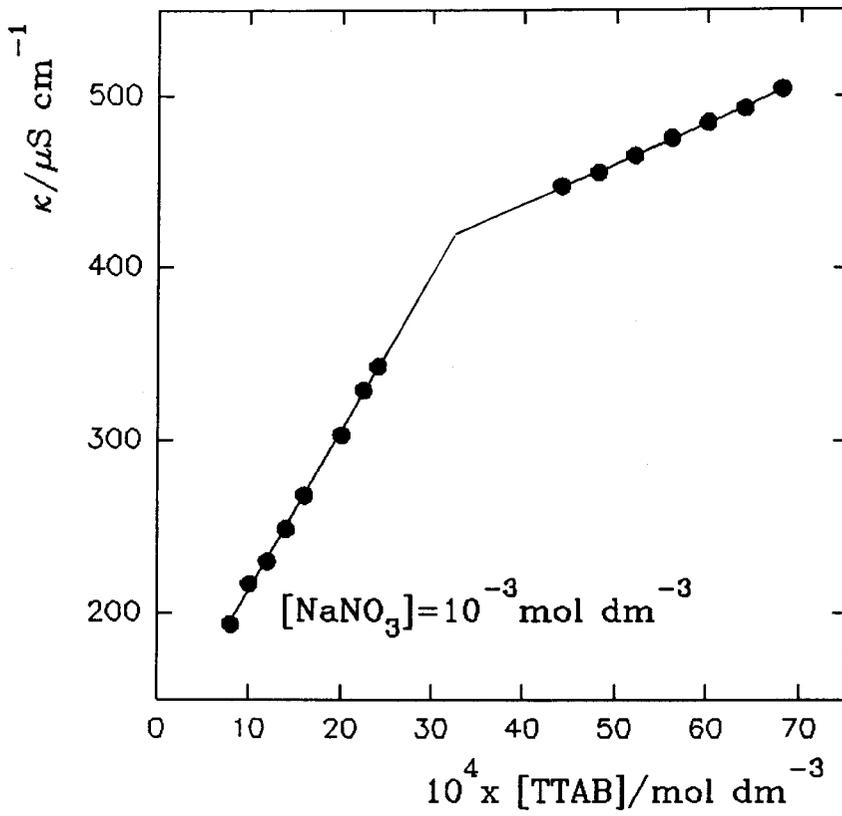


Figura 3.2.1.14

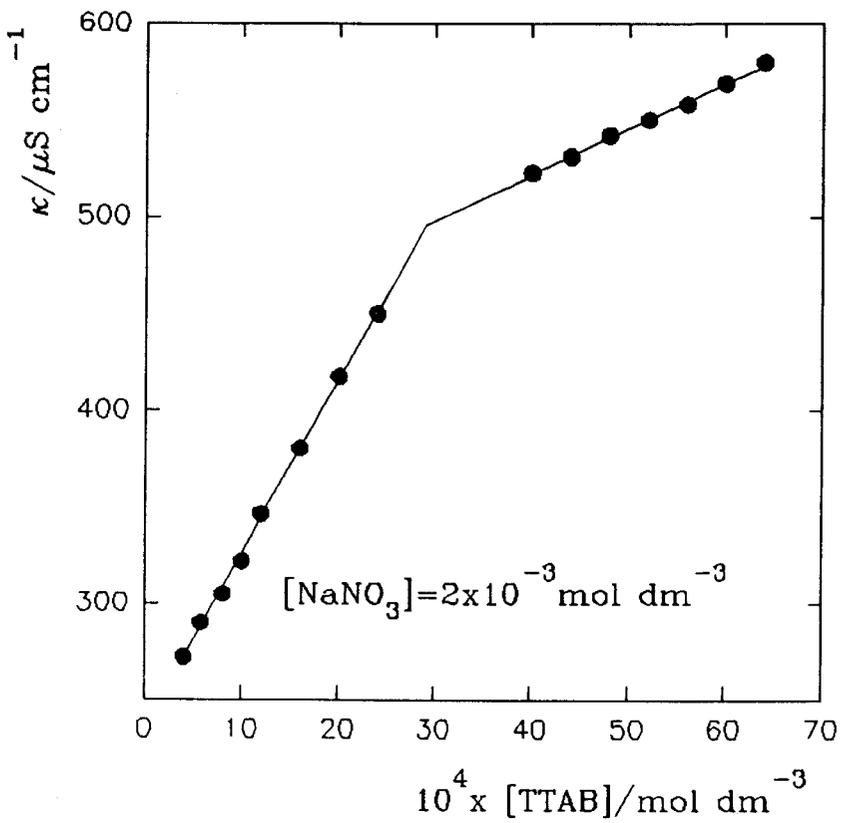


Figura 3.2.1.15

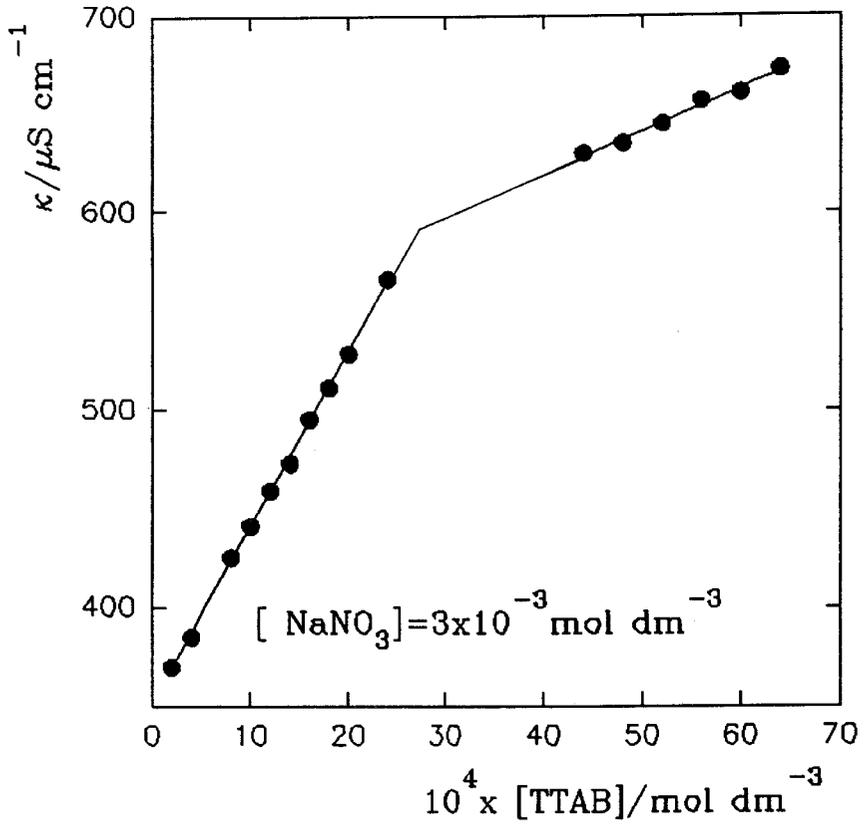


Figura 3.2.1.16

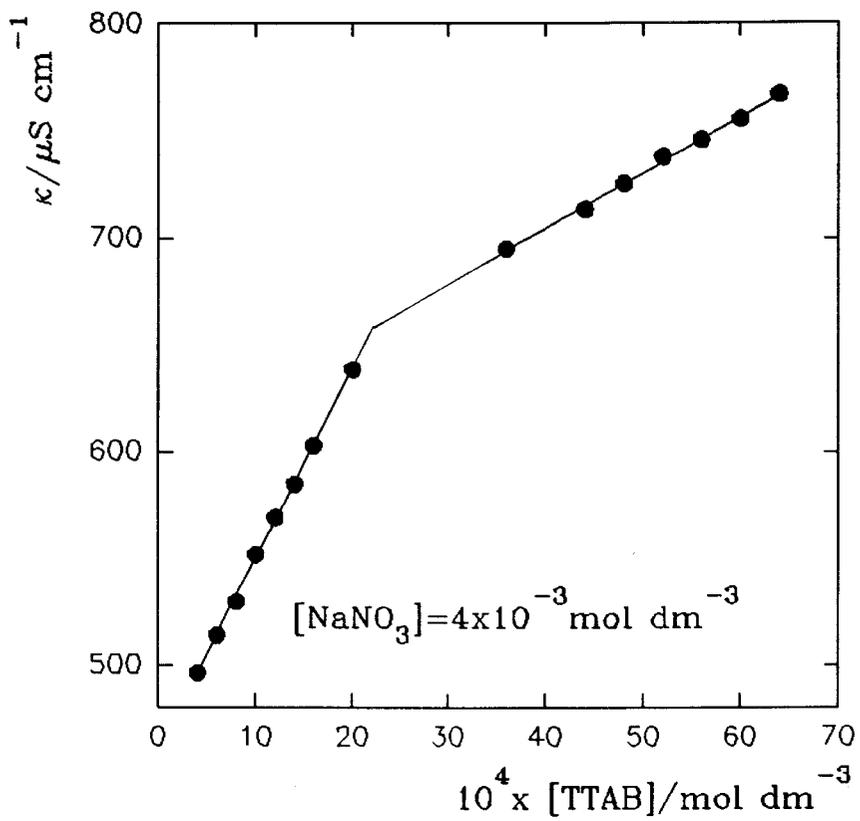


Figura 3.2.1.17

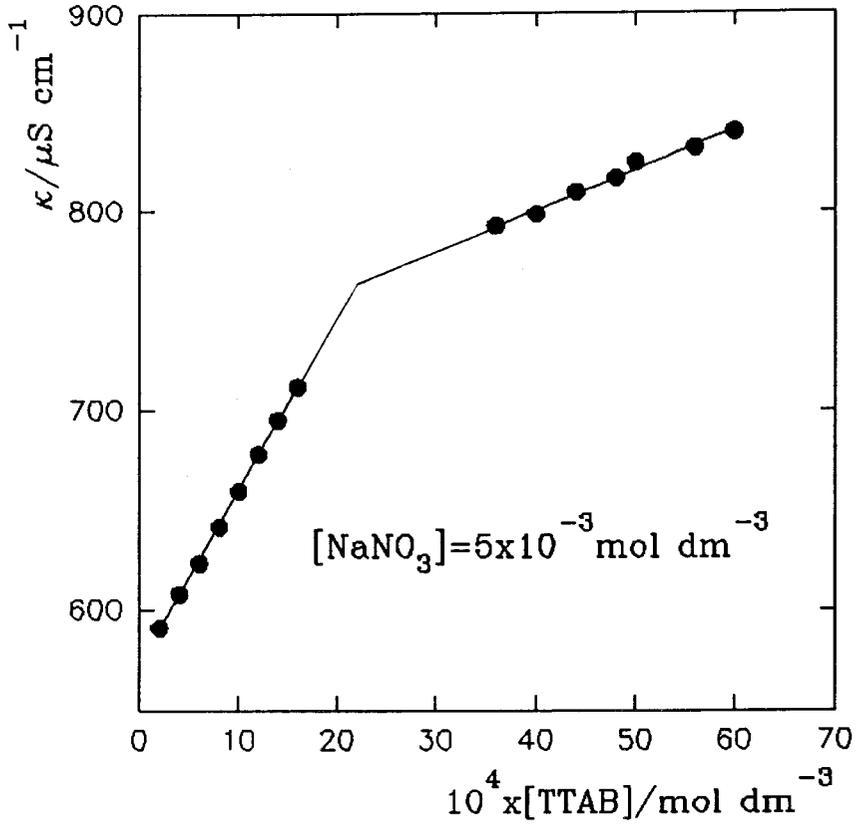
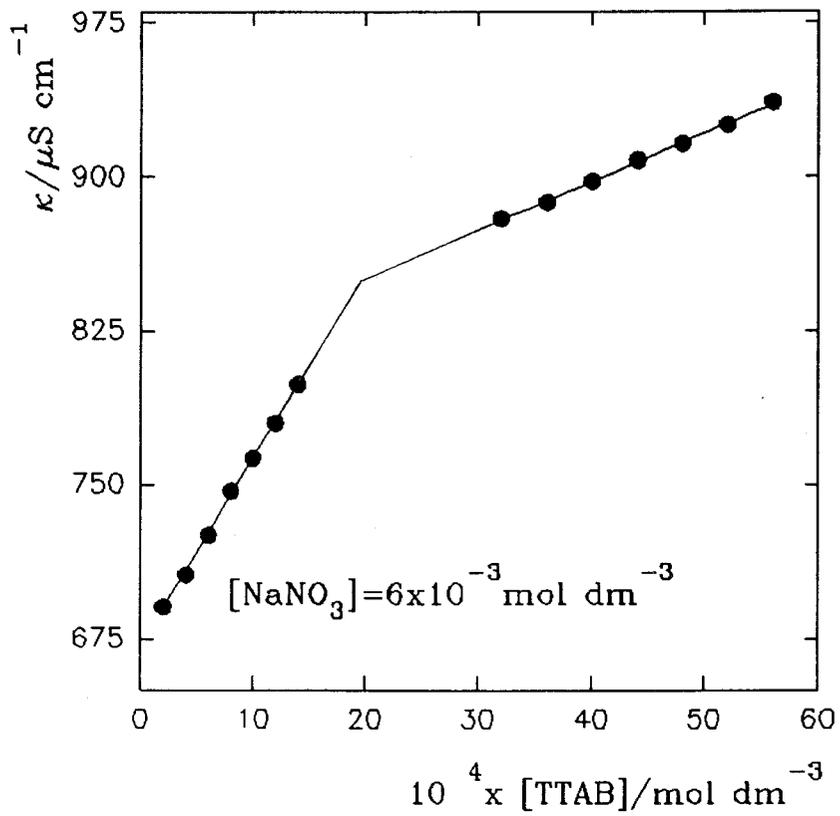


Figura 3.2.1.18



3.2.2.-Tensión superficial.

Las medidas de tensión superficial de disoluciones acuosas de tensioactivos, pueden usarse para el cálculo de la cmc. A bajas concentraciones de tensioactivo, es decir, por debajo de la cmc, la tensión superficial va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de tensioactivo, respondiendo el aumento de la concentración de éste en la interfase aire-disolución. Cuando se alcanza la cmc la tensión superficial permanece constante, porque un aumento en la concentración de tensioactivo supone un aumento del número de agregados micelares presentes en la disolución, permaneciendo aproximadamente constante la concentración de monómeros (cmc).

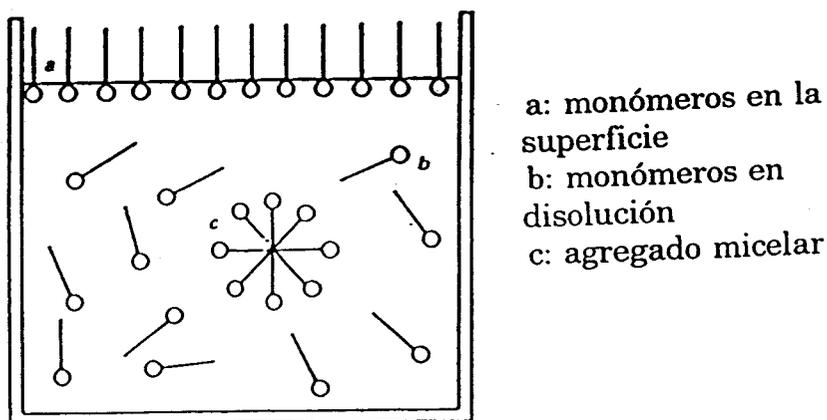


Figura 3.2.2.1

Las medidas se realizaron en un tensiómetro LAUDA (Lauda-Könishofen. República Federal Alemana), modelo 7201, con sistema de termostatación. Consta de un anillo de platino-iridio de 0.3 mm de grosor y un perímetro de 5.995cm. Se utiliza como patrón acetato de etilo que presenta una tensión superficial de 23.1 mN cm^{-1} .

Previamente a cada medida, el anillo se calentó brevemente, hasta su incandescencia manteniéndolo sobre la llama de un mechero Bunsen. Por otra parte, el vaso termostatizado se limpia con mezcla crómica, se lava con agua

destilada y finalmente se seca, antes de añadirle la disolución de trabajo. La precisión en las medidas es de $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$.

Esta técnica se utilizó, tanto en el caso de tensioactivos neutros como de tensioactivos iónicos, para ver la influencia de la concentración hidróxido sódico sobre la cmc de estas disoluciones acuosas micelares. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.2.2.1 a 3.2.2.10.

Figura 3.2.2.1

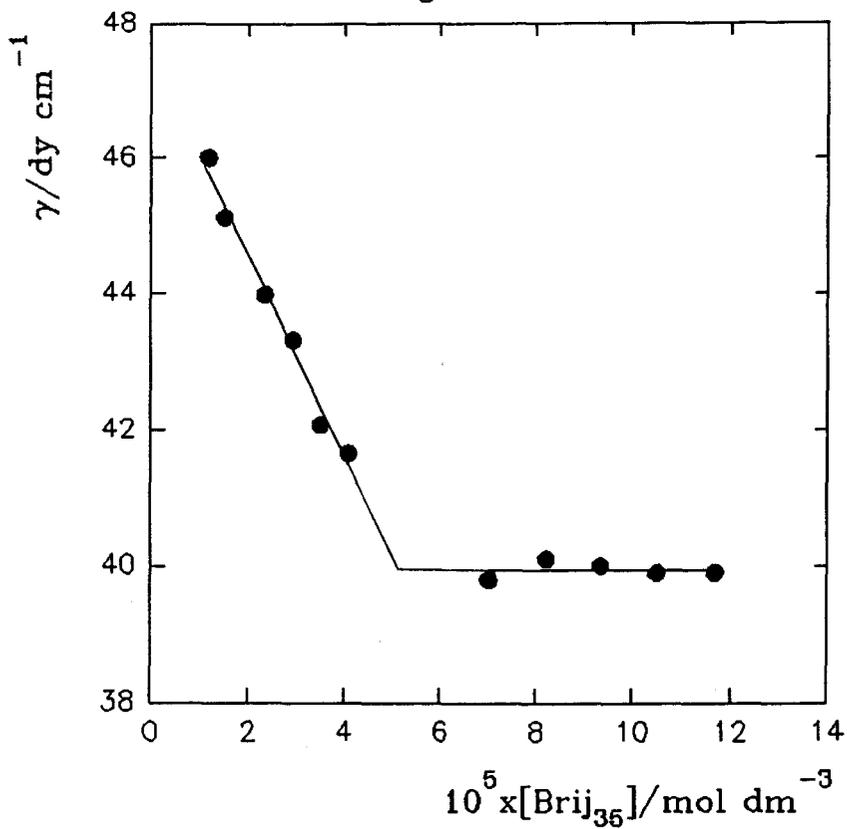


Figura 3.2.2.2

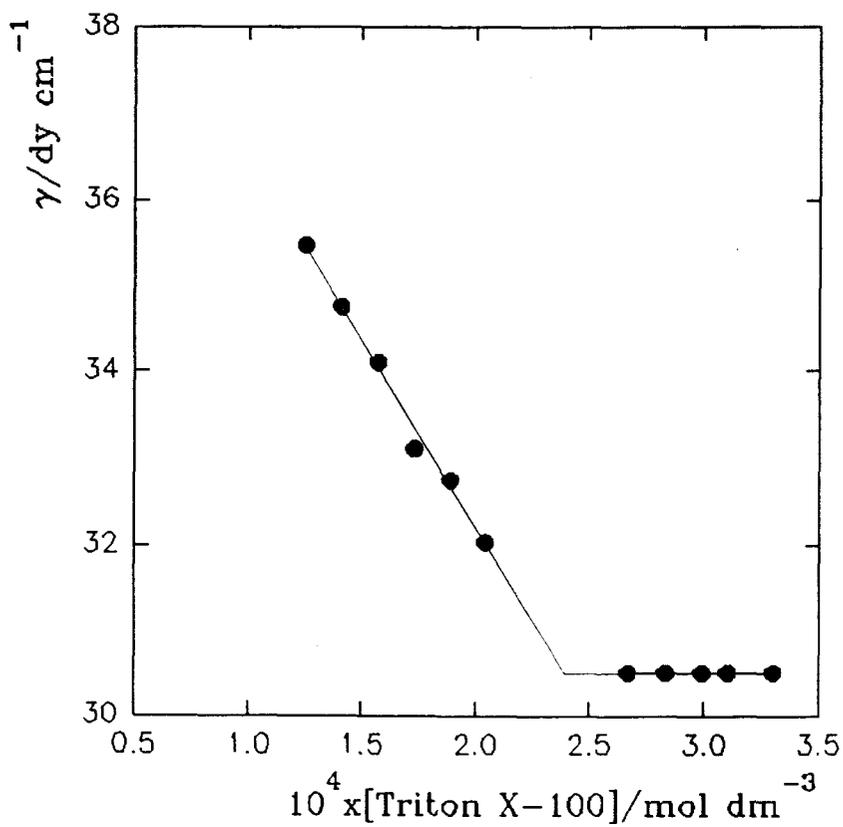


Figura 3.2.2.3

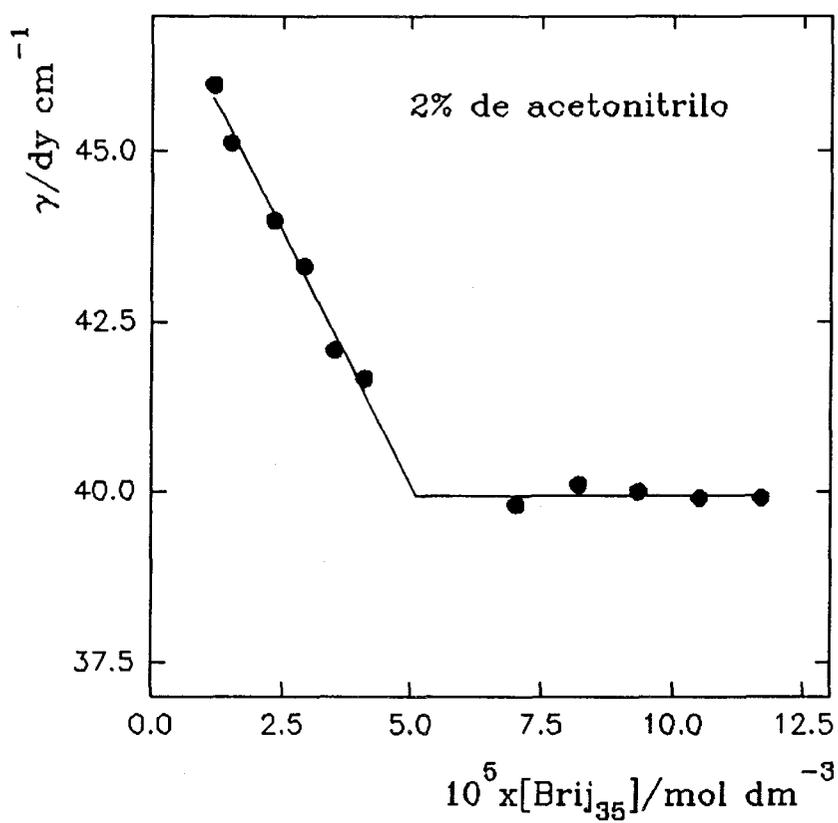


Figura 3.2.2.4

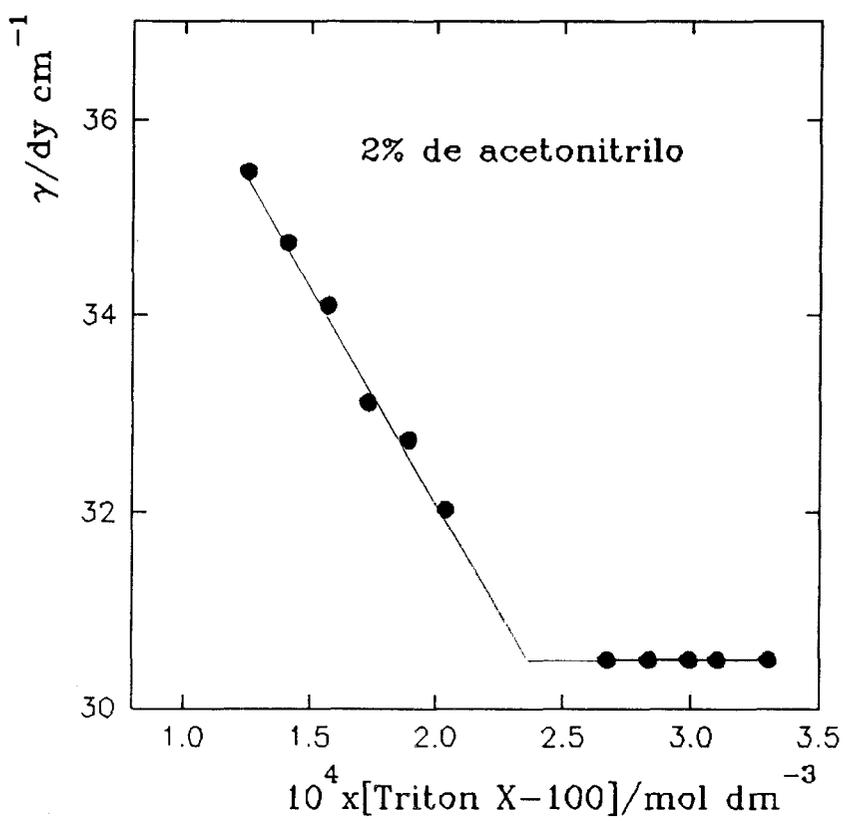


Figura 3.2.2.5

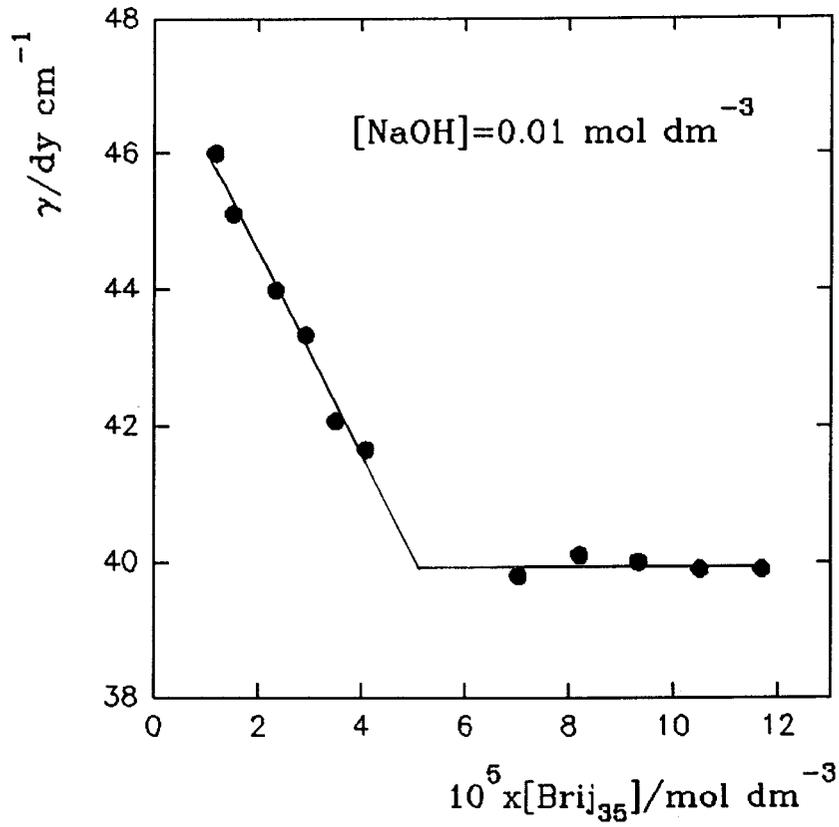


Figura 3.2.2.6

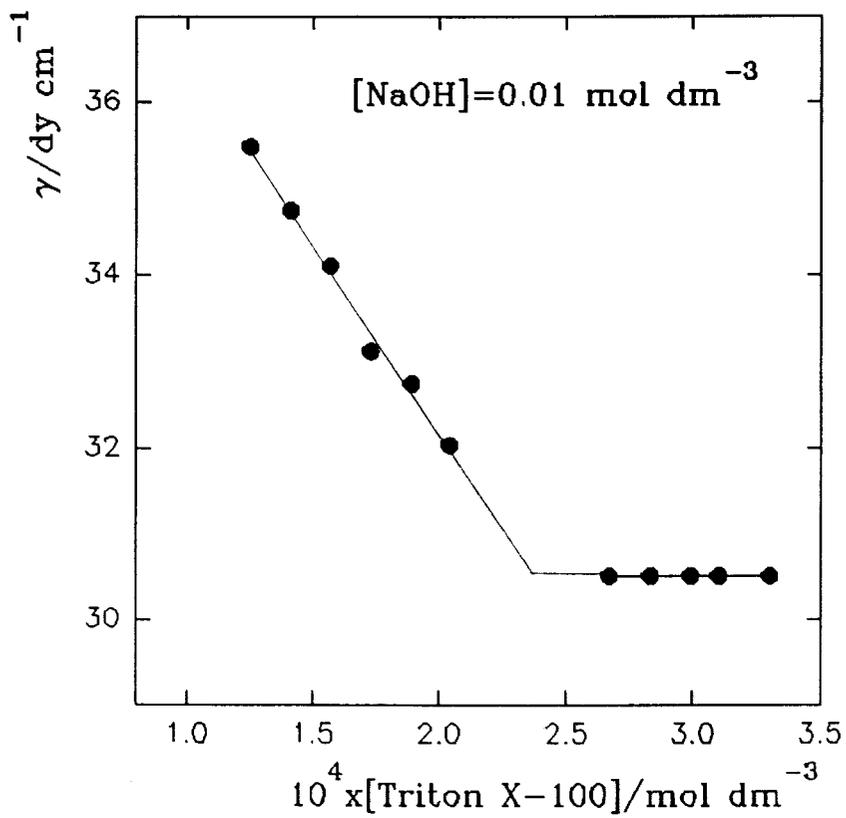


Figura 3.2.2.7

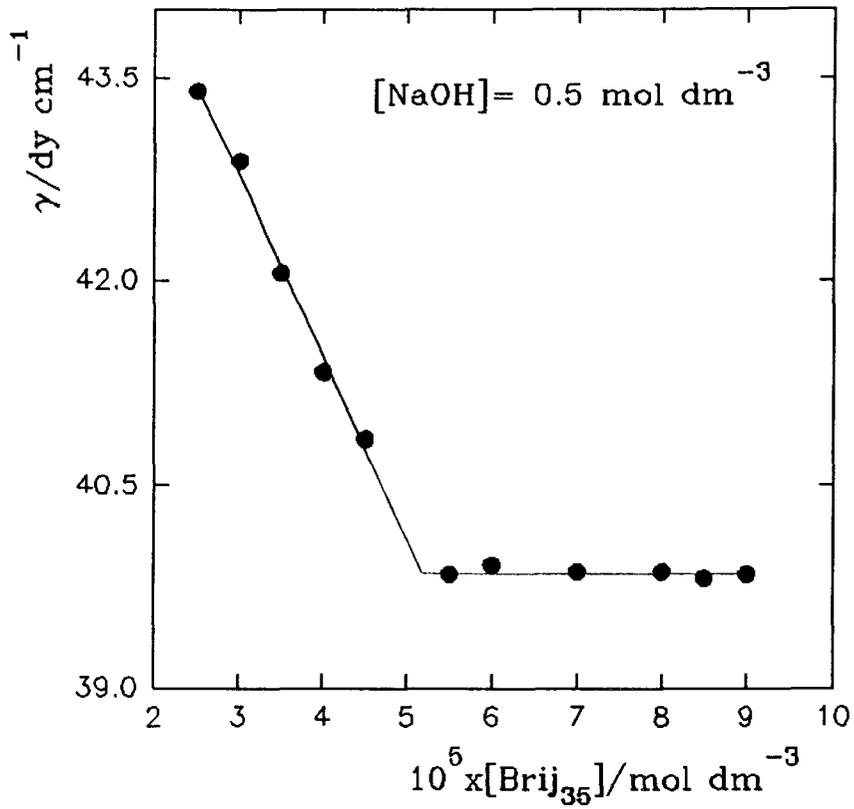


Figura 3.2.2.8

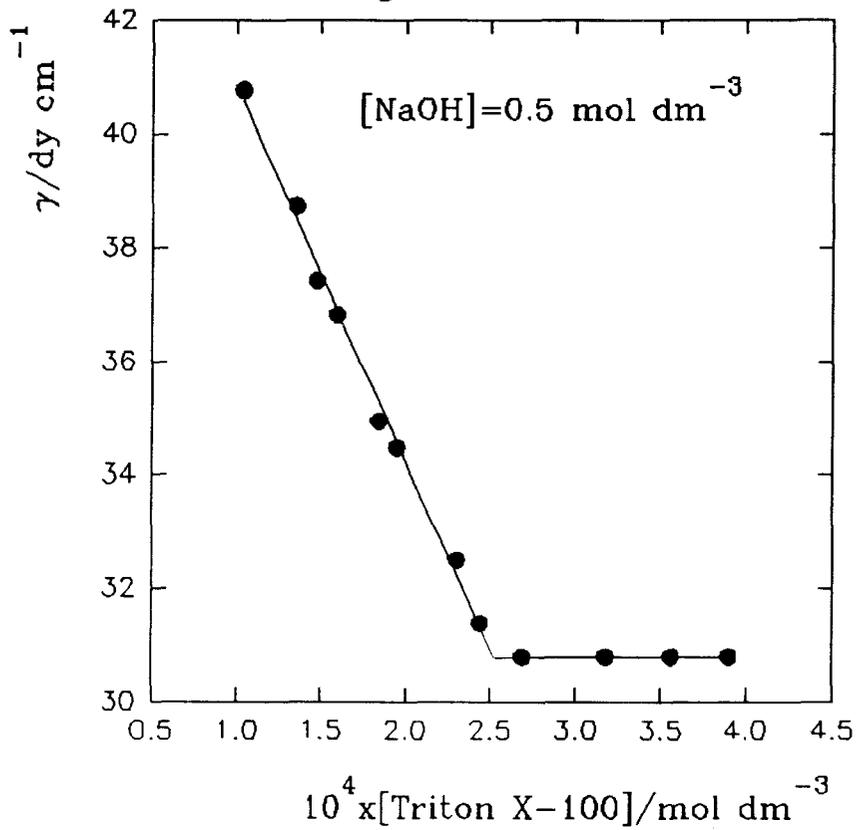


Figura 3.2.2.9

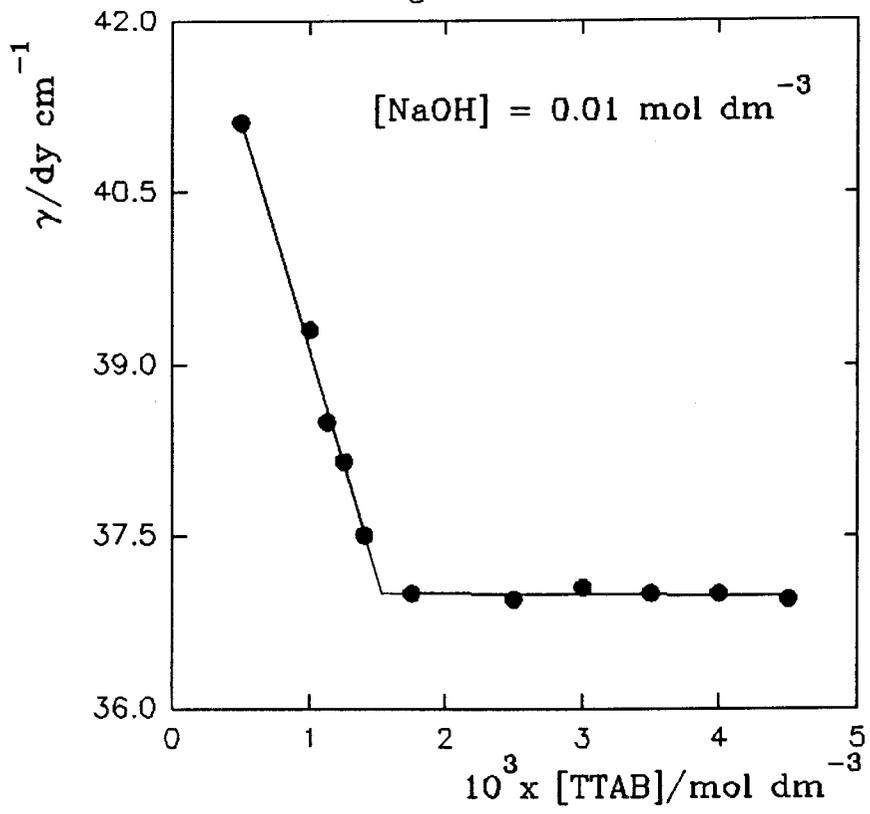
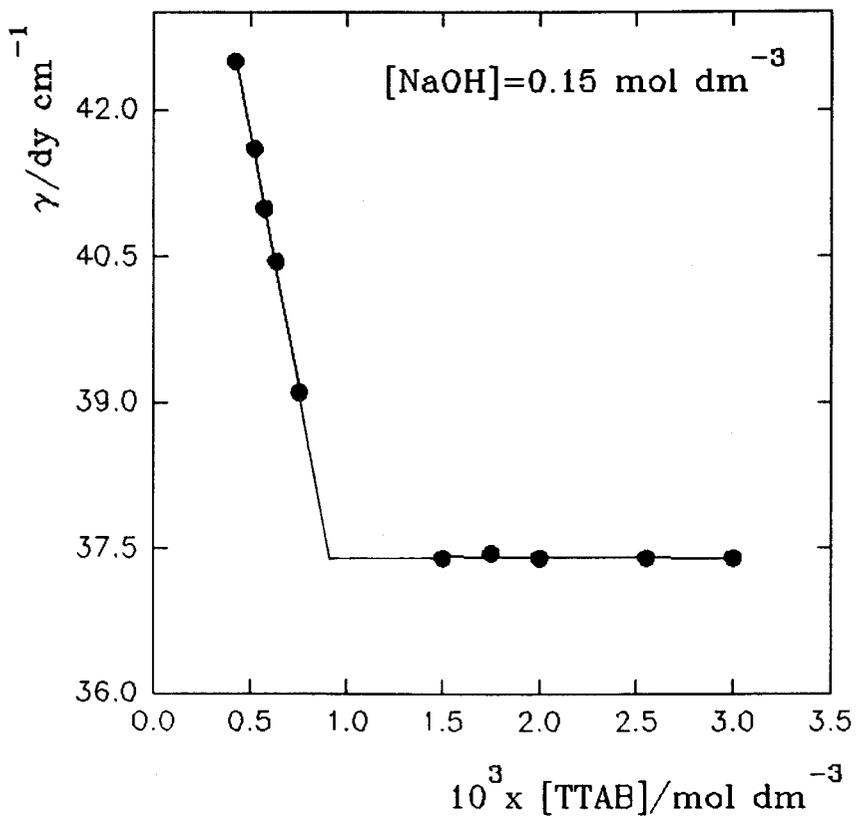


Figura 3.2.2.10



3.2.3.-Medidas de dispersión de luz.

Las técnicas de dispersión de la radiación figuran hoy en día entre los métodos más versátiles y útiles para estudiar el comportamiento de los sistemas polidispersos, tanto desde el punto de vista estructural como desde el punto de vista dinámico [67][68]. Así los experimentos de dispersión de luz o estática de disoluciones diluidas son capaces de proporcionarnos el peso molecular de los agregados presentes, así como parámetros característicos de sus dimensiones (si el peso molecular es suficientemente alto). Por otra parte, los experimentos de dispersión de luz dinámica proporcionan el coeficiente de difusión traslacional de los agregados, relacionado con el denominado tamaño hidrodinámico.

La técnica de dispersión de neutrones con longitudes de onda corta se ha utilizado en esta memoria, para obtener información de las disoluciones acuosas de los tensioactivos no iónicos Triton X-100 y Brij₃₅.

El equipo que se ha empleado para hacer las medidas consiste básicamente en una fuente de radiación, un baño termostático en donde se encuentra la muestra y un fotomultiplicador que recoge la radiación dispersada y la envía a un correlador. La fuente de radiación es un láser de Ar⁺ de la casa Coherent, modelo Innova 300, que proporciona luz polarizada verticalmente, se ha empleado la línea de longitud de onda 514 nm. La luz antes de llegar a la muestra, se hace pasar por una lente que enfoca el haz en el centro de la misma, después, una apertura filtra el haz, aumentando su pureza. La muestra, de la que luego hablaremos con más detalle, se coloca dentro de una célula de cuarzo que es un cilindro con una sola base. En la superficie cilíndrica las dos partes diametralmente opuestas por las que entra y sale el haz del láser están pulidas. Esta célula se llena con agua desionizada, que tiene dos misiones: por un lado, mantiene constante la

temperatura de la muestra y por otro, dado que los índices de refracción del agua y del cuarzo son parecidos, reduce en gran medida la refracción del haz. Para evitar que el baño tenga partículas de polvo en suspensión que interfieran en las medidas, se utiliza una bomba peristáltica de la firma Malvern que hace pasar el agua primero por un prefiltro de celulosa tipo "A/E glass" y después por un filtro de nylon con $0.2 \mu\text{m}$ de poro, ambos de la casa Gelman Sciences.

La temperatura del baño se mide con una resistencia de platino, PT100, que tiene un error de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Cuando es necesario una resistencia eléctrica calienta el baño.

El fotomultiplicador, de Malvern, está montado sobre un brazo giratorio que mueve un motor, Malvern modelo PCS7, lo que permite medir a distintos ángulos con una precisión de $\pm 1^\circ$ gracias a un goniómetro acoplado al montaje. Previamente al proceso de medida, es necesario alinear el fotomultiplicador para recoger únicamente la radiación que proviene del volumen, muy pequeño, de la muestra que es iluminado por el haz del láser.

El fotomultiplicador transforma cada electrón que recibe en un chorro de 10^6 electrones. A su salida, un convertidor analógico-digital, que es también discriminador y amplificador, elimina todos los pulsos cuya intensidad es menor que un cierto valor, y transforma los demás en pulsos lógicos TTL. Estos son los que recibe el correlador Malvern, Serie 7032 Multi-8, que cuenta con 256 canales.

Por último un ordenador en el que está instalado el software PCS de Malvern controla el motor del fotomultiplicador así como el correlador y procesa parcialmente la información que le llega desde éste último.

Las medidas de dispersión de luz dinámica fueron realizadas con disoluciones micelares de tensioactivos no iónicos (Triton X-100, y Brij₃₅) a

diferentes concentraciones de tensioactivo y a un ángulo de dispersión de 90°. Las concentraciones de tensioactivo utilizadas fueron, en cada caso, las siguientes:

[Brij₃₅]: 1.16×10^{-3} , 10^{-3} , 10^{-2} , 2.14×10^{-2} , 3.01×10^{-2} , 5.02×10^{-2} mol dm⁻³

[Triton X-100]: 2×10^{-3} , 5.7×10^{-3} , 10^{-2} , 2.05×10^{-2} , 2.83×10^{-2} , 4.79×10^{-2} mol dm⁻³.

En todas las experiencias se encontraron funciones de autocorrelación bimodales, como se observa en las figuras 3.2.3.1 y 3.2.3.2 correspondientes a [Tritón X-100]= 5.74×10^{-3} mol dm⁻³ y [Brij₃₅]= 2.16×10^{-2} mol dm⁻³, respectivamente (ángulo de 90°). En dichas figuras $g^{(2)}$ es la función de autocorrelación de las intensidades normalizada. Dicha función de autocorrelación de intensidades se define como el promedio temporal del producto de la intensidad de luz difundida en dos tiempos discretos separados por un intervalo Δt . Las figuras 3.2.3.1 y 3.2.3.2 han sido analizadas ajustando la función de correlación anterior a una suma de exponenciales (en este caso dos) mediante el programa REPES [69], que realiza la transformada inversa de Laplace (figuras 3.2.3.3 y 3.2.3.4 para [Triton X-100]= 5.74×10^{-2} mol dm⁻³ y para el [Brij₃₅]= 2.16×10^{-2} mol dm⁻³, respectivamente). Este comportamiento fue encontrado por otros autores para disoluciones acuosas micelares de Brij₃₅ y Triton X-100 [70][71]. Al representar las frecuencias obtenidas del ajuste anterior frente al cuadrado del vector de onda (q^2), se comprueba la variación angular, que cuando es lineal, como en este caso, indica un comportamiento difusivo de las micelas, esto es, $\Gamma = Dq^2$, donde Γ es la constante de decaimiento en s⁻¹, siendo $\Gamma = 1/\tau$, D es el coeficiente de difusión aparente y q es el vector de onda de dispersión, $q = 4\pi n \sin(1/2\theta)/\lambda$, donde θ es el ángulo de dispersión, λ la longitud de onda de la radiación en el vacío, y n el índice de refracción del medio. Todo esto permite obtener el coeficiente de difusión aparente a partir de la pendiente de la representación gráfica de Γ frente a q^2 ,

Figura 3.2.3.1

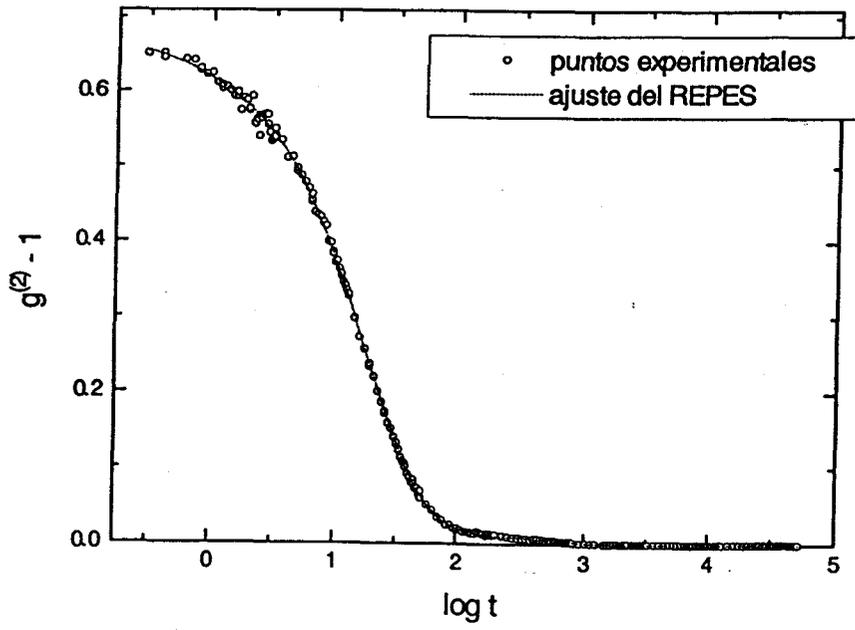


Figura 3.2.3.2

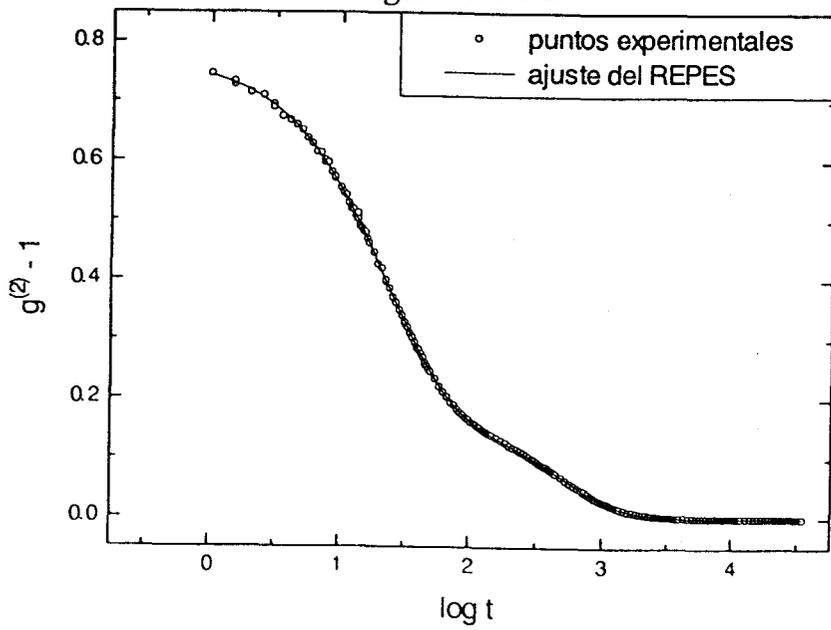


Figura 3.2.3.3

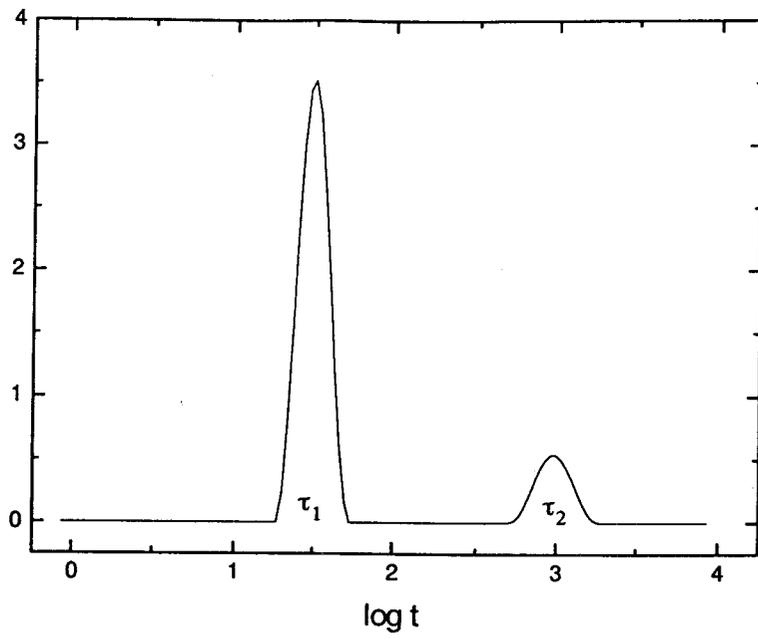
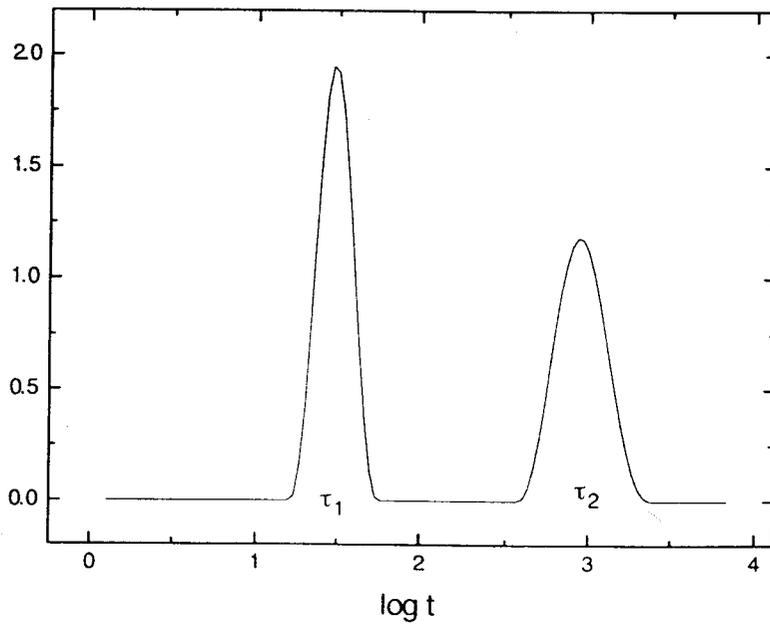


Figura 3.2.3.4



para cada una de las concentraciones de tensioactivo utilizadas. La figura 3.2.3.5 para [Triton X-100]= 2.05×10^{-2} mol dm⁻³ y la figura 3.2.3.6 para [Brij₃₅]= 2.14×10^{-2} mol dm⁻³, son un ejemplo de dichas representaciones.

En el caso de partículas esféricas el coeficiente de difusión aparente, D , está relacionado con el radio hidrodinámico aparente, R_h^{app} , por la relación de Stokes-Einstein:

$$D = k_B T / (6\pi\mu R_h^{app}) \quad (3.2.3.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y μ es la viscosidad del medio. De los dos decaimientos (figuras 3.2.3.3 y 3.2.3.4 para el Triton X-100 y Brij₃₅ respectivamente), el más rápido es el que corresponde a la difusión de los agregados micelares, mientras que el lento se correspondería con la difusión de los clusters de esos agregados, en equilibrio con las micelas, presentes en el sistema [70][71]. La variación del coeficiente de difusión micelar aparente, con la concentración de tensioactivo es para ambos tensioactivos, a concentraciones bajas, prácticamente lineal (figuras 3.2.3.7 y 3.2.3.8 para Triton X-100 y para el Brij₃₅ respectivamente) y la extrapolación a dilución infinita ($C=0$) permite obtener el coeficiente de difusión a dilución infinita (D_0), a partir del cual se obtienen los radios hidrodinámicos haciendo uso de la ecuación 3.2.3.1.

También se realizaron medidas de dispersión de luz dinámica en presencia de NaOH 0.5 mol dm⁻³. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que la presencia de esta alta concentración de hidróxido sódico no afecta al radio hidrodinámico de los agregados micelares no iónicos.

Las medidas de dispersión de luz estática se llevaron a cabo en presencia de las mismas concentraciones de tensioactivo utilizadas para las medidas de dispersión de luz dinámica y a cinco ángulos de dispersión diferentes entre 30° y

Figura 3.2.3.5

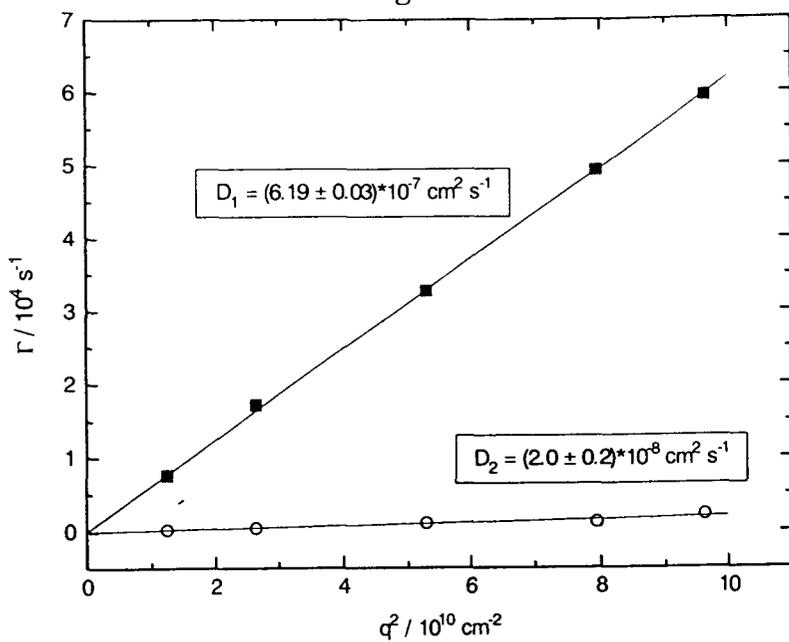


Figura 3.2.3.6

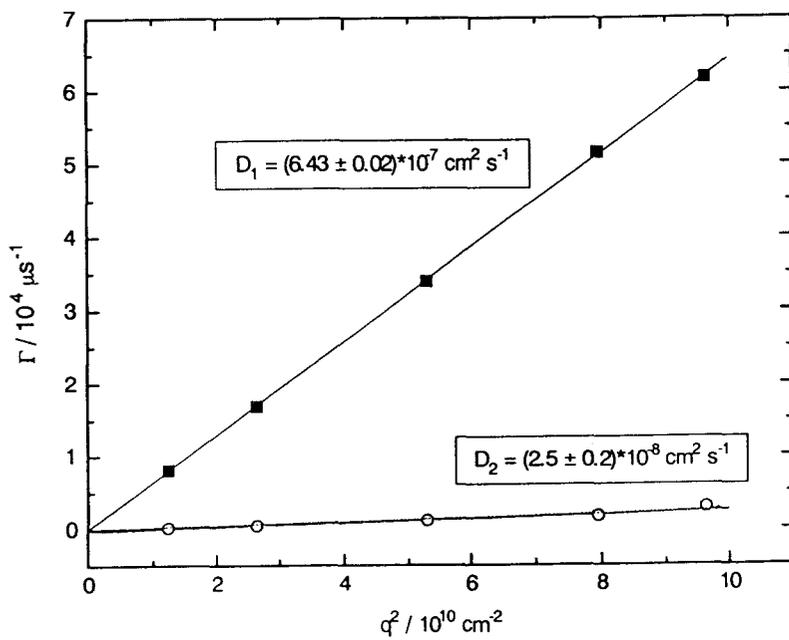


Figura 3.2.3.7

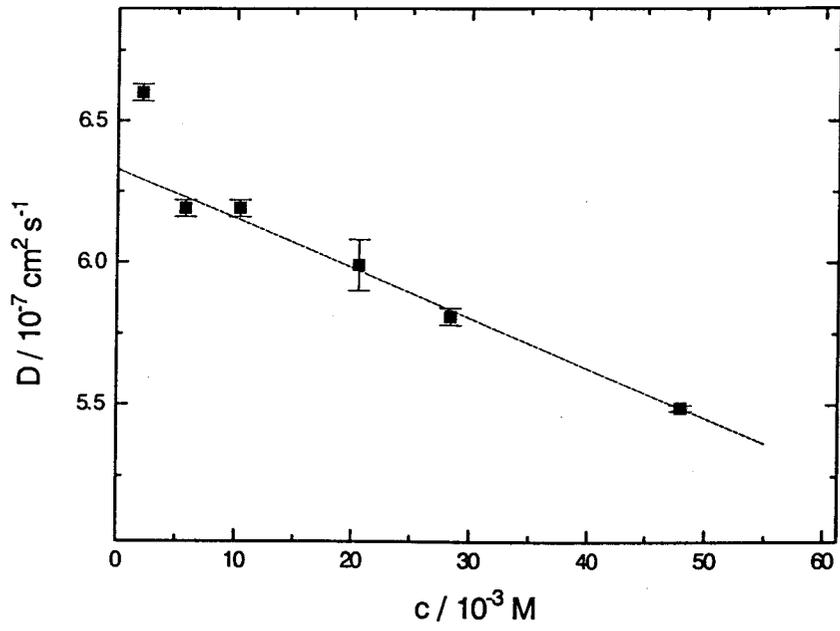
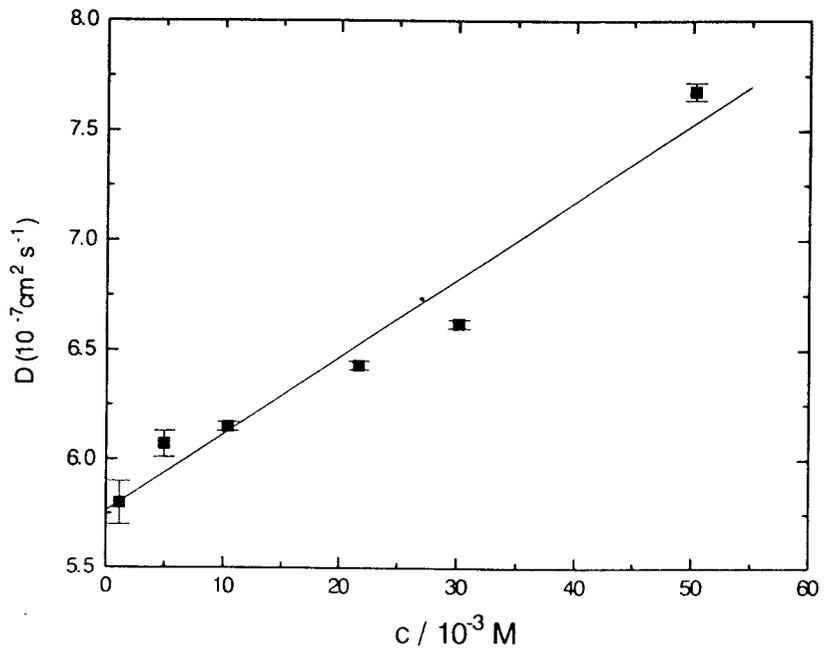


Figura 3.2.3.8



140°. Este tipo de medidas permiten obtener información sobre los pesos moleculares de los agregados micelares, así como sobre las interacciones que existen entre ellos, a partir de la dependencia angular de las intensidades de luz dispersada.

El cociente $Kc/\Delta R_\theta$ donde K es una constante óptica, c es la concentración de tensioactivo presente en el sistema, e ΔR_θ es la relación o razón Rayleigh (que se define como la intensidad dispersada por la muestra menos la intensidad dispersada por el disolvente, partido por la intensidad dispersada por el tolueno), puede expresarse de la forma:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = M_{app}^{-1} + A \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.2.3.2.)$$

donde A es una constante y θ es el ángulo de dispersión. Cuando se representa el cociente $Kc/\Delta R_\theta$ frente al $\operatorname{sen}^2 \theta/2$, se encuentra una línea recta (figuras 3.2.3.9 y 3.2.3.11 para el Triton X-100 y Brij₃₅ respectivamente) de cuya ordenada en el origen se obtiene el peso molecular aparente, M_{app} , para cada concentración de tensioactivo. Posteriormente se representa el inverso de los pesos moleculares aparentes frente a la concentración de tensioactivo. Esta representación gráfica es una línea recta (figuras 3.2.3.10 y 3.2.3.12 para el Triton X-100 y para el Brij₃₅ respectivamente), de cuya ordenada en el origen se puede obtener el peso molecular a dilución infinita (M_w) es decir el peso molecular de un agregado micelar. Dicho peso molecular, dividido por el peso molecular de un monómero proporciona el número de agregación.

Figura 3.2.3.9

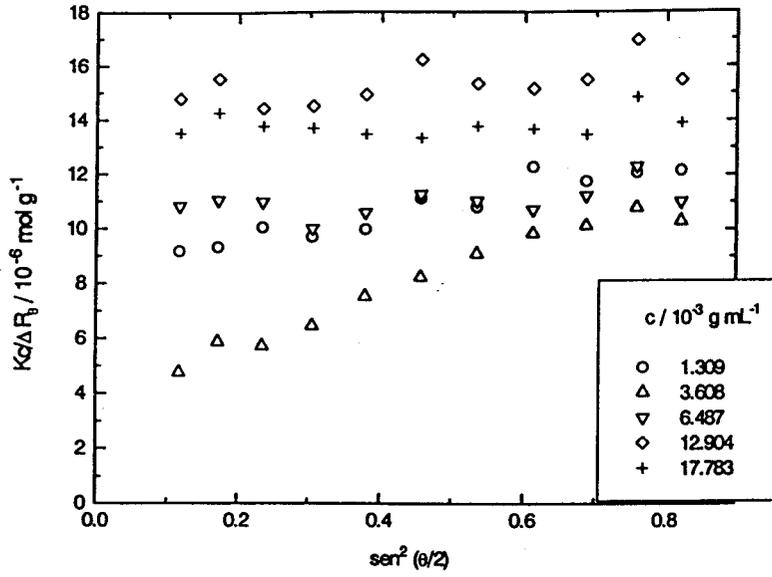


Figura 3.2.3.10

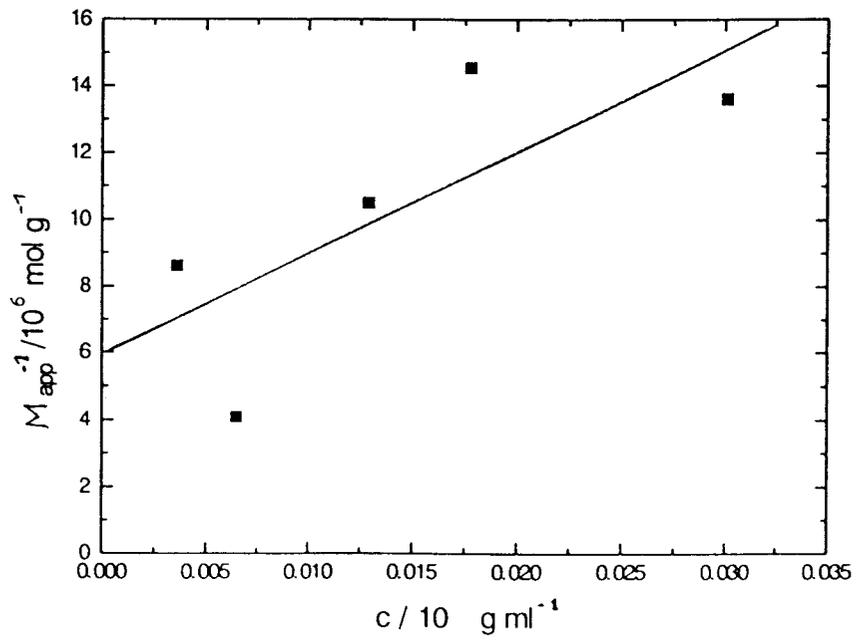


Figura 3.2.3.11

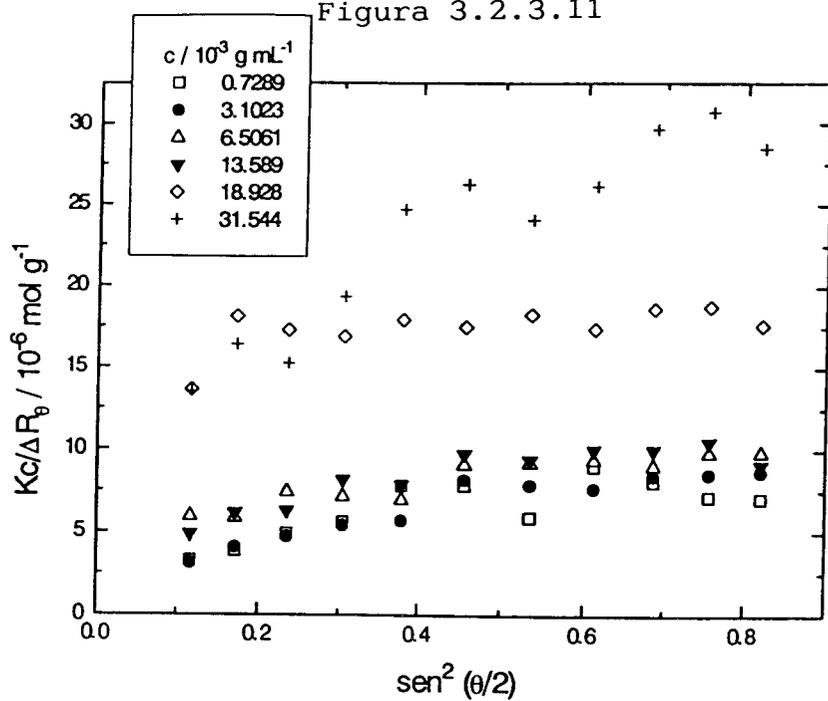
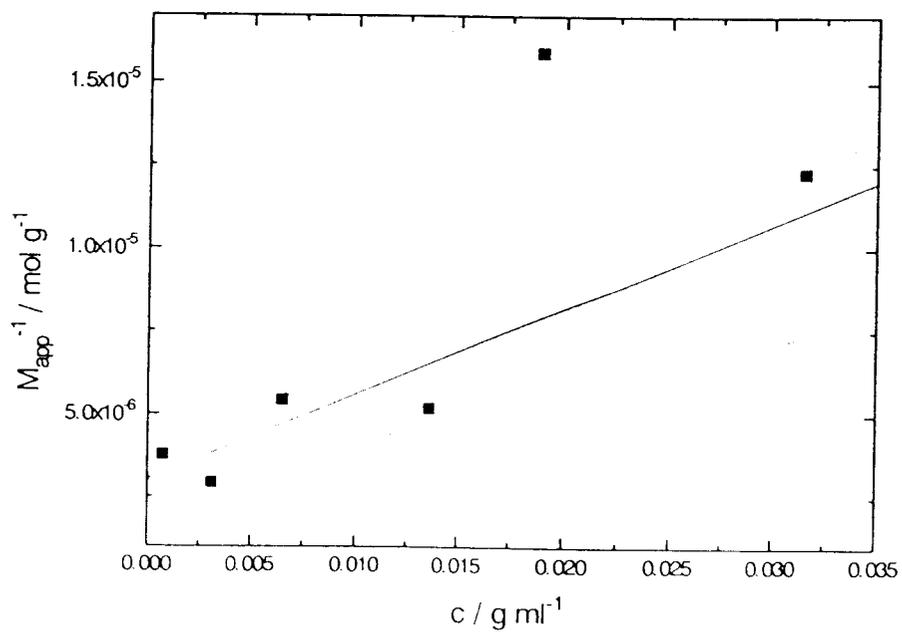


Figura 3.2.3.12



3.3.-MEDIDAS CINÉTICAS.

La velocidad de la reacción de deshidrocloración del DDT en presencia de iones hidróxido ha sido estudiada espectrofotométricamente siguiendo la aparición del 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno, DDE, a 260 nm. La reacción de deshidrocloración del DDD ha sido estudiada siguiendo la aparición del 1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno (DDMU) a 257 nm. Para medir la velocidad de las reacciones se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Unicam UV-2000 y un espectrofotómetro de UV-visible Unicam Helios γ . Los espectros de reactivos y productos se registraron en un Diode Array Hewlett Packard. Cuando la velocidad de reacción era inferior a 20 min, empleamos un mezclador manual. En todos los casos la concentración de DDT y de DDD en el medio de reacción fue de 2×10^{-5} mol dm^{-3} . Debido a la baja solubilidad de ambos pesticidas (DDT y DDD) en agua, sus disoluciones fueron preparadas en acetonitrilo. El porcentaje de acetonitrilo en la mezcla de reacción fue de un 2% por volumen, en ambos casos.

La temperatura se mantuvo constante e igual a 298.2 ± 0.1 K. En todos los casos en el medio de reacción la concentración de iones hidróxido fue mucho mayor que la del sustrato orgánico, para así trabajar en condiciones de pseudoprimer orden. Las constantes de velocidad observadas, $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$, se obtuvieron a partir de las pendientes de las representaciones del $\ln(A_{\infty} - A_t)$ frente al tiempo, donde A_t y A_{∞} son las absorbancias a tiempo t y a tiempo infinito, respectivamente. Estas representaciones fueron lineales durante más de tres vidas medias. Cada uno de los datos cinéticos se han repetido un mínimo de dos veces. En muchos casos, el dato cinético que aparece en las tablas es la media de al menos seis datos experimentales, particularmente en el caso de las reacciones más rápidas. Todas las constantes de velocidad son reproducibles con una precisión igual o mejor del

4.-RESULTADOS

En lo que sigue se van a mostrar todos los resultados obtenidos, tanto de parámetros estructurales, como de datos cinéticos, antes de pasar a la discusión de los mismos.

4.1.-PARÁMETROS ESTRUCTURALES.

En las tablas 4.1.1 a 4.1.5 se recogen los valores de las concentraciones micelares críticas obtenidas para diferentes disoluciones acuosas de tensioactivo en presencia y ausencia de diferentes especies.

Tabla 4.1.1.—Valores de la cmc de las disoluciones acuosas de Brij₃₅, y Triton X-100 obtenidos en ausencia y presencia de varias concentraciones de NaOH. T=298.2 K.

Especies en disolucion	Tensioactivo	10⁵xcmc/mol dm⁻³
---	Brij ₃₅	5.3
---	Triton X-100	23
2% acetonitrilo	Brij ₃₅	5.2
	Triton X-100	24
[NaOH]=0.01 mol dm ⁻³	Brij ₃₅	5.2
	Triton X-100	24
[NaOH]=0.5 mol dm ⁻³	Brij ₃₅	5.1
	Triton X-100	25

Puede verse que la presencia de un 2% de acetonitrilo no afecta al valor de la cmc de las disoluciones micelares no iónicas.

Tabla 4.1.2.—Valores de la cmc de disoluciones acuosas de TTAB y CTAB en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de NaOH. T=298.2 K

Especies en disolución	Tensioactivo	$10^3 \times \text{cmc} / \text{mol dm}^{-3}$
----	CTAB	0.94
----	TTAB	3.6
[NaOH]=0.01 mol dm ⁻³	TTAB	1.5
[NaOH]= 0.5 mol dm ⁻³	TTAB	0.95

Tabla 4.1.3.—Valores de la cmc de disoluciones acuosas de TTAB a distintas concentraciones de NaNO₃. T= 298.2 K

$10^3 \times [\text{NaNO}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times \text{cmc} / \text{mol dm}^{-3}$
0	3.6
1	3.2
2	2.9
3	2.6
4	2.2
5	2.2
6	2.0

Tabla 4.1.4.—Valores de la cmc de disoluciones acuosas de TTAB a distintas concentraciones de NaBr. T=298.2 K

$10^3 \times [\text{NaBr}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times \text{cmc} / \text{mol dm}^{-3}$
0	3.6
1	3.2
2	2.9
3	2.7
4	2.4
5	2.3
6	2.1

Tabla 4.1.5.—Valores de la cmc de disoluciones acuosas de TTAB a distintas concentraciones de NaCl. T=298.2 K

$10^3 \times [\text{NaCl}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times \text{cmc} / \text{mol dm}^{-3}$
0	3.64
2	3.42
3	3.32
4	3.19
6	2.94

En la tabla 4.1.6 se recogen los datos obtenidos a partir de las medidas de dispersión de luz. Hay que indicar que las experiencias realizadas en presencia y ausencia de $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ tienen distintos resultados.

Tabla 4.1.6.—Información estructural obtenida a partir de las medidas de dispersión de luz. $T = 298.2 \text{ K}$

Tensioactivo	Rh/A	N_{ag}
Brij ₃₅	42	250
Triton X-100	39	270

4.2.- DATOS CINÉTICOS

Antes de comentar los estudios cinéticos, y para darle mayor fiabilidad a los resultados obtenidos, se estudiaron las reacciones de $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en las mismas condiciones de trabajo utilizadas por Nome y colaboradores [60]. Los datos obtenidos aparecen en la tabla 4.2.1. Puede verse que la concordancia entre los datos recogidos en la literatura y aquellos obtenidos en este trabajo es muy buena.

Tabla 4.2.1.—Constantes de velocidad observadas experimentalmente, $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$, para las reacciones $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en disoluciones micelares catiónicas. $[\text{CTAB}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$.

$10^2 \times [\text{KOH}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1\text{a}}$	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1\text{b}}$
DDT+OH⁻		
0.10	0.77	0.75
0.24	1.71	1.70
0.43	3.8	3.8
0.60	4.5	4.6
0.80	5.8	5.7
1.60	11.9	11.7
3.10	13.6	13.8
3.72	24	24
DDD+OH⁻		
0.40	0.27	0.28
0.80	0.61	0.60
1.60	1.07	1.03
3.10	2.1	2.2
6.20	3.6	3.5

^aEsta memoria. ^bRef. 60

4.2.1.- Reacción de deshidrocloración del DDT en presencia de iones hidróxido, en disoluciones micelares no iónicas.

La reacción de deshidrocloración del DDT, en presencia de iones hidróxido, se estudió en disoluciones acuosas micelares no iónicas variando la concentración de hidróxido sódico, a concentración de tensioactivo constante, y variando la concentración de tensioactivo, manteniendo constante la [NaOH]. Los tensioactivos utilizados fueron Brij₃₅ y Triton X-100. Se han intentado utilizar otros tensioactivos no iónicos (por ejemplo varios tipos de Tweens) pero problemas de solubilidad no nos permitieron llevar a cabo la investigación. Todas las experiencias se realizaron a una temperatura constante de 298.2 K.

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 4.2.1.1 a 4.2.1.4

Tabla 4.2.1.1.- Influencia de los cambios de la concentración de Brij₃₅ sobre la constante de velocidad observada, para la reacción DDT + OH⁻ cuando la [NaOH] permanece constante. [NaOH]=0.5 mol dm⁻³. T=298.2 K.

$10^3 \times [\text{Brij}_{35}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^4 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0.090	5.0
0.108	7.0
0.120	7.7
0.140	8.7
0.180	10.7
0.200	11.6
0.230	12.7
0.307	14.4
0.345	14.8
0.438	13.7
0.489	15.7
0.548	16.2
0.750	16.4
0.804	16.6
1.12	17.0
1.69	16.9
2.41	17.1
3.48	16.8
5.42	16.8
7.47	17.1
10.4	17.1

Tabla 4.2.1.2.-Influencia de los cambios de la concentración de Triton X-100 sobre la constante de velocidad observada, para la reacción DDT+OH⁻ cuando la [NaOH] permanece constante. [NaOH]=0.5 mol dm⁻³. T=298.2 K.

$10^3 \times [\text{Triton X-100}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^4 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0.500	3.1
0.750	4.4
1.00	5.0
1.25	5.3
1.50	5.5
1.75	5.8
2.00	6.0
2.25	6.2
2.50	6.2
2.75	6.3
3.00	6.4
3.50	6.5
4.00	6.5

Tabla 4.2.1.3.– Influencia de los cambios de la concentración de NaOH sobre la constante de velocidad observada, para la reacción DDT+OH⁻ cuando la [Triton X-100] permanece constante. [Triton X-100]=2x10⁻³ mol dm⁻³. T=298.2 K

[NaOH]/mol dm ⁻³	10 ⁴ xk _{obs} /s ⁻¹
0.20	2.4
0.40	4.7
0.50	6.0
0.60	7.2
0.70	8.4
0.80	9.7

Tabla 4.2.1.4.–Influencia de los cambios de la concentración de hidróxido sódico sobre la constante de velocidad observada, para la reacción DDT + OH⁻ cuando se mantiene constante la [Brij₃₅]. [Brij₃₅]=1.12x10⁻³ mol dm⁻³. T=298.2 K

[NaOH]/mol dm ⁻³	10 ³ xk _{obs} /s ⁻¹
0.30	1.01
0.40	1.31
0.50	1.72
0.60	1.91
0.70	2.4
0.80	2.7

4.2.2-Estudio de la reacción de deshidrocloración del DDT y DDD en sistemas acuosos micelares catiónicos en presencia de iones hidroxilo.

Las reacciones de deshidrocloración del DDT y del DDD, con iones hidroxilo, han sido estudiadas en disoluciones micelares catiónicas de TTAB y CTAB en ausencia y presencia de varios electrolitos de fondo (NaF, NaCl, NaBr, NaNO₃, Na₂SO₄) y de diferentes alcoholes. Se ha investigado la influencia que, sobre la constante de velocidad observada, tienen los cambios en la concentración de tensioactivo, manteniendo constante la concentración de NaOH presente en el medio de reacción. También se ha estudiado como influyen los cambios de [NaOH] en la k_{obs} , manteniendo constante la concentración de tensioactivo. Posteriormente, y para una concentración de tensioactivo y de hidróxido sódico dadas, se ha estudiado el efecto que sobre la constante de velocidad observada tiene la adición de diferentes electrolitos de fondo y alcoholes. Los datos experimentales obtenidos se recogen en las tablas 4.2.2.1 a 4.2.2.10.

Tabla 4.2.2.1.- Constantes de velocidad observadas, $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$, para la reacción DDT +OH⁻ a diferentes concentraciones de hidróxido sódico y a diferentes concentraciones de TTAB. T = 298.2 K.

$10^3[\text{NaOH}]$ (mol dm ⁻³)	$10^3 x k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$					
	$10^2 x [\text{TTAB}]/\text{mol dm}^{-3}$					
	0.5	3	4	5	6	24
2.50	-	0.64	0.61	0.56	0.41	0.17
3.60	2.6	-	-	-	-	-
5.00	3.9	1.46	1.40	1.17	0.84	0.33
6.00	4.4	-	-	-	-	-
7.50	-	-	-	1.73	-	-
8.00	6.6	-	2.5	-	-	-
10.0	7.9	3.2	2.8	2.2	1.86	0.67
12.5	10.2	-	-	-	-	-
15.0	11.8	4.7	-	-	-	-
17.5	13.4	-	-	-	-	-
20.0	15.7	6.3	5.9	5	3.83	1.27
25.0	18.3	8.1	-	-	-	1.59
30.0	-	9.5	8.3	7.1	5.63	1.87
40.0	-	11.2	9.5	8.2	7.17	2.40
50.0	-	12.8	12.4	10.0	8.37	3.00
60.0	-	14.9	14.0	11.7	10.7	3.48
70.0	-	17.0	15.5	13.4	12.1	3.90
80.0	-	19.2	17.2	14.4	13.3	4.40
90.0	-	21	18.9	16.3	14.1	4.80
100	23	-	-	15.6	-	5.20
110	-	-	-	19.0	17.3	-
125	-	-	-	-	-	7.89
150	-	-	-	-	-	9.47
200	-	-	-	-	-	12.2
225	-	-	-	-	-	13.8

Tabla 4.2.2.2.- Valores de las constantes de velocidad observadas para la reacción DDT + OH⁻ a distintas concentraciones de NaOH y a concentración de tensioactivo constante. [CTAB] = 5x10⁻³ mol dm⁻³. T=298.2 K

$10^3 \times [\text{NaOH}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
1.00	1.62
2.50	3.5
5.00	7.1
10.0	14.1
12.5	17.2
15.0	20
20.0	24
22.5	26
25.0	28

Tabla 4.2.2.3.- Constantes de velocidad observadas para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ a diferentes concentraciones de TTAB y a distintas concentraciones de NaOH.
T=298.2 K

$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$				
[TTAB]/ mol dm ⁻³				
[NaOH]/ mol dm ⁻³	5x10 ⁻³	0.01	0.02	0.05
0.01	0.70	0.56	0.46	0.23
0.02	1.57	1.12	0.84	0.41
0.05	3.0	2.1	1.69	1.07
0.08	3.9	3.2	2.3	1.37
0.10	5.3	3.5	3.0	1.60
0.15	---	5.0	---	2.0
0.25	9.2	7.1	5.3	3.8
0.40	---	---	---	4.7
0.50	12.5	10.0	---	5.4
0.75	17.4	14.5	10.8	7.3
1.00	21	17.0	14.0	9.1
1.25	24	20	16.2	10.5
1.50	29	24	18.5	12.0

Tabla 4.2.2.4.- Valores de $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ a distintas concentraciones de electrolitos de fondo. $[\text{CTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$

$10^3 \times [\text{sal}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
[NaBr]	
0.00	14.1
1.00	11.4
1.80	9.3
2.50	8.0
5.00	6.2
8.00	4.8
10.0	4.1
15.0	2.7
20.0	2.4
40.0	2.1
[NaF]	
20.0	8.8
[NaCl]	
20.0	5.0
[Na₂SO₄]	
20.0	3.1
[NaNO₃]	
20.0	1.85

Tabla 4.2.2.5.- Valores de $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ a distintas concentraciones de electrolitos de fondo. $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. $T=298.2 \text{ K}$

$10^3 \times [\text{sal}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
[NaBr]	
0.00	7.8
1.00	6.3
1.50	7.4
2.50	6.5
3.75	5.2
4.00	4.9
5.00	5.3
6.00	4.3
10.0	3.3
15.0	2.7
20.0	1.86
30.0	1.47
35.0	1.59
40.0	1.18
[NaF]	
20.0	6.8
[NaCl]	
20.0	4.1
[Na₂SO₄]	
20.0	2.2
[NaNO₃]	
20.0	1.36

Tabla 4.2.2.6.- Constantes de velocidad observada para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en presencia de distintas concentraciones de electrolitos de fondo. $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $[\text{NaOH}] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$

$10^3 \times [\text{Sal}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
[NaBr]	
0.00	1.57
0.50	1.35
1.00	1.28
2.50	1.15
3.75	1.00
5.00	0.90
8.00	0.70
10.0	0.64
15.0	0.48
20.0	0.38
25.0	0.30
30.0	0.27
40.0	0.22
[NaF]	
20.0	1.11
[NaCl]	
20.0	0.76
[NaCN]	
20.0	0.71
[Na₂SO₄]	
20.0	0.54
[NaNO₃]	
20.0	0.27

Tabla 4.2.2.7.- Constantes de velocidad observadas para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en presencia de distintas concentraciones de electrolitos de fondo. $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$

$10^3 \times [\text{sal}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
[NaBr]	
0.00	21
1.00	17.7
2.50	16.5
5.00	14.5
8.00	13.1
10.0	12.8
15.0	11.5
20.0	10.4
25.0	9.1
30.0	8.2
35.0	7.7
40.0	7.1
50.0	6.9
[NaF]	
20.0	17.8
[Na₂SO₄]	
20.0	16.9
[NaCl]	
20.0	14.9
[NaCN]	
20.0	14.4
[NaNO₃]	
20.0	9.8

Tabla 4.2.2.8.—Constantes de velocidad observadas, obtenidas para la reacción DDT + OH⁻ a [NaOH] = 0.05 mol dm⁻³ para distintos sistemas micelares alcohol-TTAB. [TTAB] = 5x10⁻³ mol dm⁻³. T = 298.2 K.

	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
$10^2 \times [\text{Heptanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
0.30	26
0.45	21
0.60	18.0
0.75	16.0
0.90	14.0
1.20	8.0
$10^2 \times [\text{Hexanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
0.66	23
1.28	17.4
2.65	9.8
3.35	6.6
3.96	3.8
$10 \times [\text{Pentanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
0.20	22
0.65	12.2
1.05	5.6
1.49	2.8
2.03	0.74
$10 \times [\text{Butanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
0.97	20
2.02	10.0
3.57	4.7
5.06	2.4
7.96	0.58
$[\text{Propanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
0.20	22
0.31	17.4
0.81	8.7
1.08	5.0
1.50	2.8
1.99	1.37
2.29	0.88
2.52	0.32
$[\text{Etanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	28
1.05	21
1.51	18.4
2.28	12.8
2.85	10.9
3.48	6.0

Tabla 4.2.2.9.– Constantes de velocidad observadas obtenidas para la reacción DDT + OH⁻ a [NaOH] = 0.01 mol dm⁻³ para distintos sistemas micelares alcohol-TTAB. [TTAB] = 5x10⁻³ mol dm⁻³. T = 298.2 K.

	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
$10^3 \times [\text{Heptanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	7.8
2.67	7.1
6.57	4.8
5.34	5.0
8.47	3.9
13.9	2.1
$10^2 \times [\text{Hexanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	7.8
0.51	6.9
1.06	6.1
1.71	5.6
2.00	4.7
2.81	3.2
3.40	2.3
3.80	1.80
$10 \times [\text{Pentanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	7.8
0.10	7.0
0.28	5.9
0.38	5.1
0.68	3.9
1.06	2.2
1.51	0.94
2.02	0.36
$10 \times [\text{Butanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	7.8
1.10	5.7
2.10	3.7
3.10	2.2
4.10	1.45
5.90	0.49
8.10	0.15
$[\text{Propanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.0	7.8
0.31	5.7
0.79	2.8
1.40	1.86
2.31	1.12
$[\text{Etanol}]/\text{mol dm}^{-3}$	
0.00	7.8
0.66	6.8
1.20	5.6
1.80	4.9
2.40	3.0
3.51	1.2

Tabla 4.2.2.10.– Constantes de velocidad observadas obtenidas para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ a una $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ para distintos sistemas micelares alcohol-TTAB. $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$.

	$10^3 x k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
$10^3 x [\text{Heptanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.3
3.67	4.7
7.09	3.7
16.0	2.1
14.1	2.2
10.5	3.0
$10^2 x [\text{Hexanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.3
0.56	4.8
1.10	4.0
1.60	3.4
1.90	3.3
2.90	2.4
3.50	1.81
$10 x [\text{Pentanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.3
0.20	4.5
0.54	3.6
0.65	3.1
0.97	1.9
1.27	1.3
1.5	1.2
1.75	0.82
1.94	0.57
$10 x [\text{Butanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.3
0.98	3.7
1.94	2.9
2.93	2.2
4.03	1.40
5.81	0.69
6.92	0.45
$[\text{Propanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.2
0.32	4.3
0.81	2.9
0.95	1.99
1.35	1.30
1.57	1.07
1.97	0.61
$[\text{Etanol}] / \text{mol dm}^{-3}$	
0.00	5.2
0.69	4.8
1.32	4.1
2.30	3.3
3.57	2.5

4.2.3.- Estudios cinéticos en microemulsiones de aceite en agua, CTAB/1-hexanol/hexano/agua (1:1:1/2).

En estos sistemas se estudió la dependencia de la constante de velocidad observada de la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ con la concentración de tensioactivo, a una determinada concentración de hidróxido sódico. También se ha investigado la influencia de la variación de la $[\text{NaOH}]$ sobre la constante de velocidad observada cuando se mantiene constante la concentración de tensioactivo. En todos los casos se mantuvo una relación tensioactivo/cotensioactivo/fase orgánica igual a 1:1:1/2. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 4.2.3.1 a 4.2.3.3.

Posteriormente se encontró que la obtención de datos analíticos en disoluciones micelares catiónicas CTAB:1-hexanol 1:1, eran necesarios en la discusión de los datos analíticos obtenidos en microemulsiones de aceite en agua. Estos datos cinéticos aparecen en la tabla 4.2.3.3.

Tabla 4.2.3.1.- Valores de la constante de velocidad observada, $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$, a diferentes $[\text{CTAB}]/\text{mol dm}^{-3}$ para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en microemulsiones CTAB/1-hexanol/hexano (1:1:1/2). $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$.

$10^3 \times [\text{CTAB}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
1.80	9.3
2.40	8.6
3.00	8.3
3.60	7.8
4.20	7.7
4.80	6.8
5.70	6.6
6.00	5.9
7.20	5.7
7.80	5.5
8.40	4.4
9.00	5.2
10.2	4.4
11.5	4.3
13.2	3.6
15.0	3.5
17.4	3.4
19.8	2.6

Tabla 4.2.3.2.—Valores de la constante de velocidad observada para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en microemulsiones de CTAB/1-hexanol/hexano (1:1:1/2) a diferentes concentraciones de NaOH. $[\text{CTAB}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$.

$10^2 \times [\text{NaOH}] / \text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0.50	0.27
1.25	0.63
2.50	1.22
3.00	2.3
3.75	2.9
4.00	2.4
5.00	3.5
6.25	3.8
7.50	4.1
8.50	4.1
10.0	5.3
12.5	6.1
14.0	6.9
15.0	7.0
16.0	8.1
17.5	7.6
18.5	7.8
20.0	8.4
22.5	8.7

Tabla 4.2.3.3.- Valores de la constante de velocidad observada, $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$, para la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en sistemas CTAB/1-hexanol (1:1) a diferentes concentraciones de NaOH. $[\text{CTAB}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 298.2 \text{ K}$

$10^2 \times [\text{NaOH}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^3 \times k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.50	0.46
1.00	0.88
1.25	1.1
2.50	1.8
5.00	2.5
7.50	3.3
10.0	4.1
12.5	4.7
15.0	5.3
17.5	5.6
18.5	5.9
20.0	6.2
21.5	6.4
22.5	6.6

4.2.4.- Reacción de deshidrocloración del DDT en microemulsiones de w/o. agua/TTAB/1-hexanol/isooctano.

La microemulsión elegida para estudiar la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ estuvo formada por: agua/TTAB/1-hexanol/isooctano. Estas microemulsiones, de fase externa oleosa, consisten en micelas inversas dispersas en un disolvente orgánico [75][76]. En estas microemulsiones un factor importante a tener en cuenta es la relación $[\text{agua}]/[\text{tensioactivo}]$ también llamada w , en nuestro caso el w se varió desde 2.9 hasta 15. La relación $[1\text{-hexanol}]/[\text{tensioactivo}]$ se mantuvo constante e igual a 5 [77].

En lo que respecta a la preparación de las microemulsiones, el procedimiento a seguir es diferente en cada caso. Si lo que nos interesa es ver la influencia de variaciones de w sobre la k_{obs} , preparamos las microemulsiones de la siguiente forma: 1º.-En primer lugar se preparó una disolución de isooctano-1-hexanol. 2º.- Se prepararon dos disoluciones madre, una de ellas contenía al DDT (estaba formada por isooctano-1-hexanol, TTAB, agua y por último la disolución de DDT en acetonitrilo) y la otra al hidróxido sódico (TTAB, isooctano-hexanol, y una disolución acuosa de NaOH). 3º.- Para conseguir variar el w partimos de la disolución menos diluida, a la que se le añadía cada vez más agua. Ahora bien al añadir agua, hemos de tener presente que diluíamos al hidróxido sódico, con lo cual para mantener constante la $[\text{NaOH}]$ teníamos que añadir simultáneamente NaOH. Para ver las variaciones que sufre k_{obs} al variar $[\text{TTAB}]$, la preparación de las microemulsiones es distinta, es decir, tomamos volúmenes iguales de disoluciones madre y progresivamente vamos añadiendo isooctano (para diluir el TTAB) y DDT (para mantener constante la concentración del mismo).

Los datos cinéticos aparecen en las tablas 4.2.4.1 y 4.2.4.2. Conviene indicar que los numerosos problemas de solubilidad que se encontraron, no permitieron obtener los datos cinéticos necesarios para poder discutir los resultados. Esto se comentará de nuevo en el apartado de discusión.

Tabla 4.2.4.1. - Valores de $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en microemulsiones w/o. $[\text{TTAB}] = 0.31$ molal. $[\text{NaOH}] = 0.75$ mol dm^{-3} . $T = 298.2$ K

w	$10^4 \times k_{\text{obs}}$
2.90	3.5
4.00	2.1
6.50	1.80
10.0	1.66
15.0	1.00

Tabla 4.2.4.2.- Valores de $k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ a diferentes concentraciones de NaOH para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$, en microemulsiones w/o. $[\text{TTAB}] = 0.267 \text{ M}$. $T=298.2 \text{ K}$

$[\text{NaOH}]/\text{mol dm}^{-3}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.25	3.7
0.40	5.5
0.50	7.2
0.60	7.7
0.75	9.2

5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1.-ESTUDIOS CINÉTICOS EN DISOLUCIONES MICELARES ACUOSAS NO IÓNICAS.

Cuando una reacción química o fotoquímica tiene lugar en una disolución micelar se puede producir tanto una inhibición de la velocidad de la reacción, como una aceleración de la misma. El conocimiento de las características de los agregados micelares presentes en el medio de reacción, así como de sus variaciones cuando se altera algún factor como la concentración de tensioactivo, la concentración de los reactivos, la adición de una sal...etc, es fundamental para la

interpretación de los datos cinéticos.

Las figuras 5.1.1. y 5.1.2. muestran los resultados obtenidos para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en sistemas acuosos micelares de Brij₃₅ y Triton X-100. Inicialmente la constante de velocidad observada aumenta al aumentar la concentración de Brij₃₅. Tras este incremento inicial, k_{obs} alcanza un valor máximo y posteriormente su valor no varía al hacerlo la concentración de tensioactivo. En el caso del Triton X-100, los fenómenos de dispersión de luz no permitieron trabajar a concentraciones de tensioactivo superiores a $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. No obstante, en base a las variaciones de la constante de velocidad observada al variar la concentración de Triton X-100, en el intervalo de concentraciones de tensioactivo que pudieron estudiarse, parece razonable suponer que también en las disoluciones acuosas micelares de Triton X-100 la constante de velocidad observada alcanza un valor máximo, a partir de cual, k_{obs} no depende de la concentración de Triton X-100.

Antes de pasar a la discusión de los resultados obtenidos en disoluciones micelares acuosas de Brij₃₅ y Triton X-100, conviene hacer mención a los datos obtenidos en el estudio estructural de dichos sistemas micelares. En la tablas 4.1.1 se muestra que la presencia de elevadas concentraciones de NaOH no afecta a la cmc. Las experiencias de dispersión de luz estática y dinámica proporcionaron los mismos resultados en presencia y ausencia de NaOH 0.5 mol dm^{-3} . Esto indica que el número de agregación y el radio de hidratación de los agregados micelares presentes en las disoluciones acuosas de Brij₃₅ y Triton X-100 no varía cuando al sistema micelar se añade NaOH de dicha concentración. Esto va a permitir utilizar modelos sencillos en la discusión de los datos cinéticos obtenidos, según los cuales las variaciones que se observan en la constante de velocidad cuando aumenta la concentración de tensioactivo presente en el medio de reacción, se deben al

Figura 5.1.1

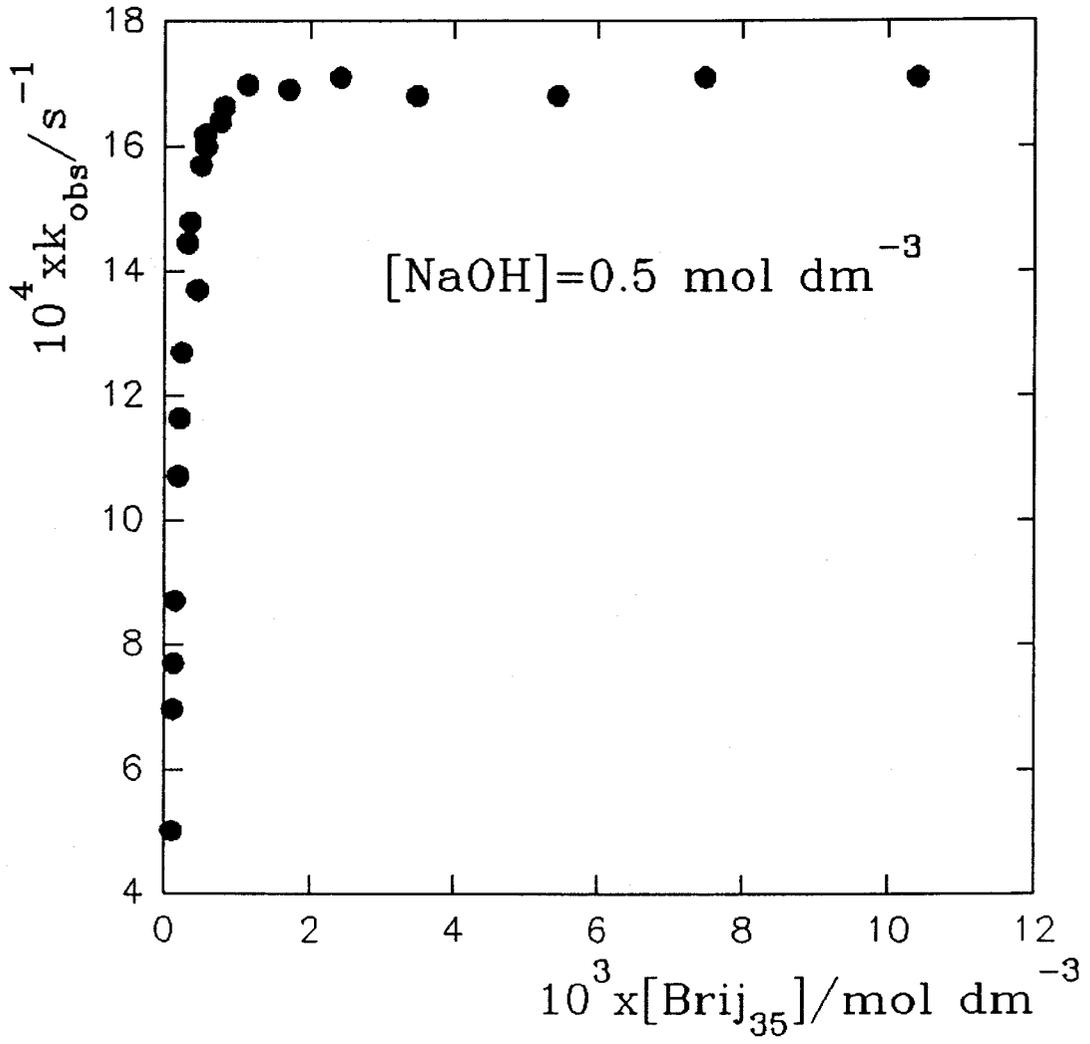
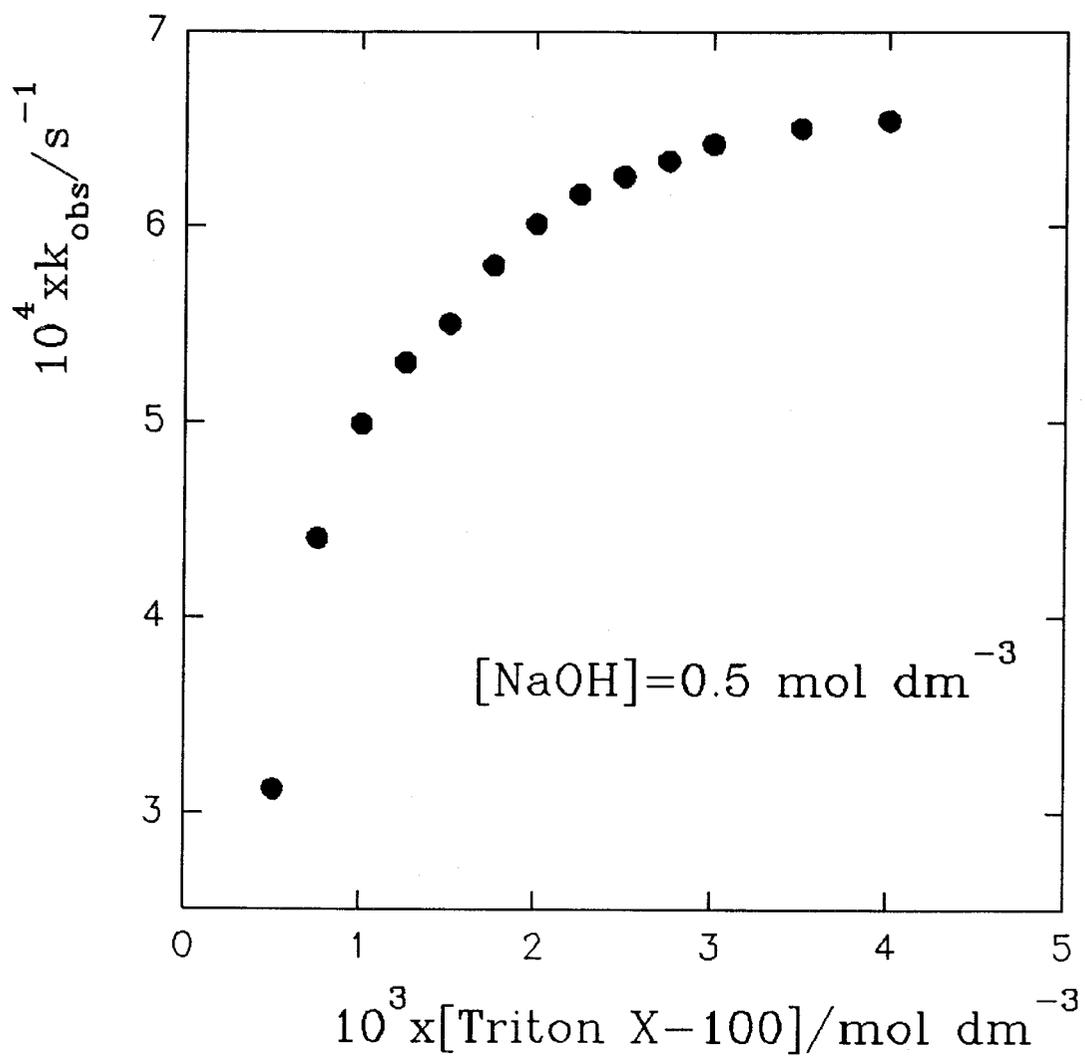


Figura 5.1.2



aumento en la concentración de los agregados micelares, sin que cambien las características de los mismos.

En las figuras 5.1.3. y 5.1.4. se ha representado el logaritmo de k_{obs} frente al logaritmo de [NaOH] para $[Brij_{35}] = 1.12 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[Triton X-100] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente. En ambas representaciones se obtiene una línea recta cuya pendiente es prácticamente uno, es decir, la reacción sigue en ambos casos una ley de velocidad de segundo orden, primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Esto puede explicarse de la siguiente forma. El DDT, dada su baja solubilidad en agua [58], se localiza únicamente en la pseudofase micelar del medio de reacción por lo que la reacción tendrá lugar en dicha pseudofase. Esto supone que el valor de la constante de velocidad observada vendrá determinada por la concentración de iones hidroxilo en la pseudofase micelar. Los iones hidroxilo tienen carácter hidrofílico y se situarán preferentemente en la capa de Stern que rodea los agregados micelares. La concentración de dichos iones en esta capa puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$[OH^-_m] = [OH^-_w] \exp(\alpha\Psi) \quad (5.1.1)$$

donde $[OH^-_w]$ representa la concentración de iones hidroxilo en el medio acuoso, Ψ es el potencial eléctrico interfacial y $\alpha = F/RT$, donde F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Como el potencial eléctrico interfacial es cero en el caso de micelas no iónicas, la ecuación (5.1.1) indica que: $[OH^-_m] = [OH^-_w]$, lo que explicaría los resultados obtenidos en las figuras 5.1.3. y 5.1.4.

Para explicar la dependencia de k_{obs} con la concentración de tensioactivo (figuras 5.1.1. y 5.1.2.), puede considerarse un modelo cinético sencillo, según el cual la constante de velocidad observada, k_{obs} , puede expresarse como:

Figura 5.1.3

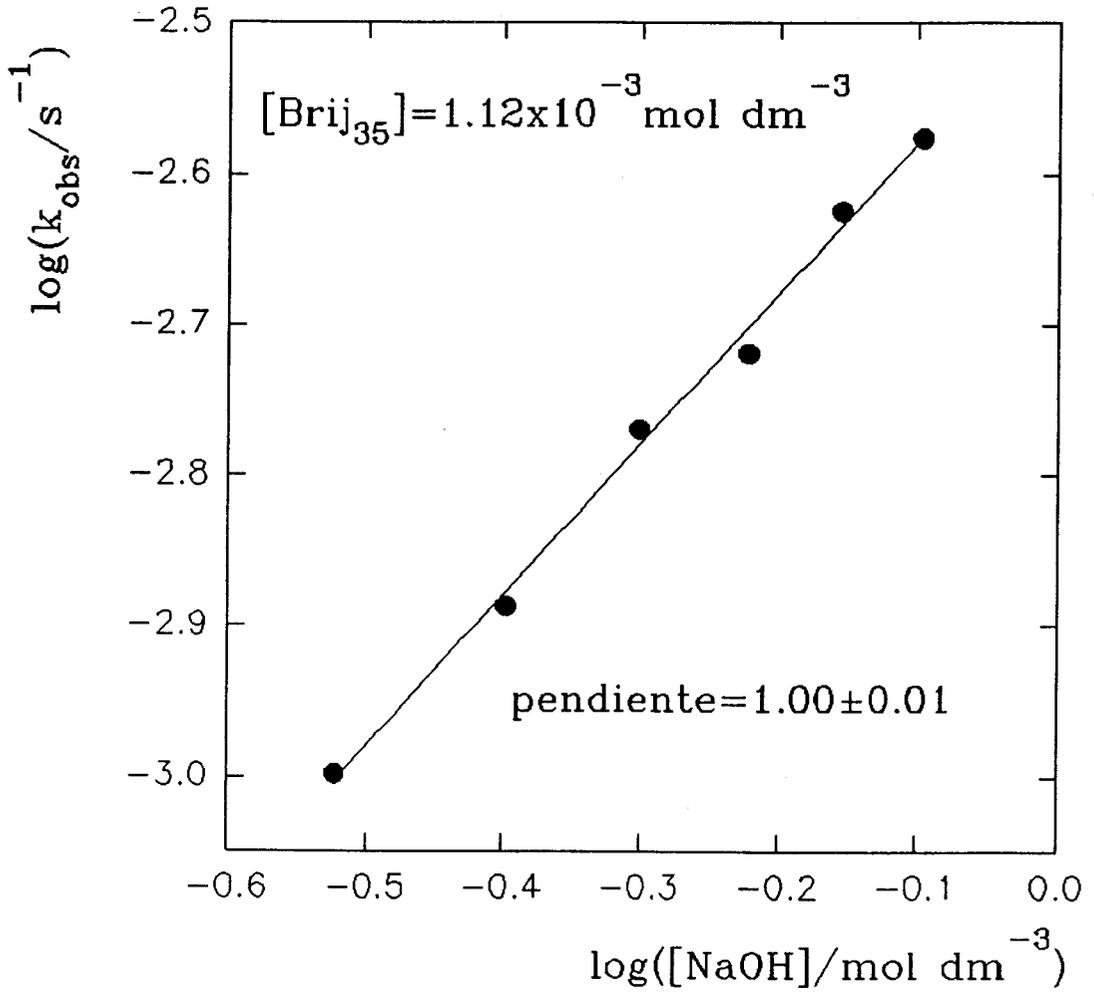
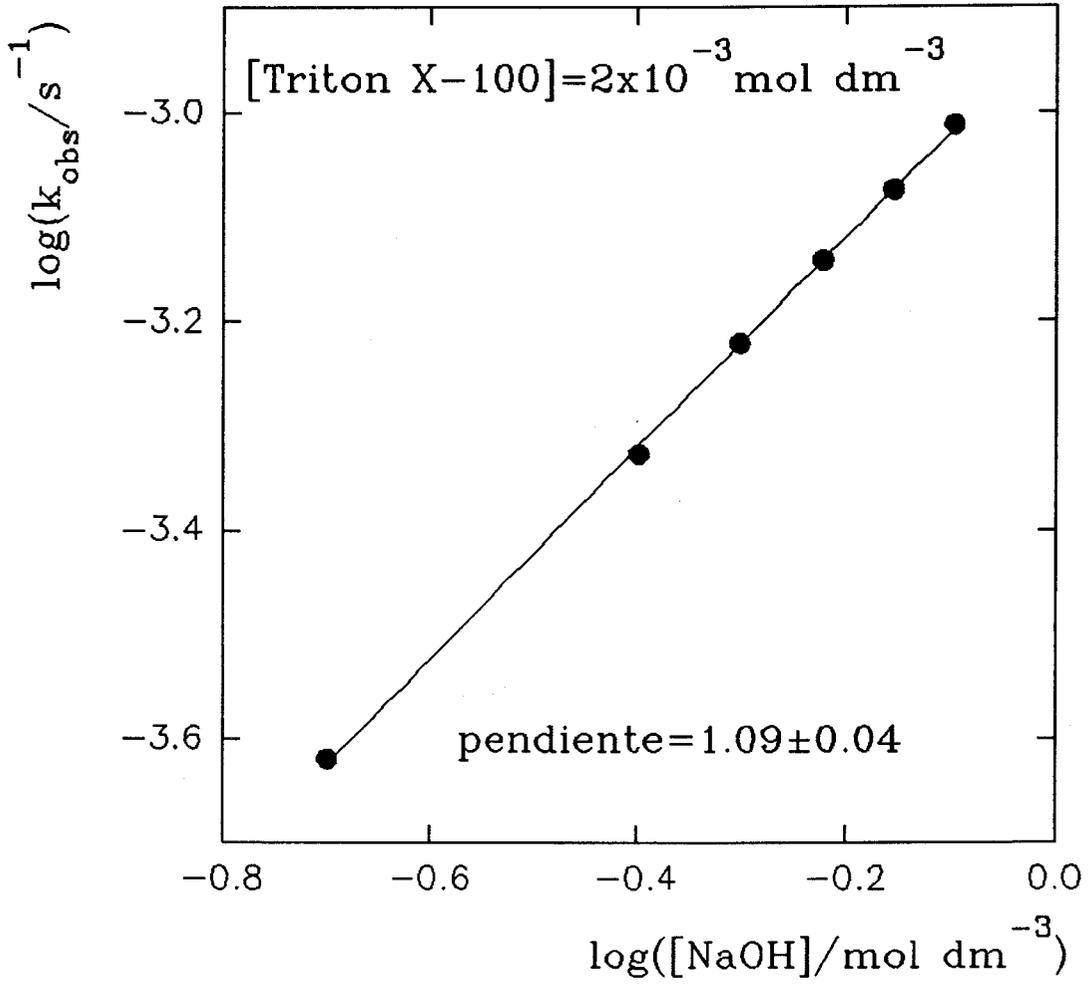


Figura 5.1.4



$$k_{obs} = \frac{k_w' + k_m' K_m C_D}{1 + K_m C_D} \quad (5.1.2)$$

En esta ecuación los subíndices w y m hacen referencia a las pseudofases acuosa y micelar respectivamente. k_w' y k_m' son las constantes de velocidad de pseudoprimer orden en ambas pseudofases, K_m es la constante de equilibrio de asociación de las moléculas de DDT a los agregados micelares no iónicos y C_D es la concentración de tensioactivo micelizado, que sería igual a la concentración total de tensioactivo menos la cmc. Como se dijo anteriormente, el DDT es insoluble en agua, por lo que la reacción tendrá lugar en la pseudofase micelar. Así, la ecuación (5.1.2) puede escribirse como:

$$k_{obs} = \frac{k_m' K_m C_D}{1 + K_m C_D} \quad (5.1.3)$$

Esta ecuación es capaz de explicar los datos cinéticos mostrados en las figuras 5.1.1. y 5.1.2. Cuando la concentración de tensioactivo es suficientemente alta, y teniendo en cuenta que se espera una constante de asociación K_m elevada (dado el gran aumento de la solubilidad del DDT en sistemas no iónicos comparada con la que presenta en agua), puede suponerse que $1 \ll K_m [C_D]$, con lo cual la ecuación anterior quedaría como:

$$k_{obs} = k_m' \quad (5.1.4)$$

Según esto, se espera que a concentraciones elevadas de tensioactivo la constante de velocidad observada sea independiente de la concentración del mismo, como de hecho se observa. En la figura 5.1.1. se muestra que ese valor constante de k_{obs} se alcanza a $[Brij_{35}] \geq 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, siendo $k_m' = 17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para las disoluciones micelares acuosas de Brij₃₅.

La ecuación (5.1.3) puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k'_m} + \frac{1}{k'_m K_m} \frac{1}{C_D} \quad (5.1.5)$$

Según esta ecuación, al representar $1/k_{obs}$ frente a $1/C_D$ se espera obtener una línea recta en el intervalo de concentraciones de tensioactivo en el cual la constante de velocidad observada depende de la concentración del mismo. Las representaciones de $1/k_{obs}$ frente a $1/C_D$ aparecen en las figuras 5.1.5 y 5.1.6. Los valores de cmc utilizados fueron $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para el Brij₃₅ y $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para el Triton X-100. Puede verse que en ambos casos se obtiene una línea recta, como era de esperar en base a la ecuación 5.1.5. De estas representaciones se obtiene $K_m = 1.07 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ para el Brij₃₅ y $K_m = 2.89 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ para el Triton X-100. Con respecto a los valores de k'_m , se obtuvo $k'_m = 20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para el Brij₃₅ y $k'_m = 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para el Triton X-100. Puede verse que el valor de k'_m estimado para el Brij₃₅ a partir de la figura 5.1.5 es mayor que el encontrado experimentalmente. Esto es usual puesto que dicho valor se ha obtenido a partir de una ecuación que considera que la constante de velocidad observada depende de la concentración de tensioactivo, en todo el intervalo de [tensioactivo].

A partir de los datos obtenidos, puede decirse que una ecuación del tipo 5.1.3 es adecuada para la interpretación de los datos cinéticos correspondientes a la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en sistemas micelares acuosos de Brij₃₅ y Triton X-100.

5.2.-ESTUDIOS CINÉTICOS EN DISOLUCIONES CATIONICAS MICELARES ACUOSAS.

En disoluciones cationicas micelares acuosas se han estudiado los procesos de deshidrocloración en medio básico de los pesticidas DDT y DDD. Ambas reacciones involucran una especie neutra, como son el DDT y el DDD, y una

Figura 5.1.5

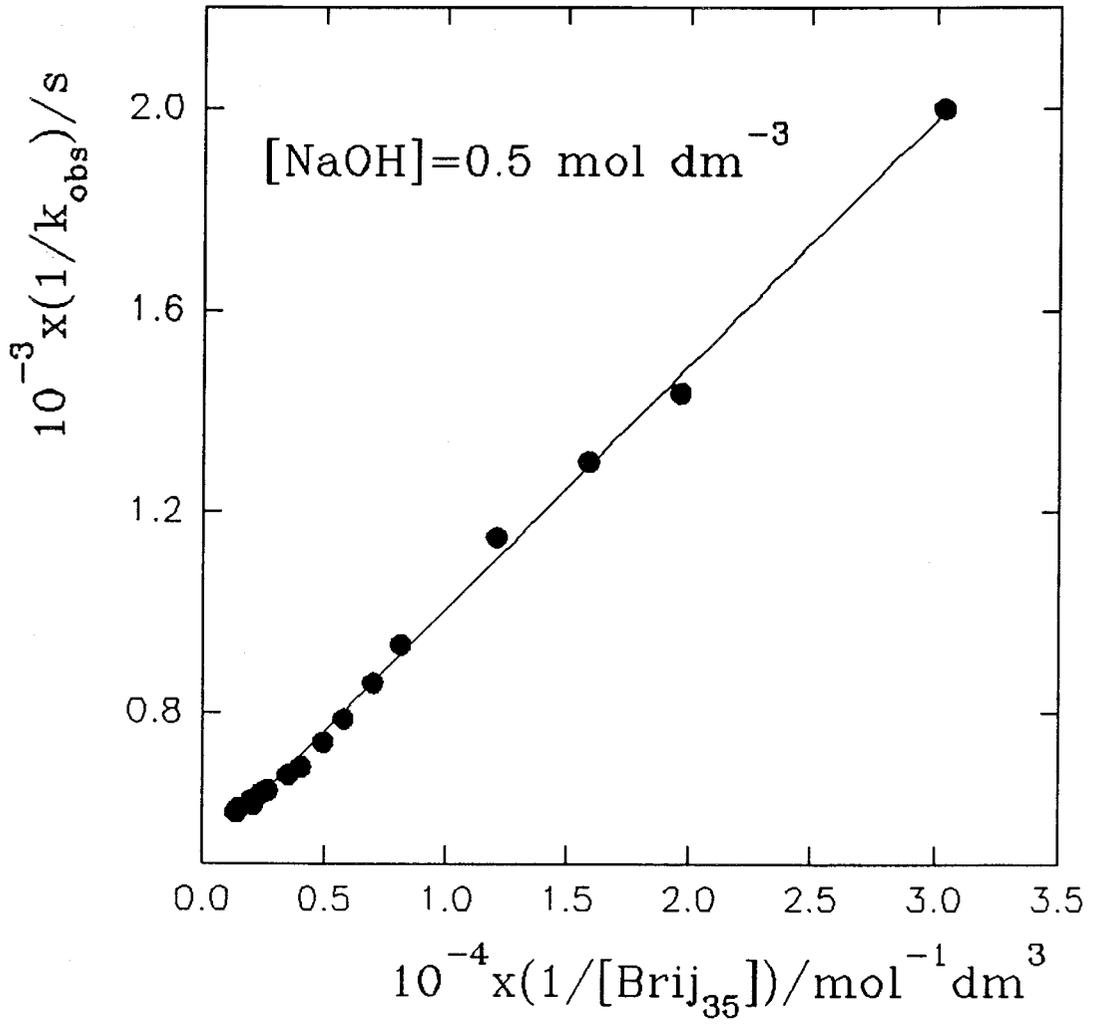
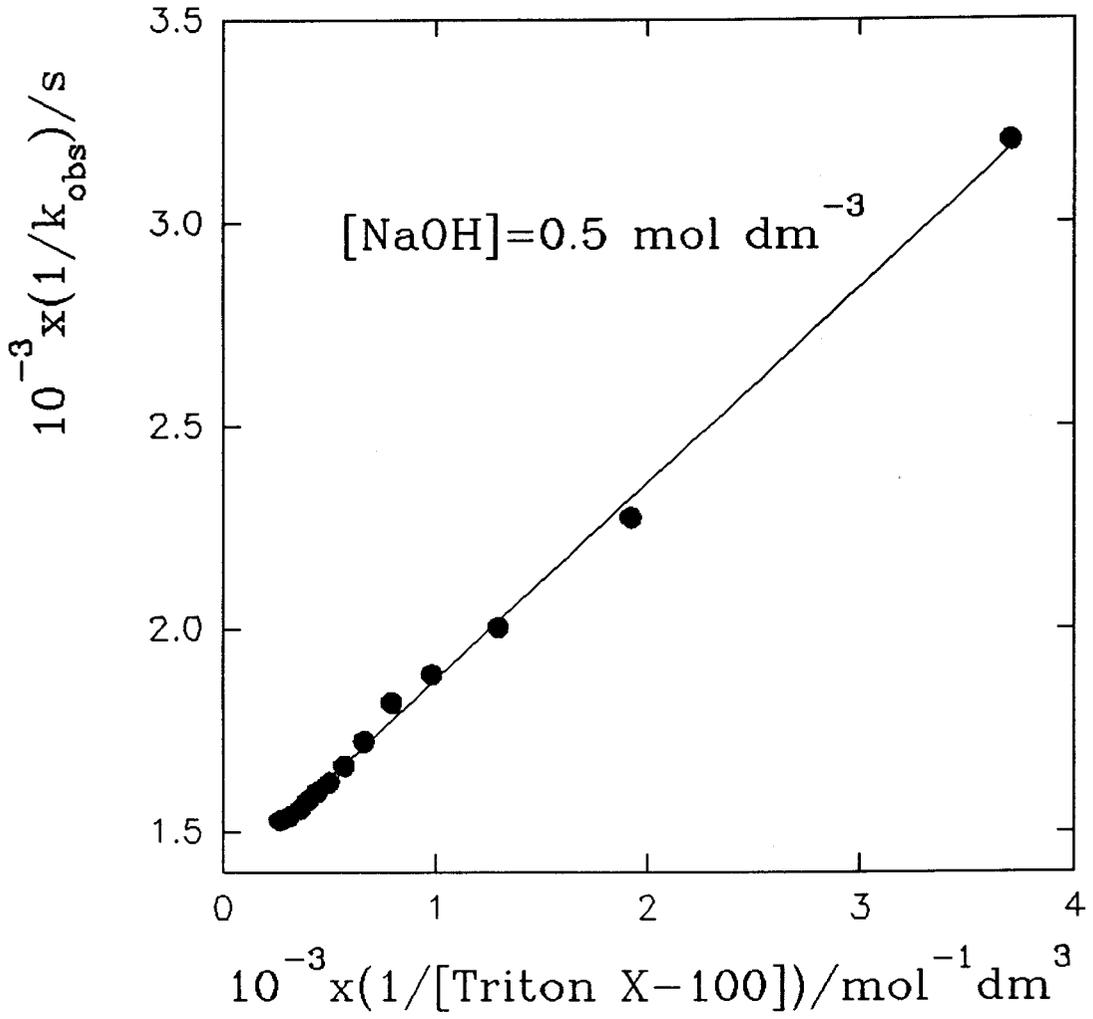
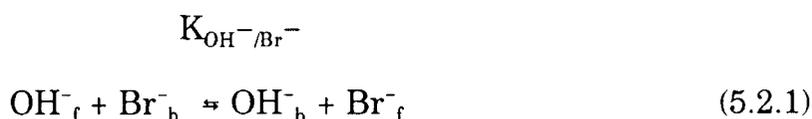


Figura 5.1.6



especie iónica de carga opuesta a la del tensioactivo, el ión hidroxilo. Para tener en cuenta la distribución del reactivo neutro entre la fase acuosa y la pseudofase micelar formada por agregados cargados positivamente, puede tenerse en cuenta una constante de equilibrio de asociación similar a la considerada en el caso de los sistemas micelares no iónicos, K_m . Por otra parte, la distribución de los iones hidroxilo entre ambas pseudofases se tendrá en cuenta a través de una constante de equilibrio de intercambio iónico, K_{OH^-/Br^-} , que corresponde a un equilibrio del tipo:



según el cual la interfase micelar (el contraión del tensioactivo es el ión bromuro en todos los casos) se comporta como una resina de intercambio iónico. Aquí los subíndices f y b se refieren a los iones libres, en la fase acuosa y los iones asociados a la capa de Stern, esto es, situados en la pseudofase micelar. Los contraiones del tensioactivo, que ocupan los sitios positivos disponibles en la capa de Stern, Br^-_m , pueden intercambiarse por los iones hidroxilo que provienen del reactivo, y que podrían sustituirlos en dichos sitios.

A partir de lo anterior, y en base al modelo desarrollado por Quina y colaboradores [72], la constante de velocidad observada de pseudoprimer orden en disoluciones micelares catiónicas puede escribirse como:

$$k_{obs} = \frac{\frac{k_{2m}}{V} K_m K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f} + k_{2w}}{(1 + K_m C_D) (1 + K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f})} [OH^-]_T \quad (5.2.2)$$

En esta ecuación, \bar{V} es el volumen efectivo por mol de tensioactivo micelizado de la región que rodea a los agregados micelares y, en donde, se puede considerar que los iones están asociados, K_m es la constante de asociación de las moléculas de DDT o DDD a las micelas catiónicas, K_{OH^-/Br^-} es la constante de intercambio iónico entre los iones Br^- que proceden del tensioactivo, y los iones OH^- y C_D es la concentración de tensioactivo micelizado. Los subíndices b, f y T hacen referencia a las especies iónicas asociadas, libres y total, respectivamente. Antes de entrar en la discusión de resultados conviene hacer una serie de reflexiones acerca de la ecuación 5.2.2. Esta ecuación se deriva en base al modelo de pseudofase con intercambio iónico e involucra una serie de magnitudes, \bar{V} , k_{2m} , k_{2w} , y K_{OH^-/Br^-} que, en principio, se consideran independientes de los cambios en la concentración del tensioactivo, de los cambios en la concentración de los reactivos e incluso de la posible adición de especies al sistema micelar. Es evidente que esto supone una simplificación del sistema reactivo pues, como se muestra en el apartado de resultados, es sabido (pues de hecho se mide experimentalmente) que todos esos cambios suponen, en general, variaciones en las características de los agregados micelares presentes en el medio de reacción (variaciones en la cmc, variaciones en el grado de disociación de los agregados micelares...etc), así como variaciones en los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso reactivo que pueden afectar al valor de la constante de velocidad observada. No obstante, a pesar de la sencillez del modelo, éste ha demostrado ser muy útil para explicar cuantitativamente una gran cantidad de datos cinéticos obtenidos en sistemas micelares por diferentes autores. Por supuesto, cuanto más pequeños sean los intervalos entre los que varían las concentraciones de las diferentes especies presentes en el sistema reactivo (incluidos el tensioactivo y posibles aditivos), más

adecuado es el uso de la ecuación 5.2.2. Teniendo esto presente, en lo que sigue se utilizarán expresiones para la constante de velocidad observada derivadas en base al modelo de pseudofase micelar. Cuando éste, en su forma más simplificada, explique adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, no se harán consideraciones suplementarias. Cuando el modelo más sencillo falle, se tendrán en cuenta los cambios estructurales originados en el sistema, así como la posibilidad de caminos de reacción adicionales e incluso la necesidad de considerar coeficientes de actividad en lugar de concentraciones.

La solubilidad del DDT en agua a 298.2 K es menor que 1.2 ppb [58]. No obstante, en presencia de tensioactivos como el CTAB y el TTAB, a la concentración de tensioactivo más pequeña utilizada en el medio de reacción, [Tensioactivo] = 5×10^{-3} mol dm⁻³, una concentración de DDT y DDD de 4×10^{-5} mol dm⁻³ puede ser fácilmente solubilizada. Esto indica que $K_m > 10^5$ mol⁻¹ dm³, con lo cual, a las concentraciones de tensioactivo utilizadas $1 \ll K_m [C_D]$. Además, si se tiene en cuenta la baja solubilidad del DDT y DDD en agua, puede considerarse que la reacción sólo tiene lugar en la pseudofase micelar, como ya se indicó en los sistemas micelares no iónicos. Por todo lo anterior, la ecuación (5.2.2) puede simplificarse de la siguiente forma:

$$k_{obs} = \frac{k_{2m}}{C_D \bar{V}} \frac{K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f}}{1 + K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f}} [OH^-]_T \quad (5.2.3)$$

Las figuras 5.2.1 y 5.2.2 muestran la dependencia de la constante de velocidad observada para la reacción DDT + OH⁻ con las variaciones en la concentración de CTAB y TTAB respectivamente. La concentración de NaOH se mantuvo constante. En ambos casos k_{obs} disminuye a medida que aumenta la

Figura 5.2.1

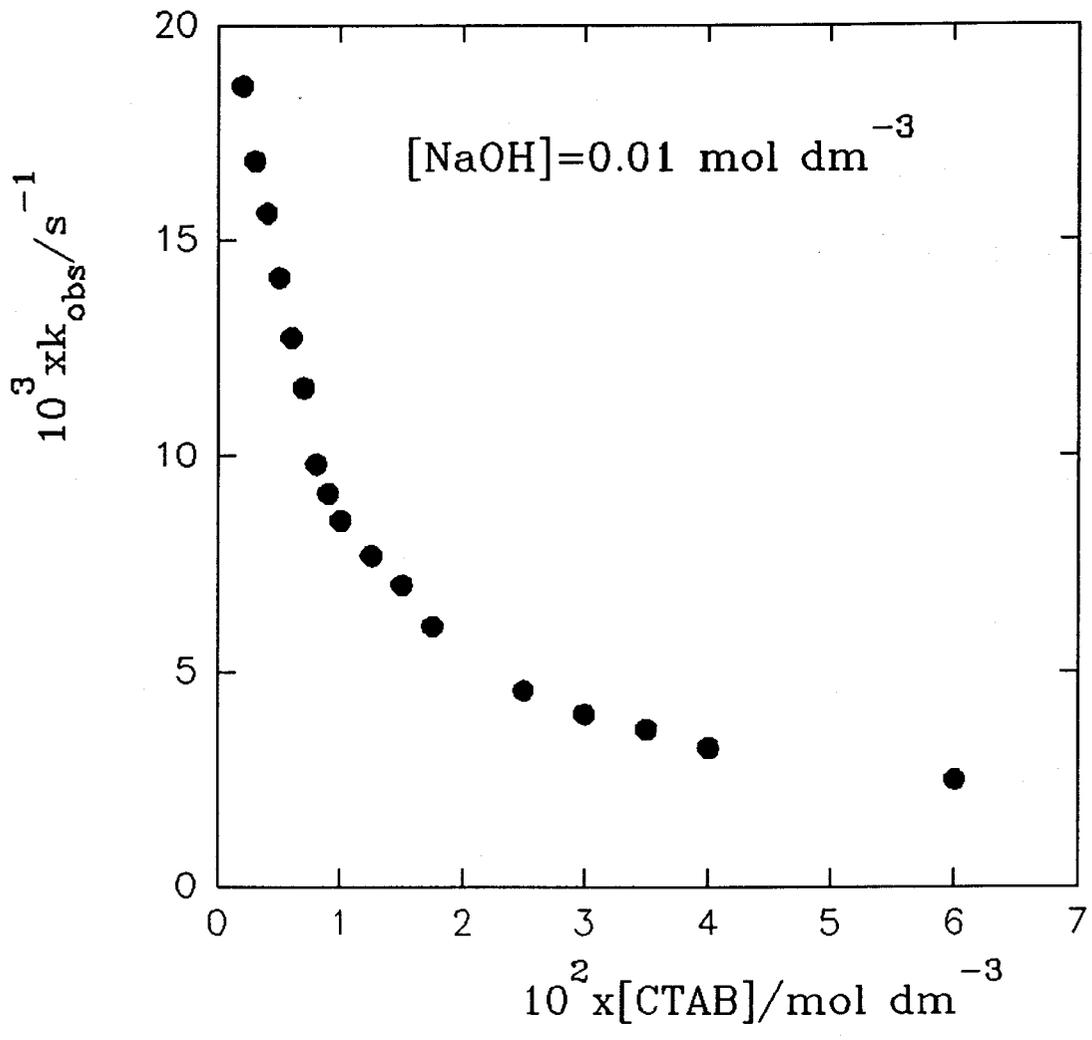
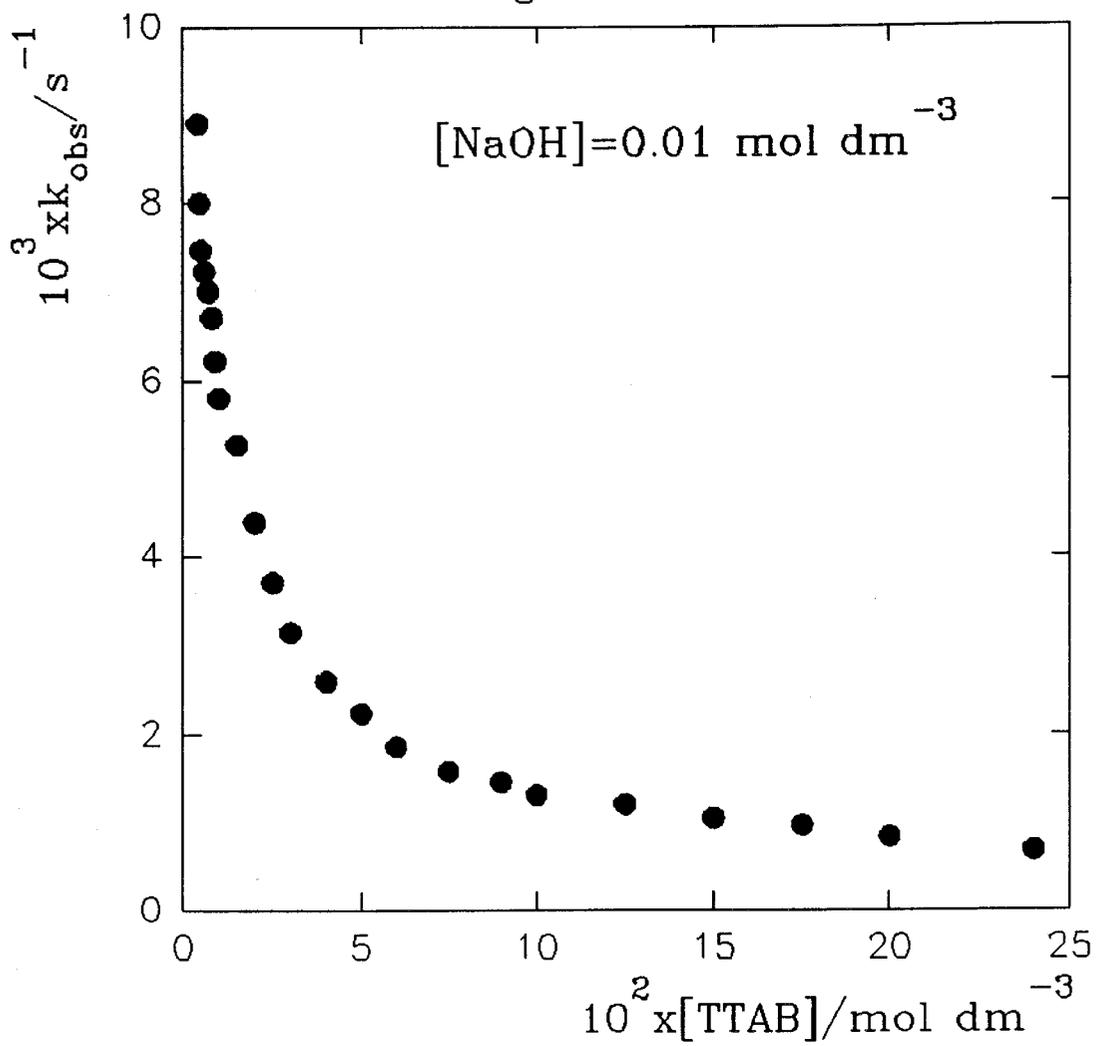


Figura 5.2.2



concentración de tensioactivo. Para explicar esta disminución hay que tener en cuenta que un aumento en la concentración de tensioactivo supone un aumento en el número de micelas presentes en el medio de reacción. Puesto que la reacción ocurre en la pseudofase micelar, un aumento en el número de los agregados micelares, cuando se mantiene constante la concentración de NaOH, supone una dilución de los reactivos en el sitio de reacción y, en consecuencia, una disminución de la constante de velocidad observada. Dado que el TTAB permite trabajar en un intervalo de concentraciones de tensioactivo mucho más amplio que el CTAB, en lo que sigue se estudiarán los procesos reactivos en disoluciones micelares acuosas de TTAB.

Las figuras 5.2.3 a 5.2.8 muestran como varía la constante de velocidad observada para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ con la concentración de NaOH, a diferentes concentraciones de TTAB. Estos datos cinéticos se recogen en la tabla 4.2.2.1. Dicha tabla permite observar que para una concentración de NaOH dada, k_{obs} disminuye cuando la concentración de TTAB aumenta (como mostraba la figura 5.2.2). Esto puede explicarse, como se indicó anteriormente, en base a una dilución de los reactivos en el sitio de reacción al aumentar el número de agregados micelares presentes en el medio. En cuanto a la dependencia de la constante de velocidad observada con la concentración de NaOH, en todos los casos se encuentra que k_{obs} aumenta cuando $[\text{NaOH}]$ aumenta. Para explicar estos datos experimentales se hará uso de la ecuación (5.2.3). Si se quieren ajustar los datos experimentales con dicha expresión, es necesario calcular la relación $[\text{Br}^-]_v/[\text{Br}^-]_f$ para cada una de las concentraciones de NaOH y de TTAB utilizadas. Para ello, se considerarán las siguientes ecuaciones:

Figura 5.2.3

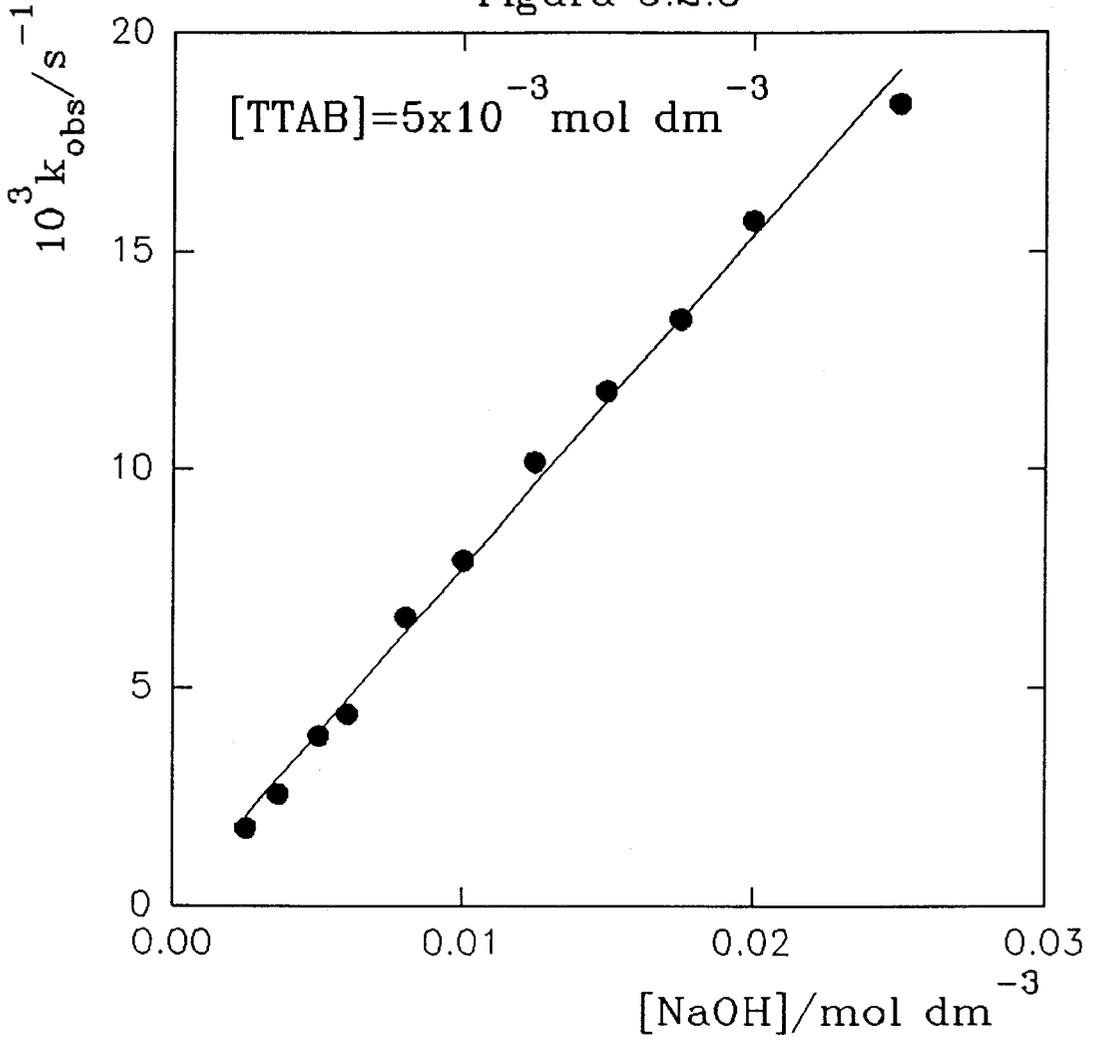


Figura 5.2.4

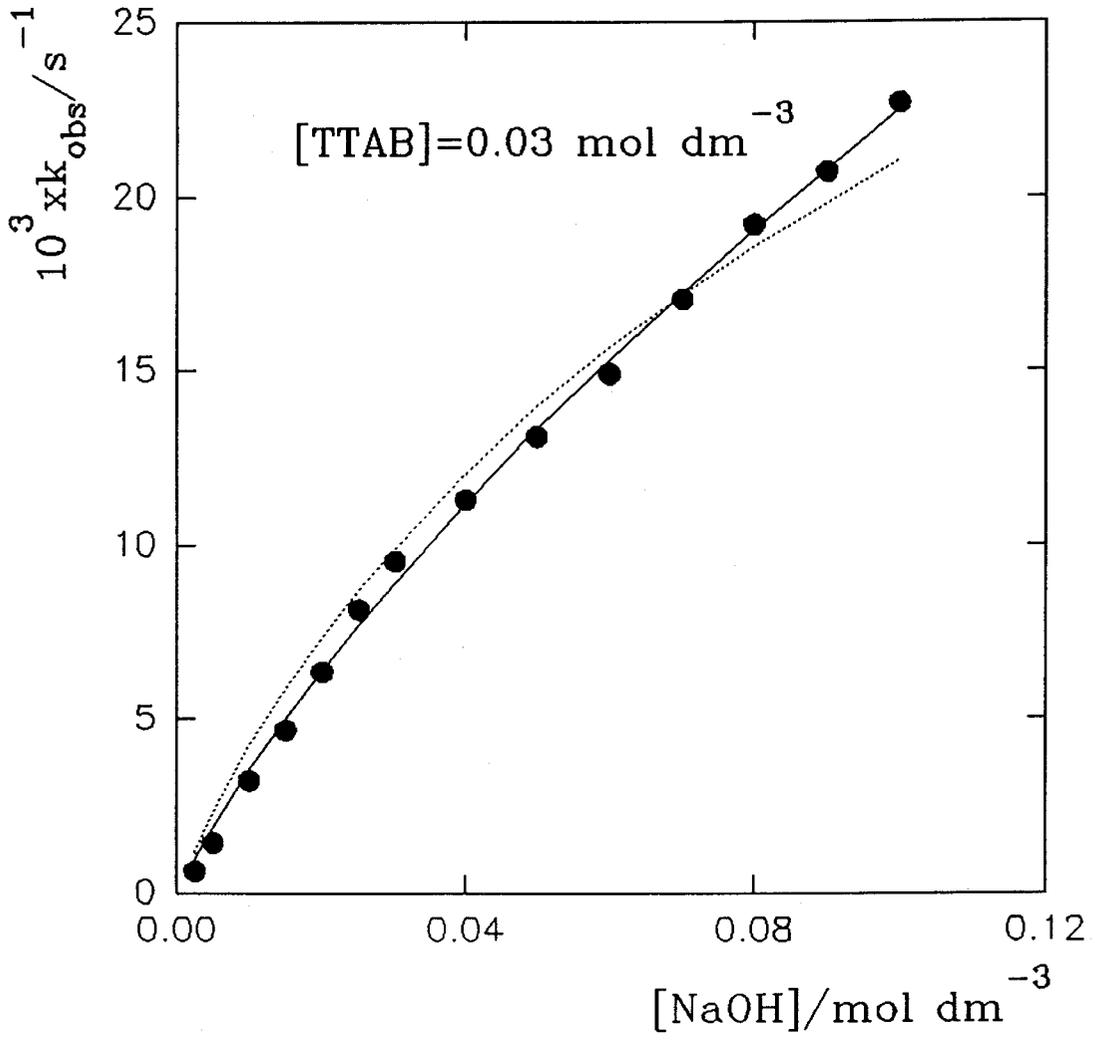


Figura 5.2.5

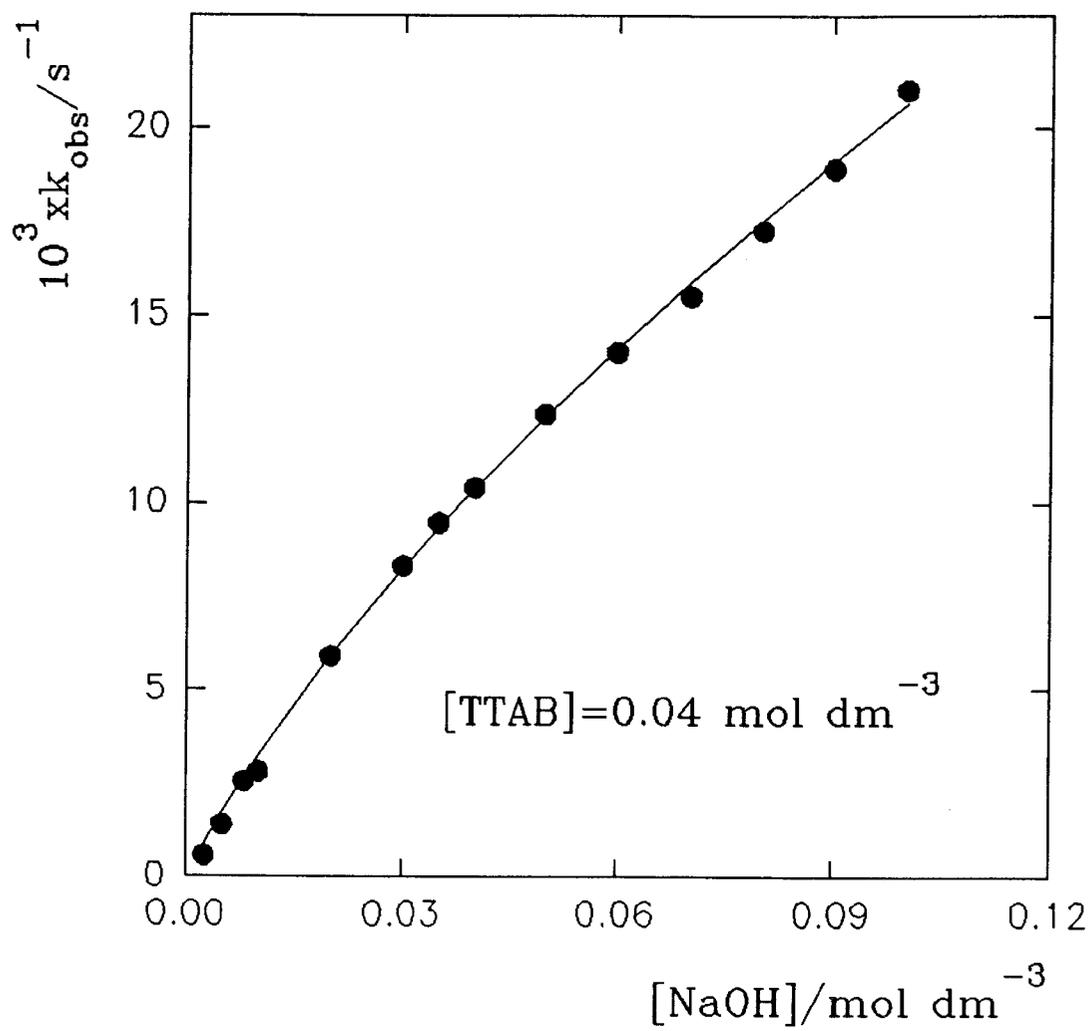


Figura 5.2.6

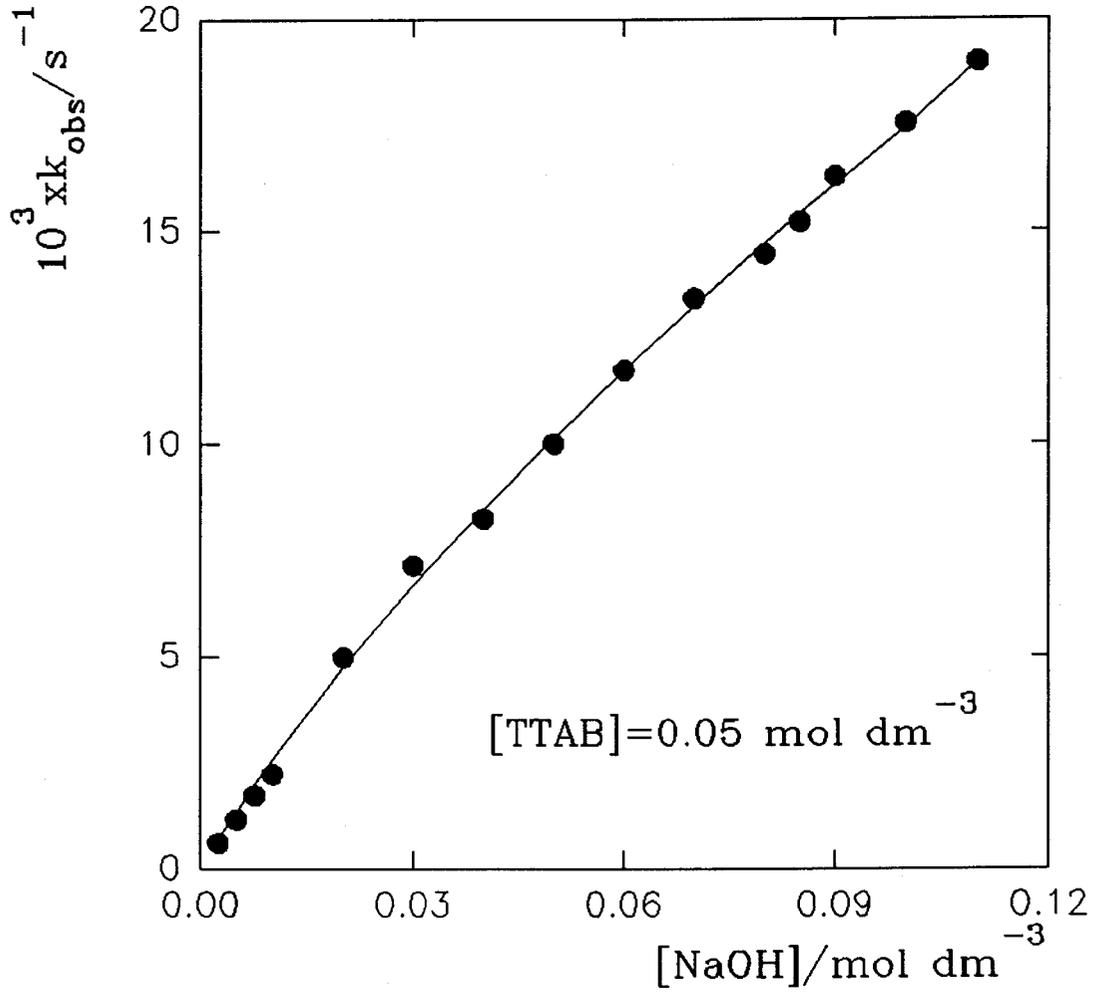


Figura 5.2.7

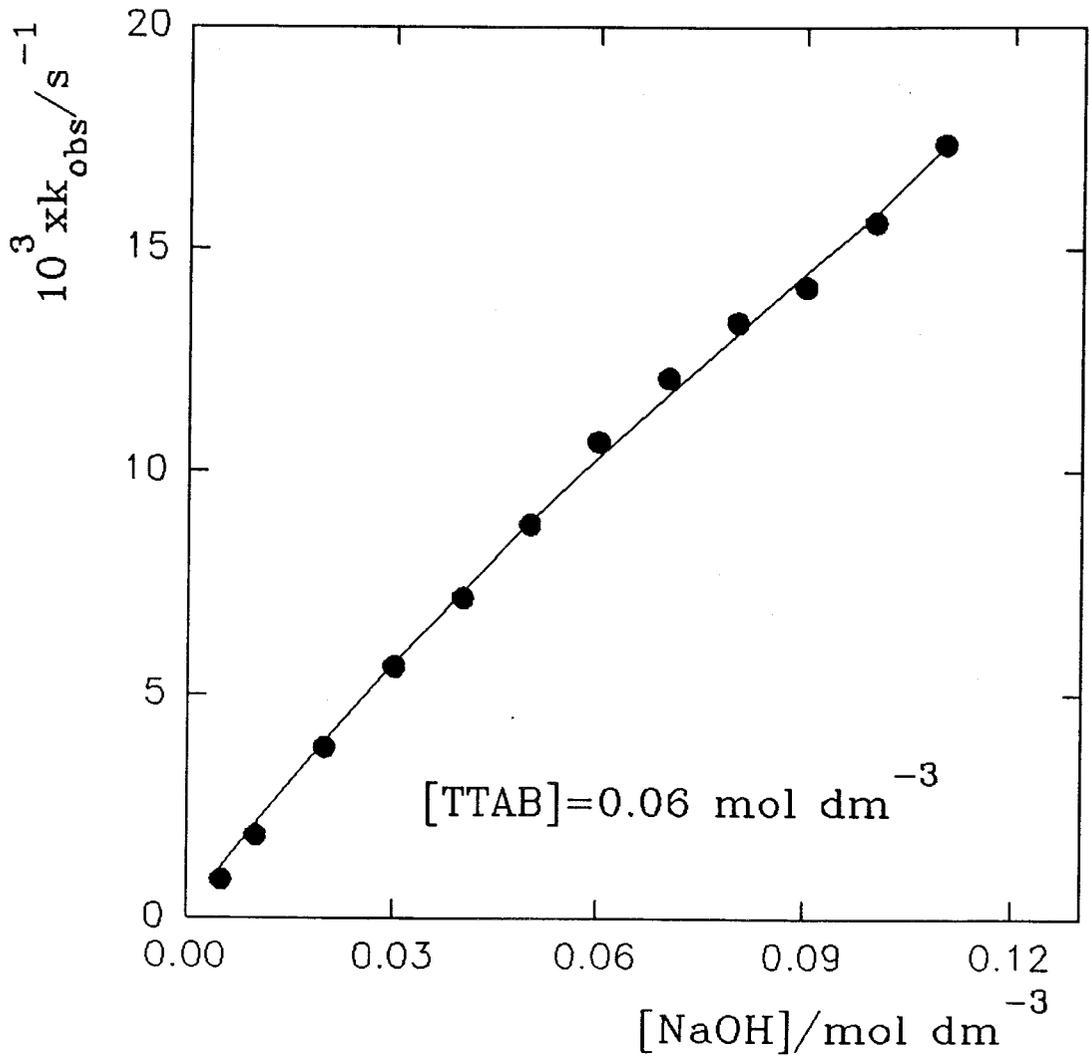
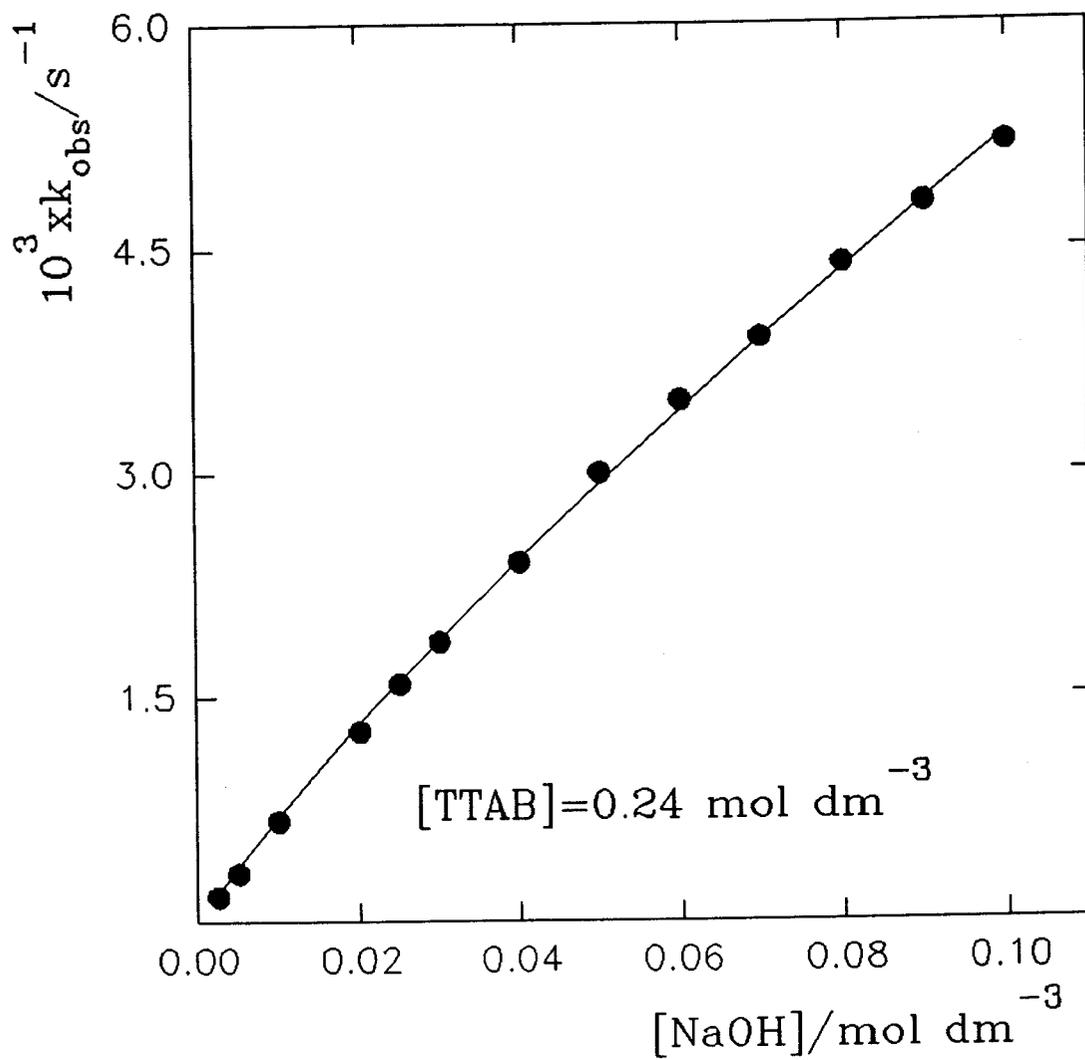


Figura 5.2.8



$$[\text{Br}^-_{\text{T}}] = C_{\text{T}} = [\text{Br}^-_{\text{b}}] + [\text{Br}^-_{\text{f}}] \quad (5.2.4)$$

$$[\text{Br}^-_{\text{f}}] = \text{cmc} + \alpha C_{\text{D}} + [\text{OH}^-_{\text{b}}] \quad (5.2.5)$$

$$[\text{Br}^-_{\text{b}}] = (1 - \alpha) C_{\text{D}} - [\text{OH}^-_{\text{b}}] \quad (5.2.6)$$

$$[\text{OH}^-_{\text{T}}] = [\text{OH}^-_{\text{b}}] + [\text{OH}^-_{\text{f}}] \quad (5.2.7)$$

$$K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} = \frac{[\text{Br}^-_{\text{f}}] [\text{OH}^-_{\text{b}}]}{[\text{Br}^-_{\text{b}}] [\text{OH}^-_{\text{f}}]} \quad (5.2.8)$$

En estas ecuaciones $[\text{OH}^-_{\text{T}}]$ es la concentración total de iones hidroxilo, $[\text{OH}^-_{\text{b}}]$, $[\text{OH}^-_{\text{f}}]$, $[\text{Br}^-_{\text{b}}]$ y $[\text{Br}^-_{\text{f}}]$ hacen referencia a las concentraciones analíticas de dichos iones, asociados y libres, respectivamente. α , es el grado de disociación de los agregados micelares catiónicos presentes en el medio de reacción. Para los sistemas micelares de TTAB se ha tomado un valor de α igual a 0.2 y una concentración micelar crítica igual a $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Los valores considerados para la constante de equilibrio de intercambio iónico, $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$, y el volumen molar de interfase micelar, \bar{V} , fueron 0.08, y $0.37 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que son los correspondientes a los sistemas micelares de CTAB. El valor del volumen efectivo, \bar{V} , sería diferente para el TTAB y el CTAB (Berezin y colaboradores lo consideran igual al volumen molar parcial del tensioactivo [73]). Sin embargo, como se verá, esta diferencia no afecta a la discusión de los resultados y, por esta razón, se ha considerado el mismo valor para ambos tensioactivos. Con respecto a $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$, en un principio, sería de esperar que estas constantes de intercambio iónico fuesen similares para ambos sistemas micelares catiónicos. No obstante para obtener más información a este respecto se han considerado los valores de las concentraciones micelares críticas de las disoluciones acuosas de TTAB en presencia de distintos electrolitos de fondo. Estos datos de cmc se obtuvieron a partir de medidas de conductividad (tablas 4.1.3 a 4.1.5).

Los valores de las concentraciones micelares críticas de las disoluciones acuosas de un tensioactivo iónico, cuyo contraión es el bromuro, en presencia de distintas cantidades de NaBr obedecen la ecuación [74]:

$$\log(\text{cmc}) = A - B \log(\text{cmc}^{\circ} + [\text{NaBr}_{\text{añadido}}]) \quad (5.2.9)$$

En esta ecuación cmc° es la concentración micelar crítica de la disolución acuosa del tensioactivo en ausencia de NaBr añadido y A y B son dos constantes. Estas constantes tienen un significado físico claro. A es igual al $\log(\text{cmc}^{\circ})$ y B es igual a $(1-\alpha)$, donde α es el grado de disociación de los agregados micelares. Conviene indicar que la expresión 5.2.9 es válida para concentraciones diluidas de electrolitos de fondo, puesto que una de las hipótesis en las que se basa su derivación es que el número de monómeros que forman los agregados micelares no cambia debido a la presencia de la sal de fondo [75].

Cuando a la disolución acuosa de tensioactivo catiónico se añade una sal de fondo, NaX, que contiene un anión, X^{-} , diferente al contraión del tensioactivo, el bromuro en el caso que nos ocupa, los cambios en la cmc de la disolución acuosa del tensioactivo cuando aumenta la concentración de electrolito de fondo, obedecen la ecuación [74]:

$$\log(\text{cmc}) = A - B \log[\text{cmc}^{\circ} + [\text{NaX}_{\text{añadido}}] K_{X^{-}/\text{Br}^{-}}] \quad (5.2.10)$$

En esta ecuación el significado de A y B es el mismo que en la ecuación 5.2.9. En el caso particular de que se añada NaNO_3 , la ecuación 5.2.10 podría escribirse:

$$\log(\text{cmc}) = A - B \log(\text{cmc}^{\circ} + [\text{NaNO}_3] K_{\text{NO}_3^{-}/\text{Br}^{-}}) \quad (5.2.11)$$

siendo $K_{\text{NO}_3^{-}/\text{Br}^{-}}$ la constante de equilibrio de intercambio iónico entre los iones NO_3^{-} y Br^{-} en la superficie micelar de las micelas catiónicas. Los valores de A y B pueden obtenerse del ajuste de los datos de la cmc de las disoluciones acuosas de TTAB en presencia de diferentes concentraciones de NaBr, utilizando la

ecuación (5.2.9). Posteriormente, a partir de los valores de la cmc de las disoluciones acuosas de TTAB en presencia de diferentes concentraciones de NaNO_3 , y utilizando la ecuación 5.2.11 y los valores de A y B obtenidos anteriormente, se puede calcular el valor de $K_{\text{NO}_3^-/\text{Br}^-}$. El valor obtenido fue: $K_{\text{NO}_3^-/\text{Br}^-}=1.1$. Este valor es el mismo que el que corresponde a disoluciones micelares acuosas de CTAB [49]. Este resultado pone de manifiesto que los procesos de intercambio iónico entre los aniones Br^- y NO_3^- en la superficie de las micelas de CTAB y TTAB son similares. Cuando se utilizan los datos de la cmc correspondientes al NaCl , y siguiendo los mismos pasos que anteriormente, se encuentra que $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}=0.2$ que también está de acuerdo con el valor obtenido para disoluciones micelares de CTAB. Parece razonable extender este resultado a otros aniones, esto es, considerar los mismos valores de las constantes de intercambio iónico para ambos sistemas micelares catiónicos. Más adelante se verá que esta hipótesis se ve reforzada por los datos cinéticos obtenidos para sistemas micelares de CTAB y TTAB en presencia de diferentes electrolitos de fondo.

Cuando se realiza el ajuste de los datos cinéticos que aparecen en las figuras 5.2.3 a 5.2.8 haciendo uso de la ecuación (5.2.3), se encuentra que el ajuste no es bueno para concentraciones de NaOH superiores a 0.01 mol dm^{-3} . Esta ecuación predice un aumento de k_{obs} al aumentar la concentración de NaOH menor del encontrado experimentalmente (ver línea de puntos en la figura 5.2.4). Un resultado similar ha sido encontrado para otros procesos de segundo orden en sistemas micelares [60][76]. Para explicar los resultados cinéticos obtenidos para $[\text{NaOH}]>0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, se ha considerado una modificación del modelo anterior, expresado por la ecuación:

$$k_{obs} = \frac{k_{2m} K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f}}{C_D \bar{V} \left(1 + K_{OH^-/Br^-} \frac{[Br^-]_b}{[Br^-]_f} \right)} [OH^-]_T + k_{2m/w} [OH^-]_T \quad (5.2.12)$$

Esta ecuación tiene en cuenta la posibilidad de un nuevo camino de reacción a través del cual las moléculas de DDT, que están localizadas en la pseudofase micelar, pueden reaccionar con los iones OH^- que se encuentran localizados en la fase acuosa del sistema micelar. La constante $k_{2m/w}$ sería la constante de segundo orden para este camino de reacción, que tiene lugar a través del límite que separa la pseudofase micelar de la fase acuosa. El hecho de que la contribución de este segundo camino sea más importante a medida que aumenta la concentración de NaOH en el medio, podría explicarse de la siguiente forma. El NaOH es un electrolito fuerte. Cuando aumenta su concentración, aumenta la concentración de iones en el medio micelar y se produce una disminución del grosor de la capa difusa que rodea a los agregados micelares catiónicos. Esto aumentaría la posibilidad de que las moléculas de sustrato orgánico puedan reaccionar con los iones OH^- que se encuentran en la fase acuosa del sistema micelar, más aún, si se tiene en cuenta la estructura dinámica de dichos sistemas [18].

En las figuras 5.2.3 a 5.2.8 las líneas continuas representan el ajuste de los datos cinéticos obtenidos para la reacción $DDT + OH^-$, al variar la concentración de NaOH, utilizando la ecuación 5.2.12. En todos los casos se observa un buen acuerdo entre los datos cinéticos teóricos y los experimentales. Otra forma de intentar explicar cuantitativamente los resultados sería considerar la ecuación 5.2.3 y los cambios que en el sistema reactivo originan el aumento de la concentración de NaOH. La tabla 4.2.1 muestra que al aumentar la concentración

de NaOH disminuye la cmc de las disoluciones acuosas de TTAB. No obstante, una disminución incluso de un orden de magnitud en la cmc, no afecta prácticamente al resultado del ajuste de los datos usando la ecuación 5.2.3. Otra duda que surge es si, al añadir NaOH, los agregados micelares presentes en el medio de reacción pudieran ser de TTAOH, además de TTAB. En este sentido, el ión bromuro tiene una afinidad mucho mayor que el ión OH^- por la superficie micelar de los agregados de TTA^+ y, teniendo en cuenta las concentraciones de NaOH y de TTAB utilizadas, sería de esperar que los agregados micelares presentes en el medio de reacción fuerán, fundamentalmente de TTAB. Otro punto a considerar sería como puede influir la presencia de distintas concentraciones de NaOH en el grado de disociación de los agregados micelares, así como en posibles cambios en la constante, $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$. Variaciones en estas dos magnitudes sí que influyen en los resultados del ajuste, esto es, en el valor de los datos cinéticos calculados teóricamente puesto que determinan los cambios de la relación $[\text{Br}^-]_v/[\text{Br}^-]_f$ al variar [NaOH]. Sin embargo, dado que no existe información al respecto y puesto que la modificación de la ecuación 5.2.3, esto es, la ecuación 5.2.12 permite explicar los resultados experimentales, es esta la discusión que se ha seguido. Además conviene hacer notar que los valores de los parámetros ajustables que se obtienen (tabla 5.2.1) dan fiabilidad a este tipo de discusión. A continuación se considerarán estos datos.

Hay varios aspectos referentes a la tabla 5.2.1 que merece la pena comentar. En primer lugar puede verse que los valores de k_{2m} coinciden para todas las concentraciones de tensioactivo, dentro de los errores experimentales, salvo para $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. En un principio es de esperar que k_{2m} no dependa de la concentración de tensioactivo, puesto que se trata de la constante de velocidad

de segundo orden para la reacción, cuando esta tiene lugar en la pseudofase micelar.

Tabla 5.2.1.– Parámetros cinéticos obtenidos del tratamiento teórico de los datos correspondientes a la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en sistemas de TTAB utilizando la ecuación (5.2.12). $T = 298.2 \text{ K}$.

$[\text{TTAB}]/ \text{mol dm}^{-3}$	$k_{2m}/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2m/w}/ \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
5×10^{-3}	1.8×10^{-3}	6.1×10^{-1}
0.03	1.6×10^{-2}	1.0×10^{-1}
0.04	2.0×10^{-2}	7.3×10^{-2}
0.05	1.8×10^{-2}	7.5×10^{-2}
0.06	1.4×10^{-2}	8.5×10^{-2}
0.24	1.4×10^{-2}	3.8×10^{-2}

Conviene recordar que el modelo supone que un aumento en la concentración de tensioactivo se traduce en un aumento en el número de agregados micelares presentes en el medio de reacción, pero sin que cambien sus características. Esto es, no se esperan cambios en las características de la pseudofase micelar y por lo tanto tampoco en k_{2m} . En este punto conviene hacer constar que el proceso $\text{DDT} + \text{OH}^-$ ha sido estudiado en el mismo intervalo de $[\text{NaOH}]$ para concentraciones de TTAB iguales a 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.24 mol dm^{-3} . Sin embargo, en el caso de $[\text{TTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ la máxima concentración de NaOH utilizada fue de 0.025 mol dm^{-3} , mientras que para los casos anteriores siempre se llegó a 0.12 mol

dm⁻³. En este sentido se ha comprobado, haciendo uso de los datos de la bibliografía, que el valor de los parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes dependen del intervalo de concentraciones que se haya considerado. Así, a partir de los datos correspondientes a la reacción DDT + OH⁻ obtenidos por Nome y colaboradores [60] en sistemas de CTAB, se encuentra que cuando se considera un intervalo de concentraciones de hidróxido potásico inferior a 0.4 mol dm⁻³, se obtiene a partir de los ajustes teóricos de los datos cinéticos $k_{2m} = (1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $k_{2m/w} = (1.76 \pm 0.08) \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. En cambio, si se tienen en cuenta los datos cinéticos obtenidos para un intervalo de [KOH] hasta 0.113 mol dm⁻³, el ajuste anterior proporciona unos valores de: $k_{2m} = (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $k_{2m/w} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. En vista de esto, parece claro que los valores k_{2m} y $k_{2m/w}$ obtenidos de los ajustes teóricos de los datos cinéticos experimentales dependen del intervalo de concentración de iones hidroxilo en el cual se haya trabajado. Este resultado parece lógico si se tiene en cuenta que cuanto más alta es la concentración de iones hidroxilo en el medio de reacción, mas importancia adquiere el camino de reacción que tiene lugar a través del límite que separa las pseudofases micelar y acuosa. De lo anterior puede deducirse que el valor de k_{2m} obtenido para [TTAB] = $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ no es comparable con el resto de los valores recogidos en la tabla 5.2.1, debido a que el intervalo de concentraciones de NaOH estudiado ha sido diferente del resto. Otro punto a destacar es que el modelo utilizado en la discusión de los resultados experimentales (ecuaciones 5.2.3 y 5.2.12) fue desarrollado suponiendo que la fracción total de volumen excluido por la fase micelar es pequeño, en comparación con el ocupado por la fase acuosa [72]. Esto puede aceptarse para [tensioactivo] < 0.1 mol dm⁻³. No obstante, en el caso de [TTAB] = 0.24 mol dm⁻³ no puede

aceptarse esta suposición por lo que los valores obtenidos para los parámetros cinéticos a dicha concentración de tensioactivo deberán considerarse con precaución.

En el caso de la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$, no se puede aumentar más la concentración de NaOH en el medio de reacción debido a que las cinéticas son demasiado rápidas y no disponemos del soporte experimental que nos permitiría llevar a cabo dichos estudios. No obstante, parecía interesante estudiar la reacción a concentraciones de NaOH más elevadas para comprobar la validez de la ecuación (5.2.12) a la hora de explicar los datos cinéticos observados. Por ello, se decidió estudiar el proceso $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en presencia de varias concentraciones de tensioactivo, variando la concentración de hidróxido sódico en un amplio intervalo de [NaOH]. Las figuras 5.2.9 a 5.2.12 muestran los resultados experimentales obtenidos. En todos los casos se llegó a una concentración de NaOH igual a 1.5 mol dm^{-3} .

En un principio, y en base a los resultados obtenidos anteriormente no es de esperar que para unas concentraciones de NaOH tan elevadas la ecuación 5.2.3 sea adecuada para explicar cuantitativamente los datos cinéticos obtenidos. Esto se muestra en la figura 5.2.9. En dicha figura la línea de puntos corresponde al ajuste de los datos experimentales realizado utilizando la ecuación (5.2.3). Para llevar a cabo este ajuste se han usado los mismos valores del grado de disociación, de la concentración micelar crítica y de la constante de equilibrio de intercambio iónico que los considerados para el proceso $\text{DDT} + \text{OH}^-$. Vemos que, como era de esperar, este modelo predice un incremento de la k_{obs} cuando aumenta la concentración de NaOH que no se ajusta a los datos experimentales. La línea continua, por el contrario responde al ajuste de los datos experimentales cuando

Figura 5.2.9

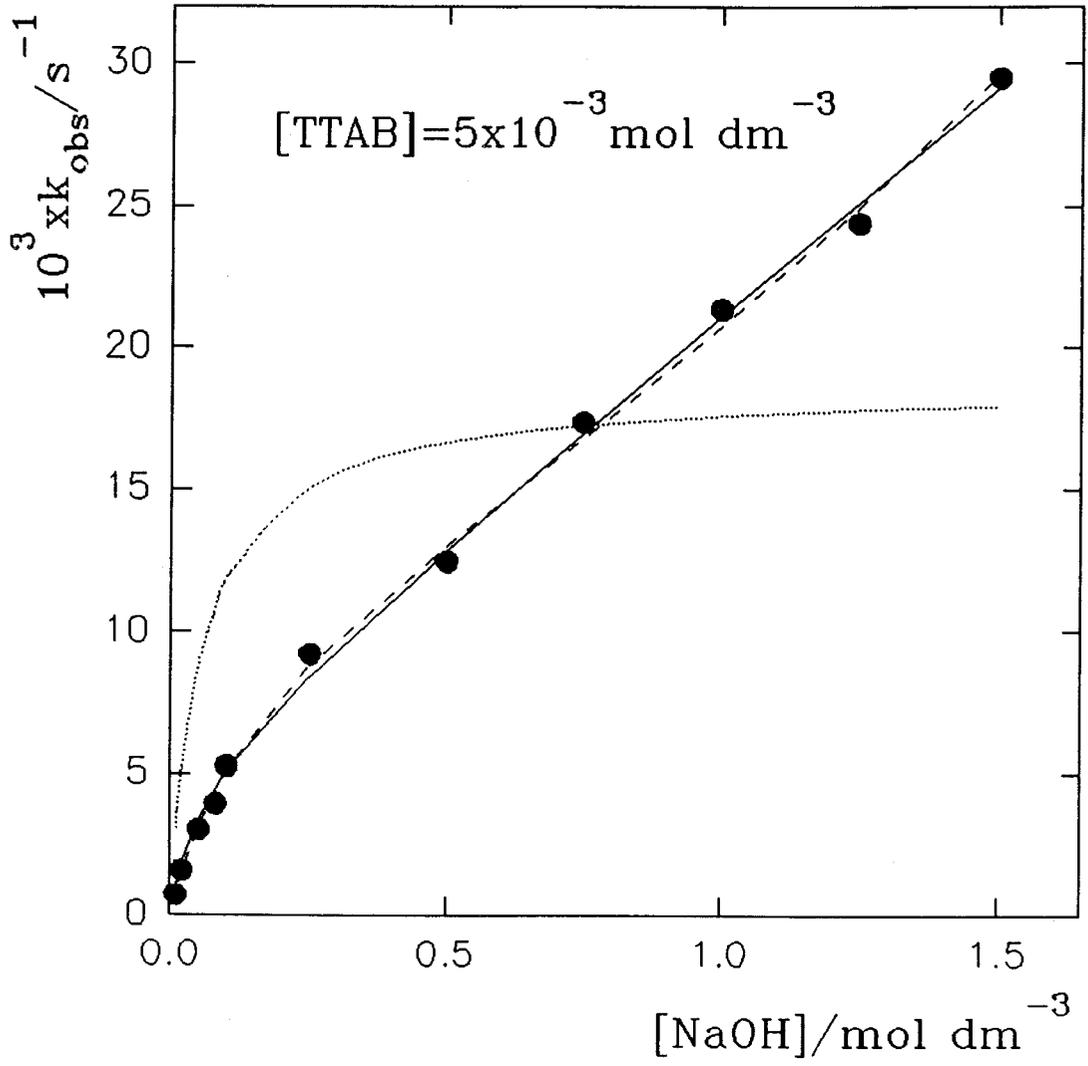


Figura 5.2.10

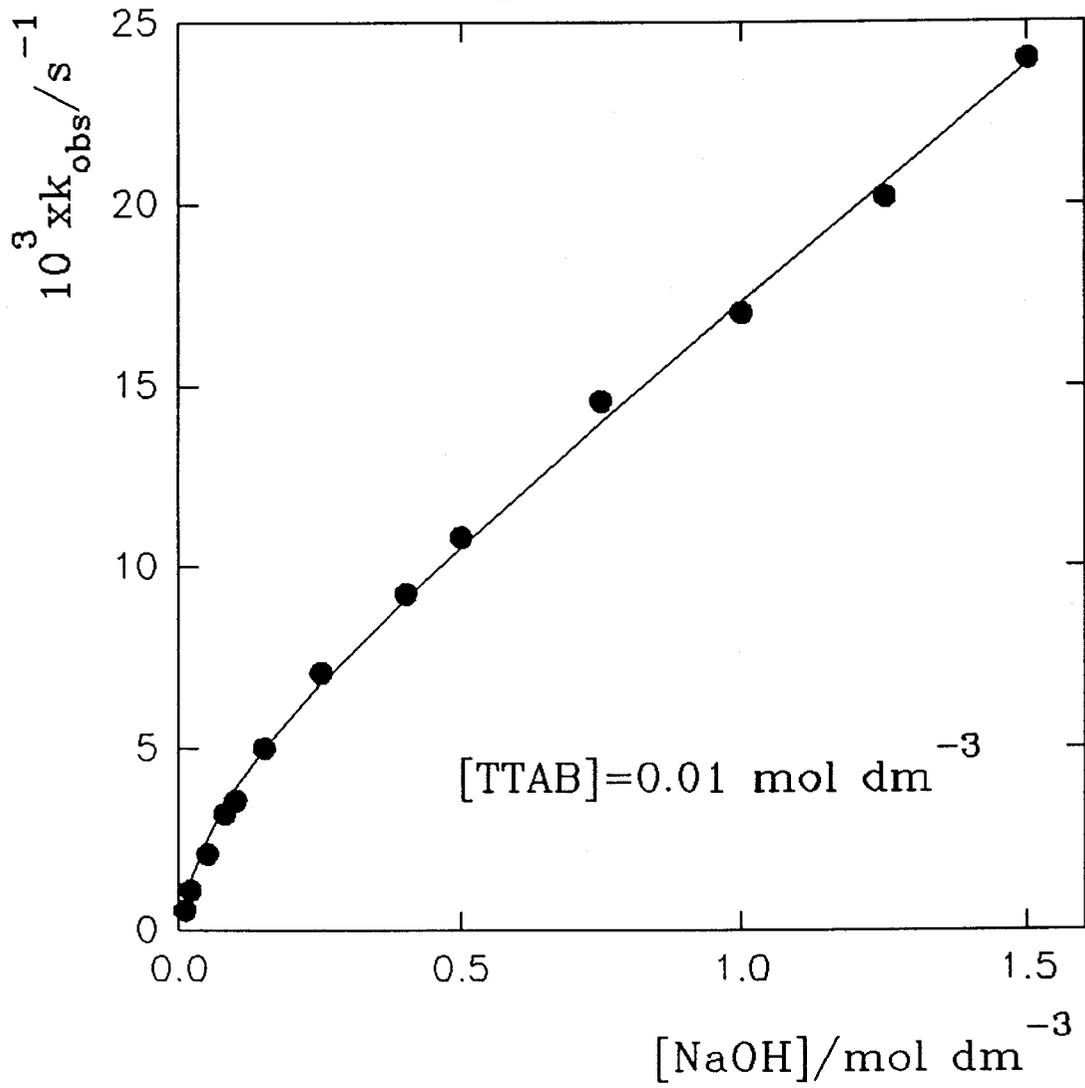


Figura 5.2.11

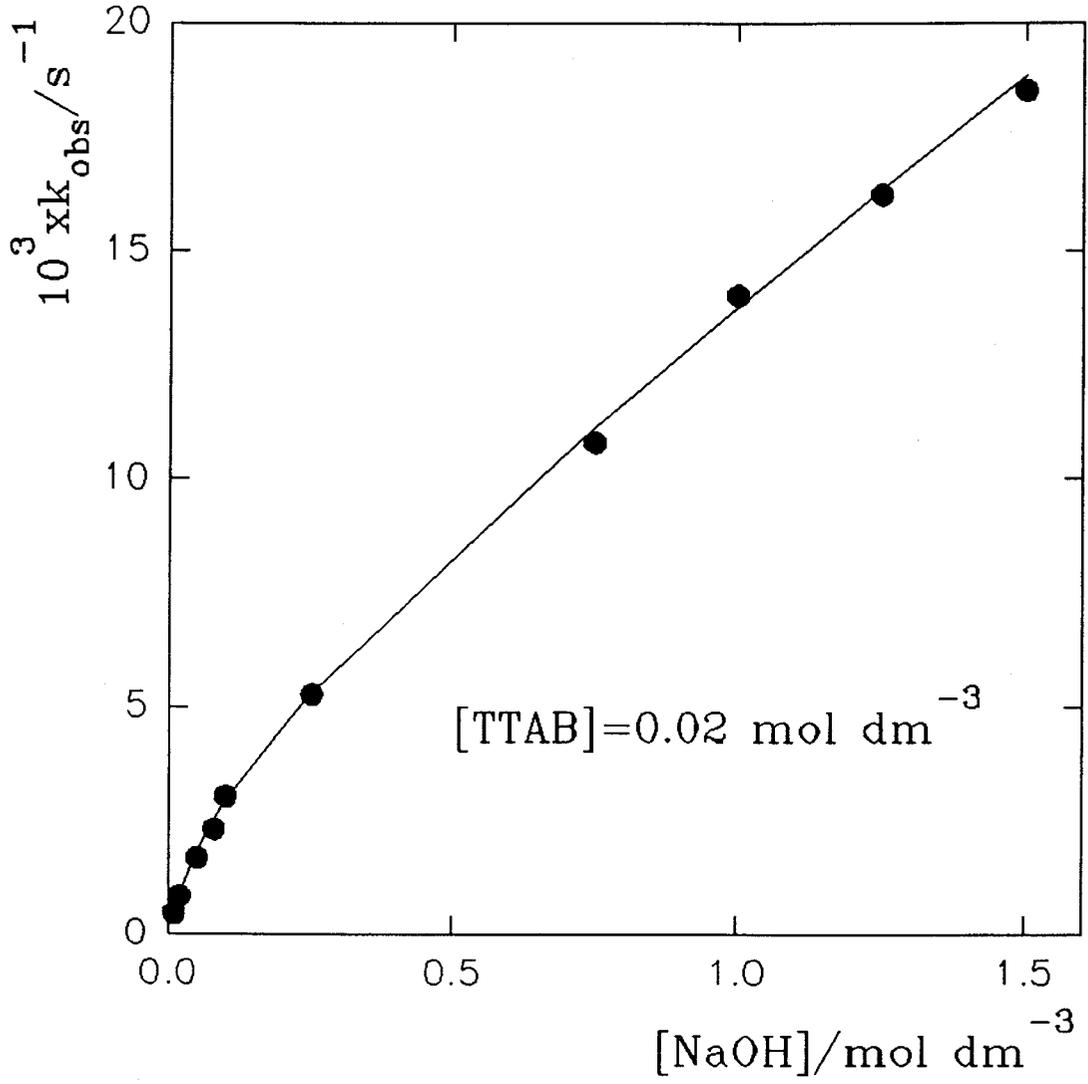
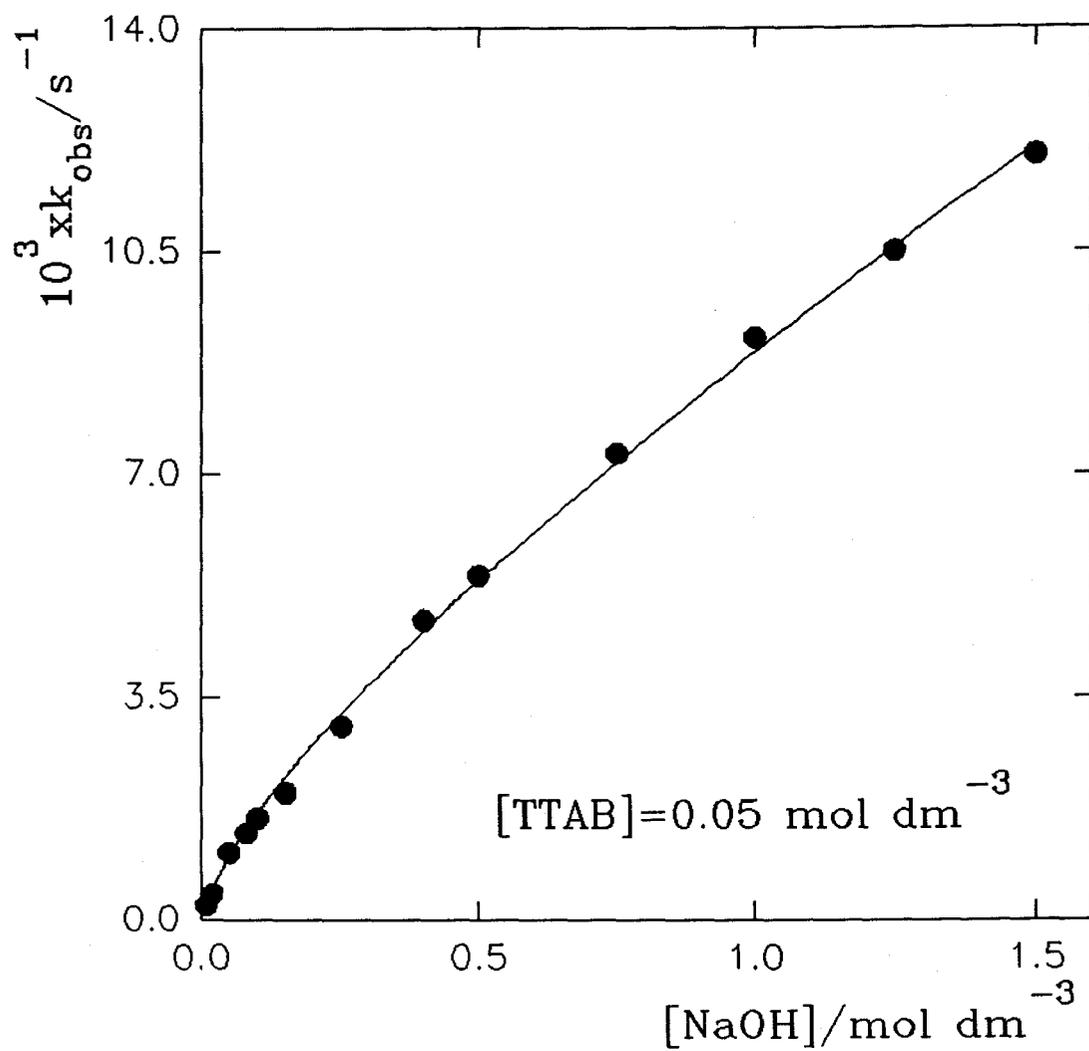


Figura 5.2.12



se considera la ecuación (5.2.12). Puede verse que existe un buen acuerdo entre los datos teóricos y los observados experimentalmente. Los parámetros cinéticos obtenidos aparecen en la tabla 5.2.2.

Tabla 5.2.2.– Parámetros cinéticos obtenidos del tratamiento teórico de los datos experimentales correspondientes a la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en sistemas micelares acuosos de TTAB utilizando la ecuación (5.2.12). $T = 298.2 \text{ K}$

$[\text{TTAB}]/\text{mol dm}^{-3}$	$k_{2m}/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2m/w}/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.6×10^{-2}
0.01	2.4×10^{-3}	1.3×10^{-2}
0.02	2.4×10^{-3}	9.6×10^{-3}
0.05	2.1×10^{-3}	7.1×10^{-3}

Antes de entrar en la consideración de los datos recogidos en la tabla 5.2.2, conviene indicar algunas dudas que surgen a la hora de utilizar la ecuación 5.2.12 para explicar cuantitativamente los datos experimentales obtenidos en el estudio de la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$. Se dijo con anterioridad que la afinidad de los iones bromuro por la superficie de los agregados de TTA^+ es mucho mayor que la de los iones OH^- . No obstante, dadas las elevadas concentraciones de NaOH utilizadas sería de esperar que en el medio coexistan agregados micelares de TTAB y de TTAOH. Las propiedades de los agregados micelares presentes en disoluciones micelares acuosas de TTAB y de TTAOH son diferentes [77]. Las micelas de TTAB

tienen un número de agregación mayor, un grado de disociación menor y una concentración micelar crítica más pequeña que las micelas de TTAOH [14][77]. Sin embargo, no hay que olvidar que las características estructurales de los agregados micelares dependen de, si en el medio, hay presentes distintos electrolitos de fondo. En el caso particular de las micelas de TTAOH, se encuentra que en presencia de altas concentraciones de NaOH ($\approx 1 \text{ mol dm}^{-3}$), su concentración micelar crítica, su grado de disociación y aún su número de agregación, son muy similares al de los agregados micelares presentes en las disoluciones acuosas de TTAB [77]. Este hecho podría explicar porque, en el caso particular que nos ocupa, la ecuación 5.2.12 es adecuada para ajustar cuantitativamente los datos experimentales obtenidos, a pesar de que el porcentaje de agregados de TTAB y de TTAOH vaya cambiando a medida que varía la concentración de NaOH presente en el medio.

La tabla 5.2.2 muestra que todos los valores de k_{2m} encontrados, para las diferentes concentraciones de TTAB utilizadas, son los mismos, como cabía esperar en base a los valores expuestos anteriormente. En cuanto a los valores de la $k_{2m/w}$, parece observarse una disminución de dicha constante de velocidad a medida que aumenta la concentración de tensioactivo presente en el medio, como se encontró para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ (tabla 5.2.1). Por el momento no discutiremos este punto, aunque se volverá a retomar más adelante en la discusión.

Otra forma de explicar la dependencia observada de k_{obs} con la concentración de NaOH es a través de la consideración de los posibles cambios que originan las variaciones de $[\text{NaOH}]$ sobre los coeficientes de actividad de los participantes en la reacción, los reactivos y el complejo activado. Para ello se tendrá en cuenta la ecuación de Brönsted:

$$k_{obs} = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_*} \quad (5.2.13)$$

En esta ecuación k_o es la constante de velocidad observada para la reacción en un estado de referencia dado, γ_A , γ_B y γ_* son los coeficientes de actividad de los reactivos y del complejo activado respectivamente. El uso de esta ecuación hace necesario el cálculo de los coeficientes de actividad. Para ello, pueden utilizarse formulaciones extendidas de la ecuación de Debye-Hückel, que han demostrado ser útiles para la discusión de datos cinéticos en sistemas micelares tanto en reacciones entre iones como en reacciones que involucran una especie no cargada [78][79][80]. A partir de ellas la ecuación 5.2.13 puede escribirse:

$$\log k_{obs} = \log k_o - \frac{A'I^{1/2}}{1+BI^{1/2}} + CI \quad (5.2.14)$$

donde I es la fuerza iónica del medio y $\log k_o$, A' , B , y C se consideran parámetros ajustables. A la fuerza iónica del medio contribuyen el hidróxido sódico, los monómeros del tensioactivo y los agregados micelares parcialmente ionizados. Para calcularla se consideró una cmc igual a 3.5×10^{-3} mol dm^{-3} y un grado de disociación de 0.2. La línea discontinua que aparece en la figura 5.2.9 es el resultado de ajustar los datos cinéticos utilizando la ecuación 5.2.14. Puede verse que el acuerdo entre los datos experimentales y los teóricos es bueno. No obstante, hay que destacar un punto importante. Debido al gran número de parámetros ajustables presentes en la ecuación 5.2.14, se encuentra que más de un conjunto de dichos parámetros proporciona buenos ajustes. Esto supone que la discusión sobre el valor de los mismos sería especulativa y no se considerará en lo que sigue una interpretación de los resultados basada en la ecuación 5.2.14.

El estudio de la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en presencia de altas concentraciones

de NaOH (llamaremos a estas condiciones condiciones límites) presenta un interés adicional si se quiere investigar el efecto de la adición de electrolitos a un medio micelar donde se produce una reacción cuya velocidad se ve afectada por la presencia de los agregados micelares. Este tipo de estudios se ha venido realizando siempre bajo condiciones en las que el modelo de pseudofase puede explicar cuantitativamente los resultados cinéticos (a estas condiciones las llamaremos condiciones normales). Sin embargo, no se han realizado dichos estudios en condiciones para las que dicho modelo no es adecuado. En lo que sigue nos ocuparemos del estudio de la adición de electrolitos de fondo sobre la velocidad de los procesos $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en condiciones normales y límites en presencia de micelas catiónicas de TTAB y CTAB.

5.3.-ESTUDIOS CINÉTICOS EN DISOLUCIONES MICELARES ACUOSAS CATIÓNICAS EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS DE FONDO.

Los efectos cinéticos de la adición de electrolitos de fondo sobre la velocidad de una reacción que tiene lugar en un medio micelar dependen, principalmente, de la naturaleza del grupo polar del tensioactivo, del contraión del tensioactivo, de la concentración iónica presente en el medio y de la naturaleza de la sal añadida. En general estos estudios se han realizado en condiciones en las que el modelo de pseudofase puede explicar cuantitativamente los datos cinéticos (un ejemplo serían las referencias [48] [81]–[85]).

La reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ se ha estudiado en disoluciones de CTAB y TTAB, en presencia de diversas sales de fondo, a una concentración de tensioactivo igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Se ha elegido una concentración pequeña de tensioactivo para que así, los efectos de los electrolitos de fondo que se pretenden estudiar se pongan

de manifiesto incluso a concentraciones pequeñas de sal de fondo añadida. En ambos casos se ha mantenido constante la concentración de NaOH, igual a 0.01 mol dm^{-3} . Se ha elegido esta concentración baja de iones hidroxilo para comprobar si el modelo de pseudofase con intercambio iónico puede explicar los resultados experimentales cinéticos cuando se añaden al medio micelar distintas sales, en condiciones para las cuales la ecuación 5.2.3 es de esperar que sea aplicable. Las figuras 5.3.1 y 5.3.2 muestran los valores de las constantes de velocidad observada en los sistemas micelares de CTAB y TTAB en presencia de varias concentraciones de NaBr y en presencia de una concentración igual a 0.02 mol dm^{-3} de NaF, NaCl, Na_2SO_4 y NaNO_3 . En todos los casos se encuentra una disminución de la velocidad de la reacción cuando aumenta la concentración de sal de fondo añadida. Para explicar estos resultados se considerará el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico. Los sitios positivos disponibles en la superficie de las micelas catiónicas pueden ser ocupados no sólo por los contraiones del tensioactivo, sino también por cualquier otro anión presente y que provenga de una especie añadida al sistema micelar. Si se añade NaBr al medio micelar de reacción, dicha adición se traduciría en una disminución de la concentración de iones OH^- en la superficie micelar, al desplazarse el equilibrio de intercambio iónico:



Así pues, sería de esperar una disminución de la constante de velocidad observada al aumentar la concentración de NaBr añadido, dado que se produce una disminución de la concentración de iones OH^- en el sitio de reacción. Esta explicación cualitativa también es válida para la adición de otras sales distintas del NaBr, con la única diferencia de que tendrían que considerarse más de un equilibrio de intercambio iónico. Más adelante se discutirá la influencia de la

naturaleza de la sal de fondo en los cambios de k_{obs} .

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo de la influencia de la adición de NaBr en el valor de k_{obs} se considerará de nuevo la ecuación 5.2.3. Para calcular la relación $[Br^-]_v/[Br^-]_f$ se utilizaron los mismos valores de la cmc, del grado de disociación y de la constante de equilibrio de intercambio iónico considerados anteriormente. Puesto que los iones Br^- presentes en el medio no sólo proceden de las moléculas de tensioactivo, sino también de la sal añadida, las ecuaciones (5.2.4) a (5.2.7) se escriben ahora:

$$[Br^-]_T = C_T + [NaBr_{añad}] = [Br^-]_f + [Br^-]_b \quad (5.3.2)$$

$$[Br^-]_f = cmc + \alpha[C_D] + [OH^-]_b + [NaBr_{añad}] \quad (5.3.3)$$

$$[Br^-]_b = (1-\alpha) [C_D] - [OH^-]_b \quad (5.3.4)$$

$$[OH^-]_T = [OH^-]_b + [OH^-]_f \quad (5.3.5)$$

El ajuste de los datos cinéticos realizado utilizando la ecuación (5.2.3) viene representado por las líneas continuas en las figuras 5.3.1 y 5.3.2. Puede verse que los datos teóricos y los datos experimentales son concordantes. Los valores de k_{2m} obtenidos de los ajustes para la reacción $DDT + OH^-$ fueron 2.54×10^{-3} y 2.480×10^{-3} $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ para el CTAB y TTAB respectivamente. Puede verse que para los sistemas micelares de TTAB, el valor de k_{2m} encontrado es similar a los que aparecen en la tabla 5.2.2, como era de esperar. Además, el valor de esta constante de segundo orden es el mismo para los dos sistemas micelares catiónicos estudiados. Este resultado está de acuerdo con la idea de que las superficies micelares de los agregados formados en presencia de ambos tensioactivos catiónicos tienen características similares, lo que apoya el resultado obtenido anteriormente a partir de medidas de cmc, acerca de la similitud de los valores de

las constantes de equilibrio de intercambio iónico para ambos sistemas micelares.

En las figuras 5.3.1 y 5.3.2 se muestran los cambios que sufre la constante de velocidad observada, k_{obs} , cuando se añaden determinadas cantidades de otros electrolitos de fondo distintos de NaBr. Para una concentración de sal dada, $[\text{Sal}_{\text{añad}}]=0.02 \text{ mol dm}^{-3}$, la tendencia observada fue: $k_{\text{obs}}(\text{F}^-) > k_{\text{obs}}(\text{Cl}^-) > k_{\text{obs}}(\text{SO}_4^{-2}) > k_{\text{obs}}(\text{Br}^-) > k_{\text{obs}}(\text{NO}_3^-)$. Esta tendencia fue la misma para los dos tensioactivos utilizados (CTAB y TTAB). Estos resultados experimentales pueden explicarse si se considera la competencia entre los diferentes aniones, presentes en el medio de reacción, por los sitios positivos disponibles en la superficie micelar positivamente cargada. En la tabla 5.3.1 aparecen las constantes de equilibrio de intercambio iónico para disoluciones micelares acuosas de CTAB, obtenidas por Bartet y colaboradores a partir de medidas espectrofotométricas [49]. Estas constantes corresponden al equilibrio:



Dichas constantes nos dan información sobre la afinidad de los diferentes aniones por los sitios positivos de la superficie micelar de los agregados de CTA^+ , referidos a la del ión hidroxilo. Dado que la constante de velocidad observada depende de la concentración de iones hidroxilo en el lugar de reacción, la adición de un electrolito modificaría k_{obs} en mayor o menor medida, dependiendo de la afinidad del anión de dicha sal por los sitios positivos de la superficie micelar. Así, cuanto mayor es la afinidad de un anión por la superficie de las micelas catiónicas, (cuanto menor es $K_{\text{OH}^-/\text{X}^-}$), mayor será el efecto sobre k_{obs} para una concentración dada de sal de fondo, puesto que se traduciría en un mayor desplazamiento de los iones OH^- desde la capa de Stern hacia la fase acuosa del sistema micelar y por

Figura 5.3.1

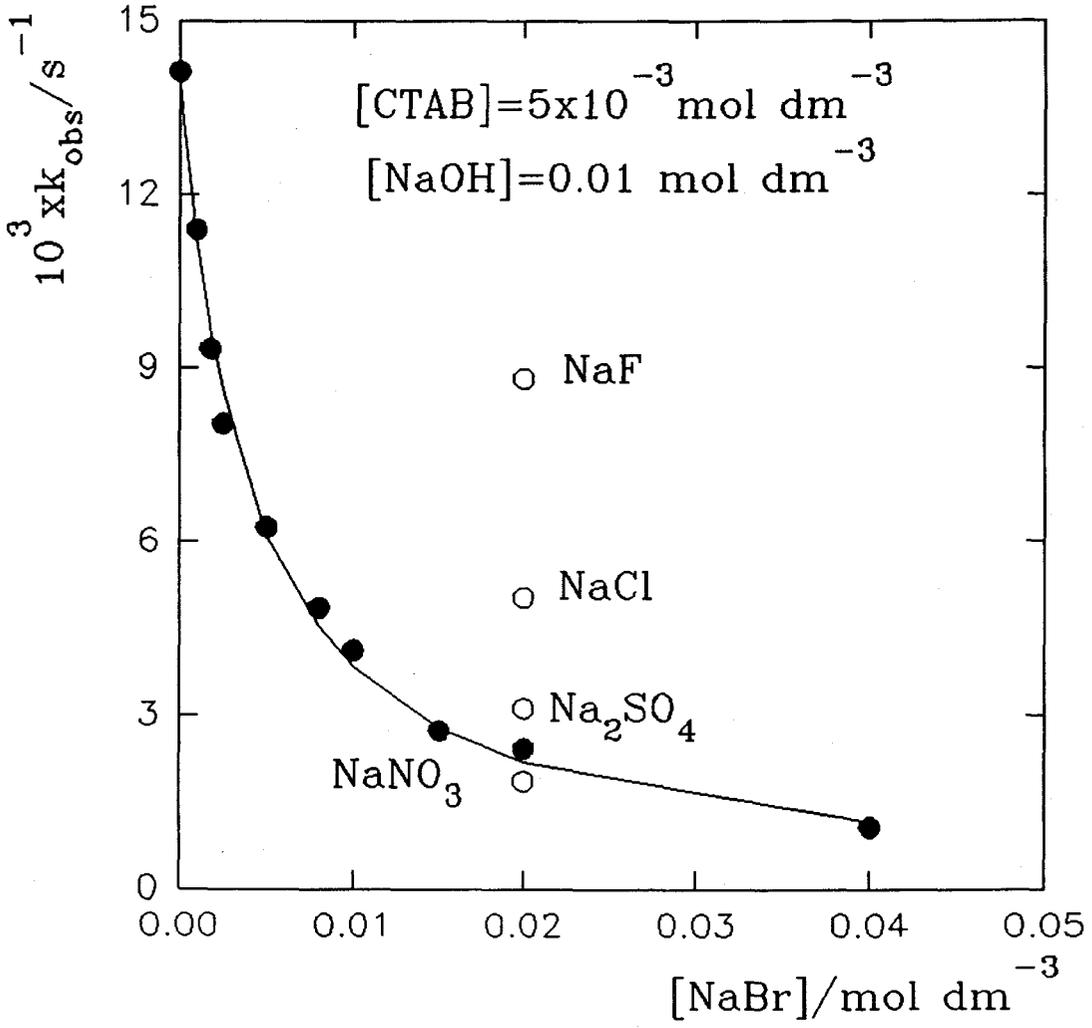
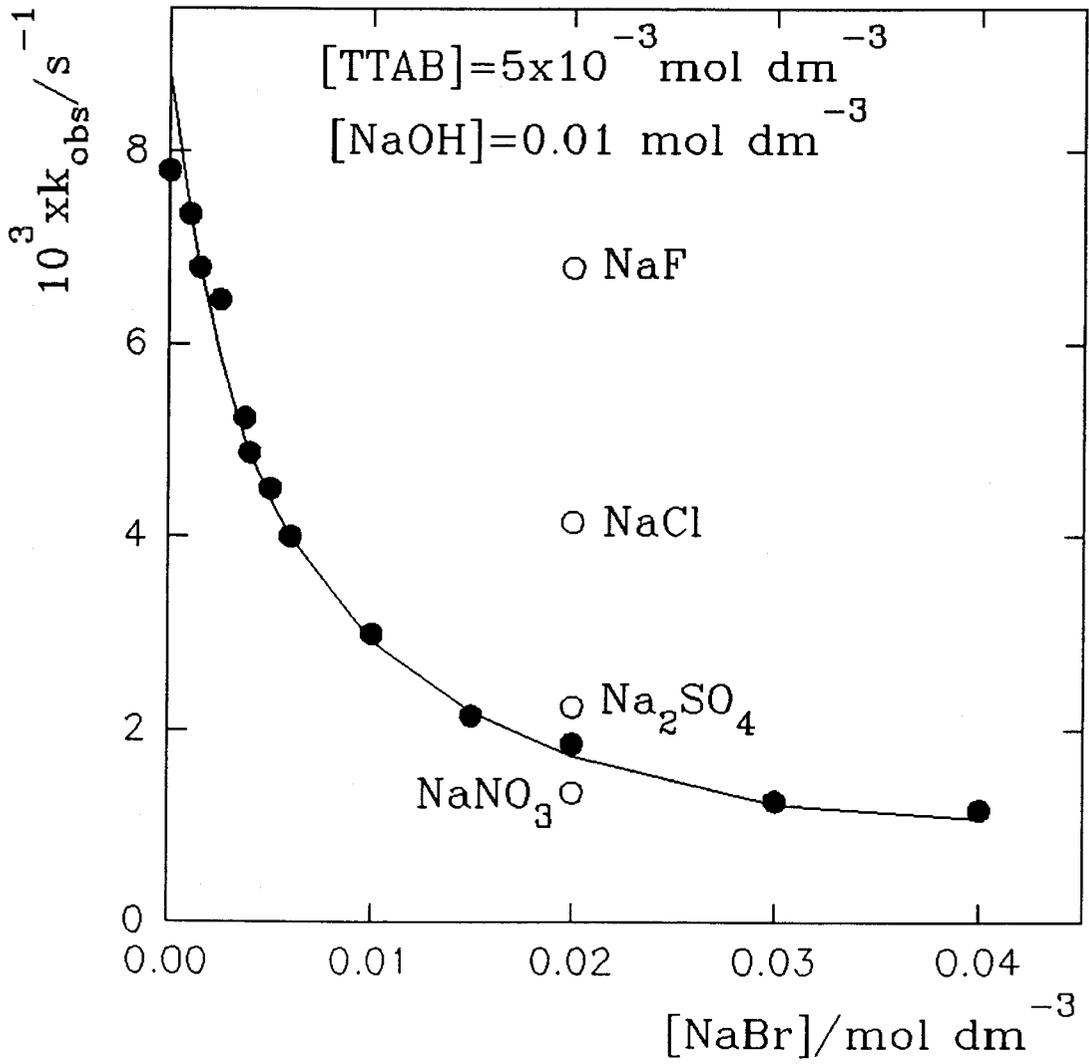


Figura 5.3.2



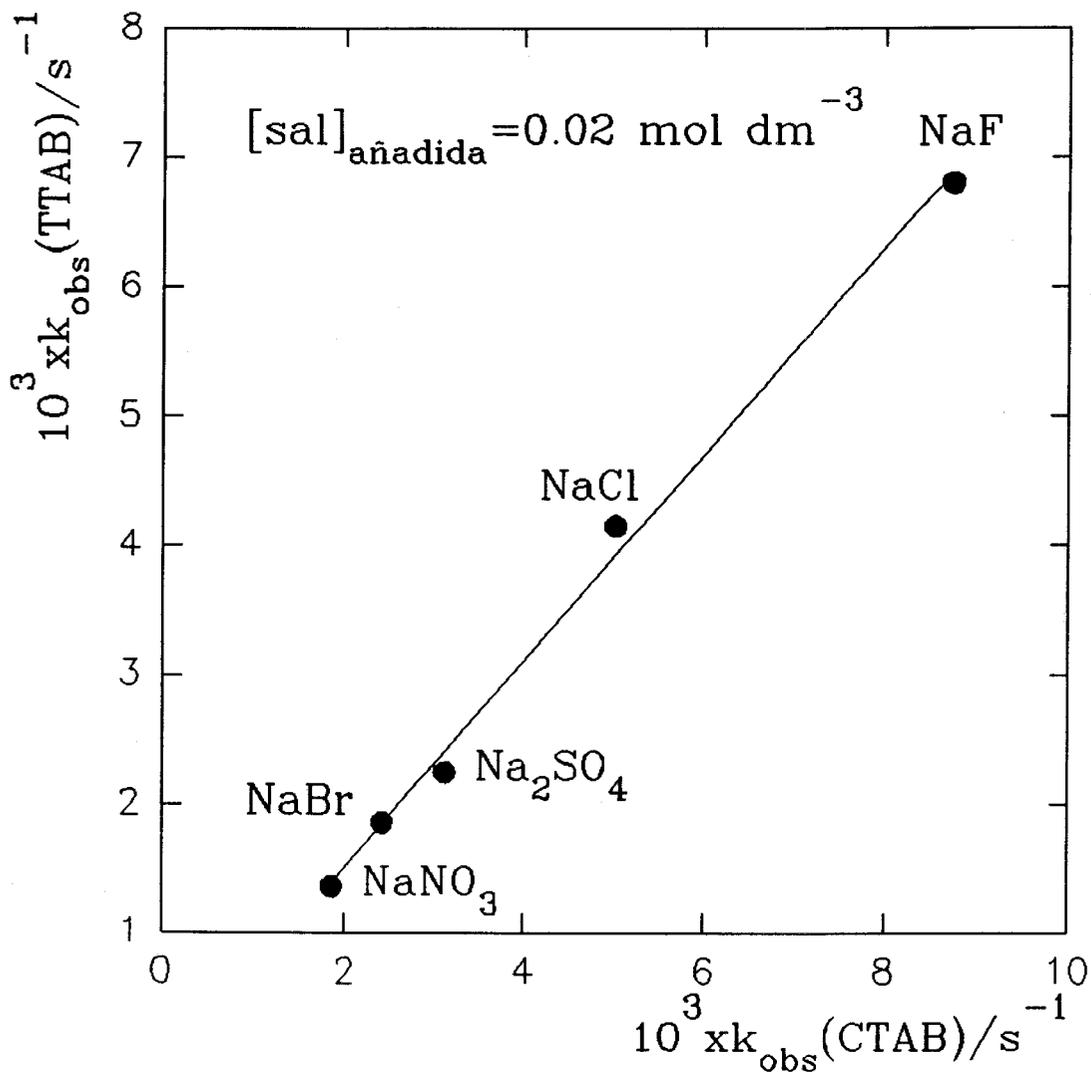
lo tanto en una disminución más pronunciada de la concentración de iones OH^-

Tabla 5.3.1.- Constantes de intercambio iónico para disoluciones micelares acuosas de CTAB tomadas de la referencia [49].-

X^-	$K_{\text{X}^-/\text{OH}^-}$	X^-	$K_{\text{X}^-/\text{OH}^-}$
F^-	1.02	Br^-	0.048
Cl^-	0.24	NO_3^-	0.04
SO_4^{2-}	0.077		

en la pseudofase micelar, que es donde tiene lugar la reacción. Teniendo esto en cuenta, y en base a los valores de $K_{\text{OH}^-/\text{X}^-}$ que aparecen en la tabla 5.3.1, la tendencia esperada sería: $k_{\text{obs}}(\text{F}^-) > k_{\text{obs}}(\text{Cl}^-) > k_{\text{obs}}(\text{SO}_4^{2-}) > k_{\text{obs}}(\text{Br}^-) > k_{\text{obs}}(\text{NO}_3^-)$, que es la que se encuentra experimentalmente. De lo anterior puede afirmarse que en presencia de bajas concentraciones de NaOH, el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico es adecuado para explicar cuantitativamente los efectos de la adición de NaBr al medio micelar de reacción sobre la constante de velocidad observada. Este modelo también permite predecir cualitativamente la influencia de la naturaleza de los diferentes electrolitos de fondo sobre la velocidad de las reacciones. Antes de pasar a considerar los efectos cinéticos de la adición de sales en condiciones límites, es interesante destacar el siguiente punto. En la figura 5.3.3 se representa $k_{\text{obs}}(\text{TTAB})$ frente a $k_{\text{obs}}(\text{CTAB})$ para $[\text{tensioactivo}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, y $[\text{Sal}_{\text{añad}}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ para los distintos

Figura 5.3.3



electrolitos de fondo. Puede verse que se obtiene una línea recta, lo que viene a corroborar la idea expuesta anteriormente de que los equilibrios de intercambio iónico en las superficies de las micelas de TTAB y CTAB son similares. Esto permite decir que la hipótesis de que los valores de $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$ para ambos sistemas son los mismos, es más que razonable.

Otra forma de abordar los efectos de la adición de sales sobre la velocidad de reacciones que tienen lugar en medio micelares, es a través de los cambios que sufre el potencial eléctrico de la superficie micelar, Ψ , en presencia de electrolitos de fondo. Teniendo en cuenta interacciones puramente electrostáticas, y dado que un incremento en la concentración de electrolito añadida produce una disminución del potencial eléctrico superficial, Ψ , los iones OH^- se sentirán menos atraídos por las micelas catiónicas cuando aumente la concentración de sal añadida (ver ecuación 5.1.1). Esto se traduciría en una disminución de la concentración de iones OH^- en la superficie micelar y por lo tanto en una disminución de k_{obs} cuando aumenta la concentración de electrolito añadido. La reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ se estudió en disoluciones acuosas de CTAB en presencia de varias cantidades de KBr. Se ha elegido este electrolito de fondo dado que los valores del potencial eléctrico superficial para estos sistemas micelares en presencia de diferentes concentraciones de KBr están disponible en la literatura [86]. En la figura 5.3.4 se ha representado $\ln(k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1})$ frente a Ψ/mV , para $[\text{CTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, y diferentes concentraciones de KBr. Como se observa en la figura, se obtiene una línea recta. Este resultado indica que es el proceso de asociación iónica a la superficie micelar el que controla, fundamentalmente, los efectos cinéticos observados, puesto que es dicho mecanismo el principal responsable de los cambios que sufre el potencial eléctrico superficial, Ψ , cuando

se añaden diferentes cantidades de electrolitos de fondo a las disoluciones micelares de CTAB. Vemos pues, que ambos modelos nos conducen al mismo resultado.

Hasta ahora hemos explicado los efectos cinéticos de la adición de electrolitos de fondo haciendo uso del modelo de pseudofase, esto es, en condiciones normales. Sin embargo, como se indicó anteriormente, también estábamos interesados en el estudio de dichos efectos cinéticos en condiciones límites. Para ello se ha elegido la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ que permite trabajar en un intervalo de $[\text{NaOH}]$ más amplio. En primer lugar se decidió estudiar esta reacción, en presencia de electrolitos de fondo, a concentraciones bajas de NaOH, para así comprobar si en estas condiciones el modelo de pseudofase con intercambio iónico permite explicar cualitativa y cuantitativamente los resultados. La figura 5.3.5 muestra los datos cinéticos obtenidos. En este caso se ha añadido un nuevo electrolito de fondo, NaCN. Puede verse que un aumento en la concentración de sal de fondo supone una disminución de k_{obs} para todas las sales utilizadas. Esto puede explicarse cualitativamente de la misma forma que en el caso del proceso $\text{DDT} + \text{OH}^-$ (figuras 5.3.1. y 5.3.2). La presencia de aniones en el medio micelar de reacción, y un aumento en su concentración, supone un desplazamiento de los iones OH^- desde la superficie micelar hacia la fase acuosa, disminuyendo la concentración de OH^- en la pseudofase micelar y disminuyendo así k_{obs} .

Para un análisis cuantitativo del efecto de la adición de NaBr sobre la velocidad de reacción, se ha hecho uso de la ecuación (5.2.3). La línea continua de la figura 5.3.5 muestra el ajuste de los datos obtenidos al utilizar dicha ecuación. El valor de la cmc, del grado de disociación y de la constante de equilibrio de intercambio iónico usados fueron los mismos considerados con anterioridad. Puede

Figura 5.3.4

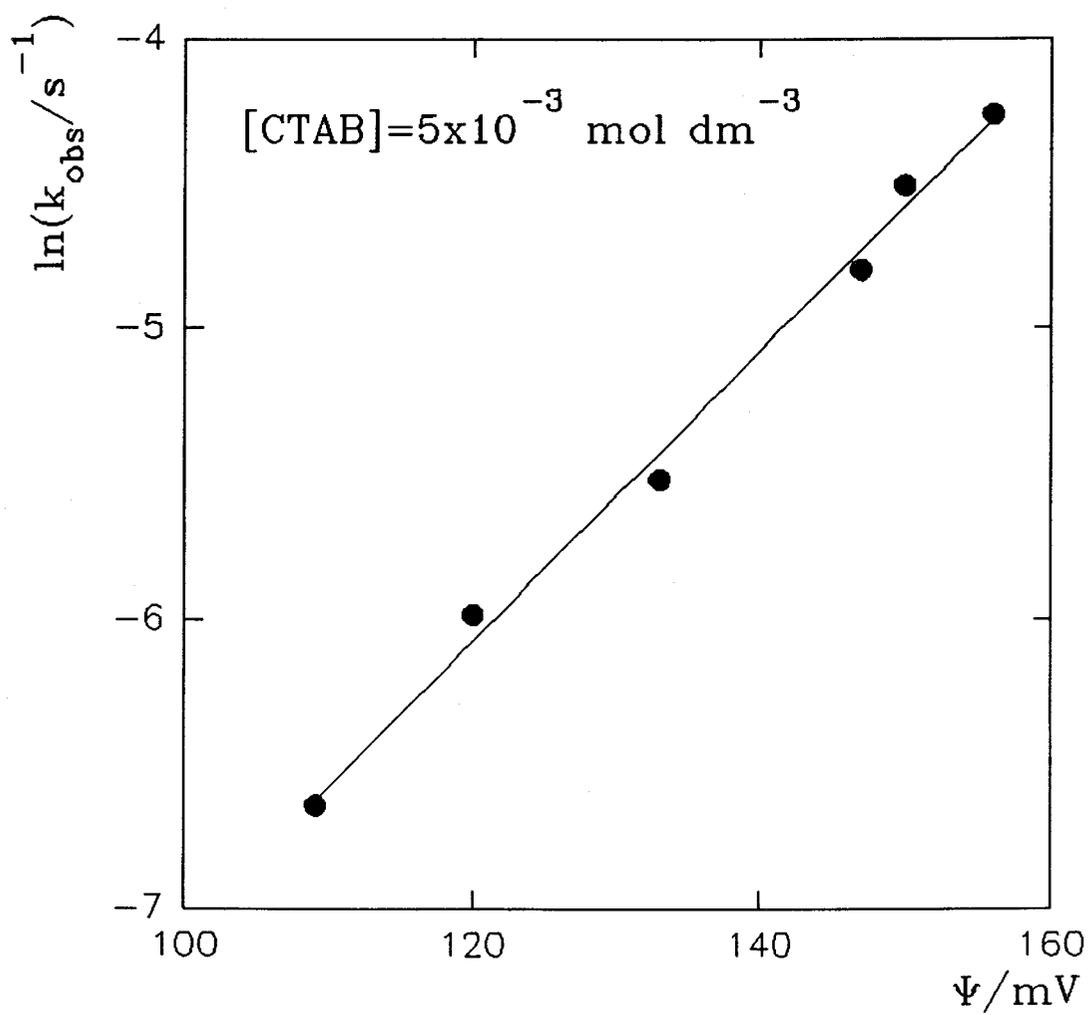
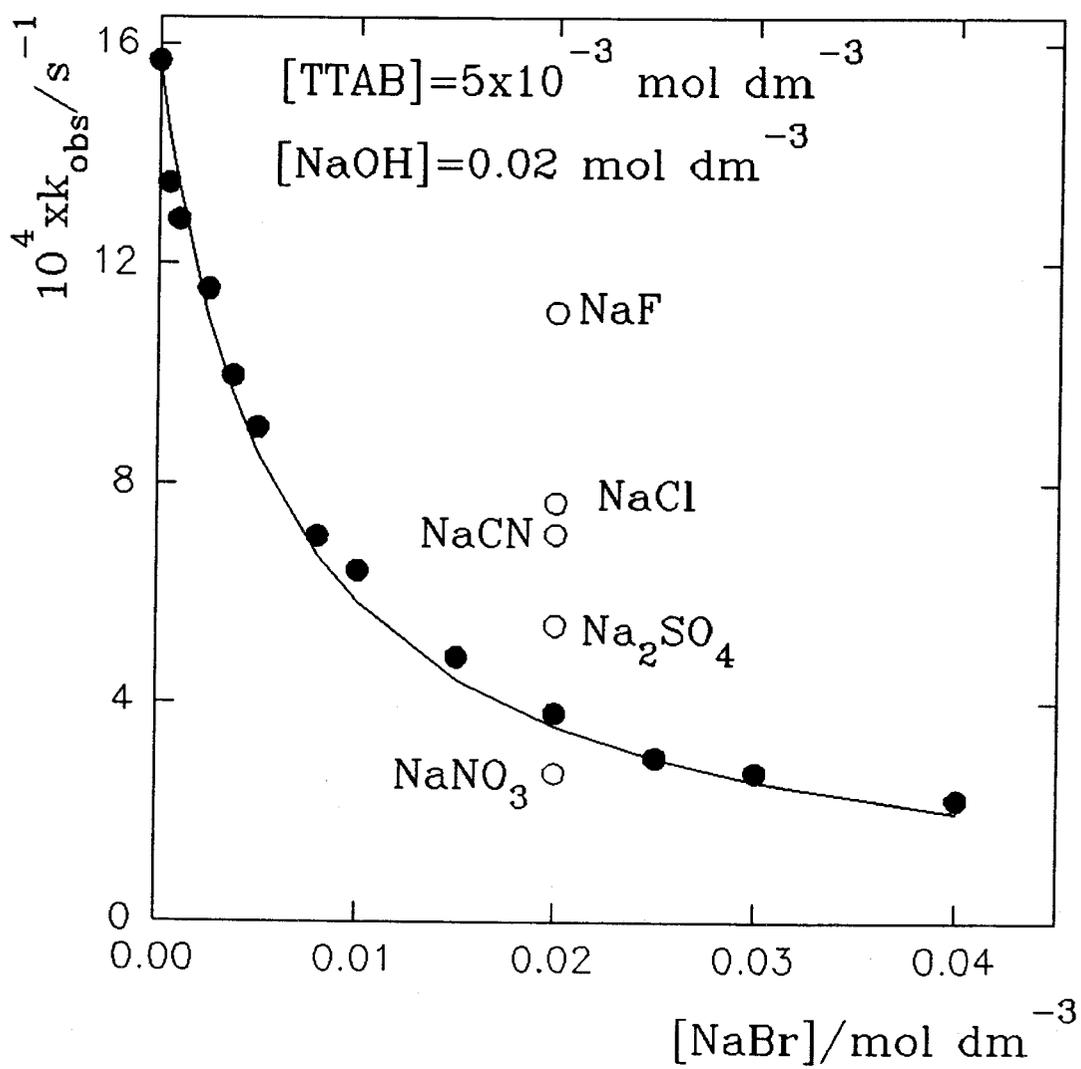


Figura 5.3.5



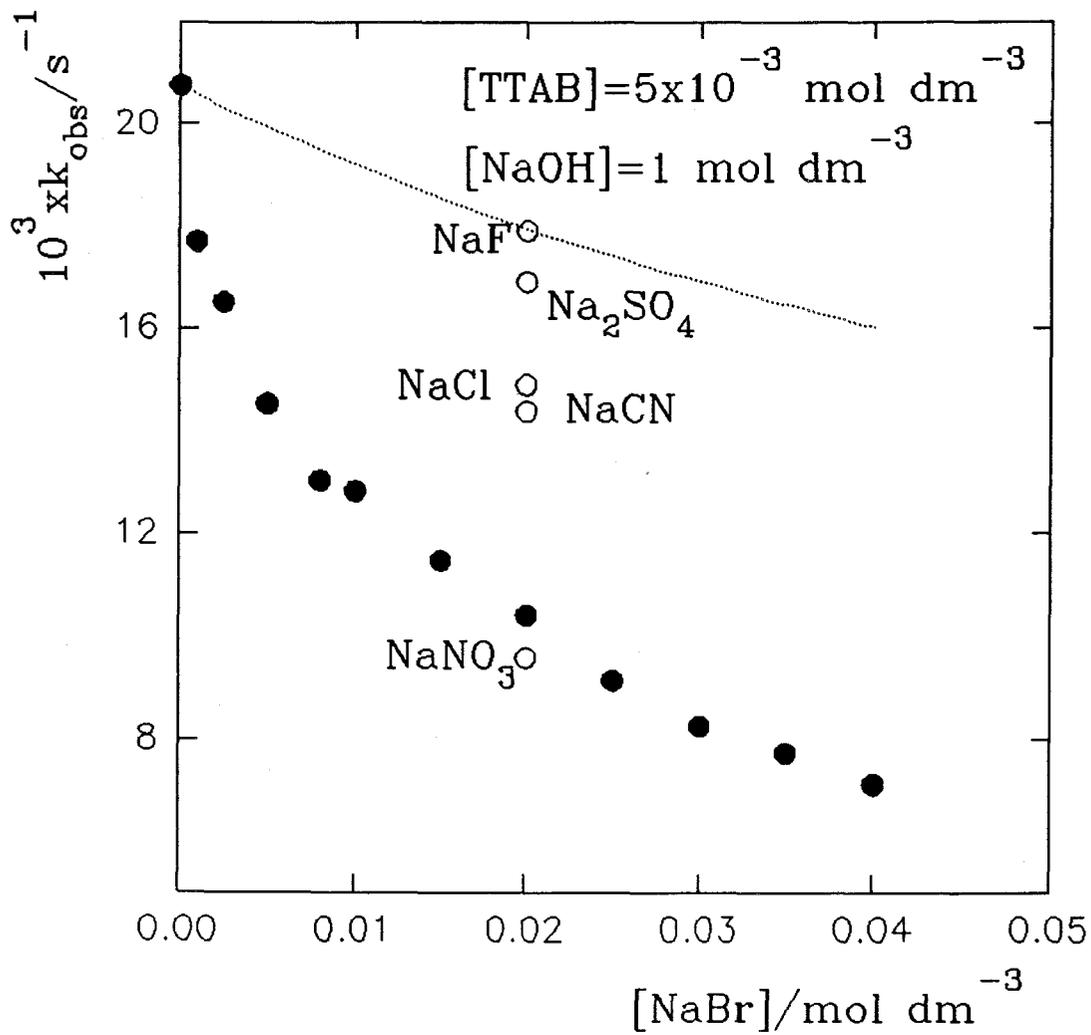
verse que el acuerdo entre los datos teóricos y los experimentales es bueno. Además, el valor de k_{2m} obtenido fue $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, que está de acuerdo con los recogidos en la tabla 5.2.2.

La influencia de la naturaleza de la sal de fondo sobre k_{obs} , puede ser explicada de la misma forma que anteriormente. La tendencia encontrada es: $k_{obs}(\text{F}^-) > k_{obs}(\text{Cl}^-) > k_{obs}(\text{CN}^-) > k_{obs}(\text{SO}_4^{2-}) > k_{obs}(\text{Br}^-) > k_{obs}(\text{NO}_3^-)$, que es lo esperado en base al valor de las constantes de equilibrio de intercambio iónico recogidas en la tabla 5.3.1. Si bien no hay valores de $K_{\text{OH}^-/\text{CN}^-}$ en la literatura, los resultados cinéticos parecen indicar que dicha constante tiene un valor similar para los iones Cl^- y CN^- en los sistemas micelares de TTAB.

Una vez comprobada la validez del modelo de pseudofase con intercambio iónico para explicar los datos cinéticos en presencia de electrolitos de fondo, a bajas concentraciones de NaOH, se pasó a investigar la influencia de dichos electrolitos de fondo en condiciones límites, para $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Los datos cinéticos correspondientes aparecen en la figura 5.3.6. Puede verse en dicha figura que, al igual que antes, siempre se observa una disminución en k_{obs} cuando se añade una sal de fondo al sistema micelar, dependiendo dicha disminución de la naturaleza del electrolito añadido y de su concentración. Conviene destacar que el efecto del Na_2SO_4 es distinto al encontrado hasta el momento. Más adelante volveremos sobre este punto.

Para el análisis cuantitativo del efecto de la adición de una sal de fondo, se considerarán, en primer lugar, los datos cinéticos obtenidos en presencia de diferentes cantidades de NaBr. Para ello se utilizará la ecuación (5.2.12) puesto que se vio anteriormente que, para concentraciones de NaOH tan elevadas como 1 mol dm^{-3} la ecuación 5.2.3 no era válida. La línea de puntos que aparece en

Figura 5.3.6

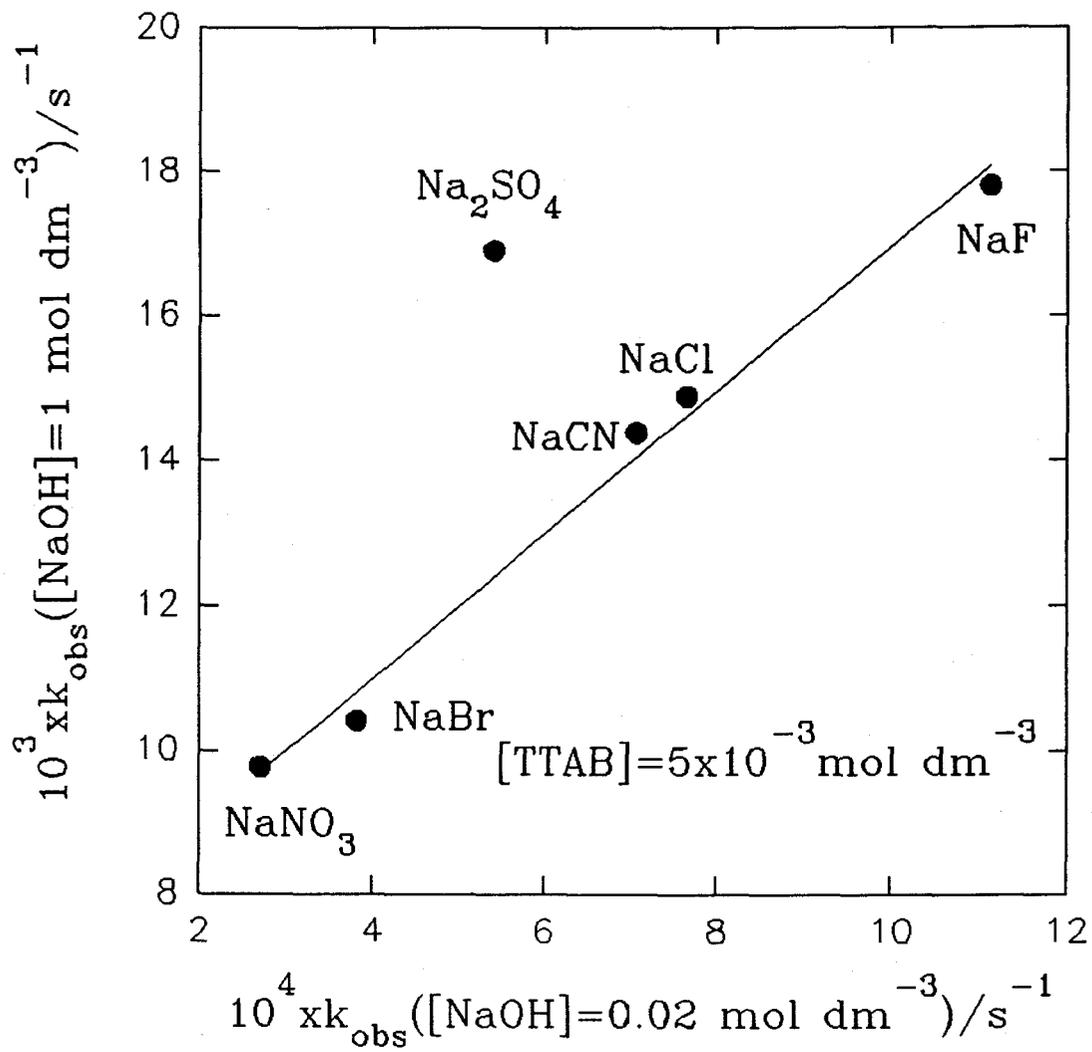


la figura 5.3.6 corresponde al ajuste de los datos experimentales obtenidos en presencia de NaOH 1 mol dm^{-3} cuando se supone que el término $k_{2m/w}[\text{OH}^-]_T$ no varía al añadir un electrolito de fondo al medio micelar. Para realizar este ajuste se han tomado los mismos valores de la cmc, el grado de disociación y la constante de equilibrio de intercambio iónico considerados en los casos anteriores. Así mismo, se han utilizado las ecuaciones 5.2.8 y 5.3.2 a 5.3.5 para calcular la relación. Como muestra la figura, k_{obs} disminuye más de lo esperado, al aumentar la concentración de NaBr añadido cuando se utiliza la ecuación 5.2.12 para ajustar los datos experimentales. Esto parece indicar que $k_{2m/w}$ también depende de la concentración de sal de fondo presente en el medio, disminuyendo a medida que aumenta [NaBr]. Conviene recordar en este punto que tanto en el trabajo de Nome y colaboradores [60], como en el presente estudio, se ha observado que los valores de $k_{2m/w}$ obtenidos disminuyen cuando [CTAB] o [TTAB] aumenta [66]. No obstante, no se ha encontrado una función $k_{2m/w}=f([\text{NaBr}])$ que tenga un significado físico y por ello se ha preferido evitar cualquier tipo de especulación a este respecto. También se ha investigado la posibilidad de considerar los cambios en la cmc y en el grado de ionización de los agregados micelares en la ecuación 5.2.12. Sin embargo, en presencia de una concentración de 1 mol dm^{-3} de NaOH, sería de esperar que fuera la presencia de esta especie la que controlara el valor de estas magnitudes, teniendo en cuenta que la concentración más alta que se utiliza de NaBr es $4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Esto quiere decir, que tampoco se esperarían cambios en estas magnitudes, cuando varía [NaBr], que pudieran explicar la disminución de k_{obs} al aumentar la concentración de NaBr. Otra posible discusión de los resultados podría abordarse a partir de considerar variaciones en los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso reactivo (incluidos cambios

en $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$). Sin embargo, si bien en la actualidad se están haciendo esfuerzos por desarrollar expresiones de los coeficientes de actividad en sistemas micelares, estos se refieren a los monómeros y a los agregados micelares presentes en el sistema (y que están en equilibrio), pero no a los coeficientes de actividad de otras especies presentes en el medio micelar [87]. En este sentido, no se ha utilizado la ecuación 5.2.14 dado el problema encontrado debido al gran número de parámetros ajustables que contiene y que supone la posibilidad de encontrar más de un conjunto de estos parámetros que permiten explicar los resultados experimentales. Esto hace que la discusión sobre los posibles valores de dichos parámetros carezca de valor.

Otro resultado interesante es el obtenido de la fig. 5.3.7, en la cual se han representado las constantes de velocidad observada, a las dos concentraciones de hidróxido sódico investigadas, en presencia de los diferentes electrolitos de fondo utilizados. Como puede verse el efecto relativo de la sal añadida es el mismo para las dos concentraciones de hidróxido sódico, excepto en el caso del sulfato sódico. La dependencia del primer término de la ecuación (5.2.12) con la naturaleza de la sal añadida es la misma para el caso de $[\text{NaOH}] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ que para $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$. Ahora bien, dado que $k_{2m/w}$ depende de la cantidad de sal añadida, no se esperaba, en un principio, el comportamiento lineal mostrado en la fig. 5.3.7. Este comportamiento lineal indica que la influencia relativa de la naturaleza de la sal añadida es la misma a las dos concentraciones de hidróxido sódico. Esto podría interpretarse admitiendo que la variación de $k_{2m/w}$ con la concentración iónica es independiente de la naturaleza de la sal añadida al medio de reacción. Otra posibilidad sería que la dependencia de la k_{2m} y $k_{2m/w}$ con la naturaleza del electrolito de fondo añadido sea la misma, es decir, que los procesos

Figura 5.3.7



de intercambio iónico en la superficie micelar sean el factor principal que controla los efectos cinéticos originados por la adición de sales de fondo al sistema micelar. Esto a su vez, explicaría la desviación que se observa para el sulfato sódico en la figura 5.3.7. Las constantes de asociación de los diferentes aniones a las micelas de CTAB, medidas por Bartet y colaboradores [49], fueron determinadas en presencia de concentraciones de electrolitos inferiores a 0.1 mol dm^{-3} . Estudios previos [53a][53b] demostraron que, en el caso del tiosulfato, la concentración iónica presente en el medio micelar influye de forma importante sobre la constante de intercambio iónico de este anión en la superficie positivamente cargada de los agregados micelares de CTAB. De hecho, al aumentar la concentración iónica del medio, disminuye dicha constante de equilibrio. Esto es, el anión tiosulfato inhibe de forma mucho menos efectiva una reacción entre un sustrato orgánico y un anión cuando la concentración de iones en el medio micelar catiónico aumenta. Este efecto de la fuerza iónica del medio sobre las constantes de intercambio iónico no se encuentra en el caso de los iones monovalentes. Parece ser pues, que los intercambios entre aniones monovalentes son mucho menos sensibles a la variación de la concentración de iones en el medio micelar, que los intercambios entre aniones monovalentes y divalentes. Si suponemos que el ión SO_4^{2-} se comporta de una forma semejante al ión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sería de esperar que en presencia de $\text{NaOH } 1 \text{ mol dm}^{-3}$ este anión inhibiera la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ de forma menos efectiva que en presencia de $\text{NaOH } 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$. Si esto fuera así, en la figura 5.3.7 el punto correspondiente al Na_2SO_4 debería desviarse positivamente, como de hecho se encuentra.

De los resultados expuestos anteriormente puede concluirse que en condiciones normales, son los fenómenos de intercambio iónico los que controlan

los efectos cinéticos originados por la adición de sales al medio micelar, sobre las reacciones $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en sistemas micelares catiónicos de TTAB y CTAB. En estos casos el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico explica adecuadamente, y de forma cuantitativa, los datos cinéticos. En condiciones límites todo se complica. Parece que siguen siendo los fenómenos de intercambio iónico los factores más importantes a la hora de determinar el efecto observado al adicionar una sal de fondo. Sin embargo, éste explica sólo cualitativamente los resultados, y una discusión cuantitativa de los mismos no pudo realizarse.

Puesto que los alcoholes son los aditivos más utilizados en las disoluciones acuosas de tensioactivos por muy diversas razones (teóricas y aplicadas), parece lógico, en el marco de esta memoria, llevar a cabo un estudio de los efectos cinéticos que, sobre los procesos $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ originarían la adición de diferentes alcoholes al medio de reacción. De esto tratará el siguiente apartado.

5.4.- ESTUDIOS CINÉTICOS EN DISOLUCIONES MICELARES ACUOSAS CATIÓNICAS EN PRESENCIA DE ALCOHOLES.

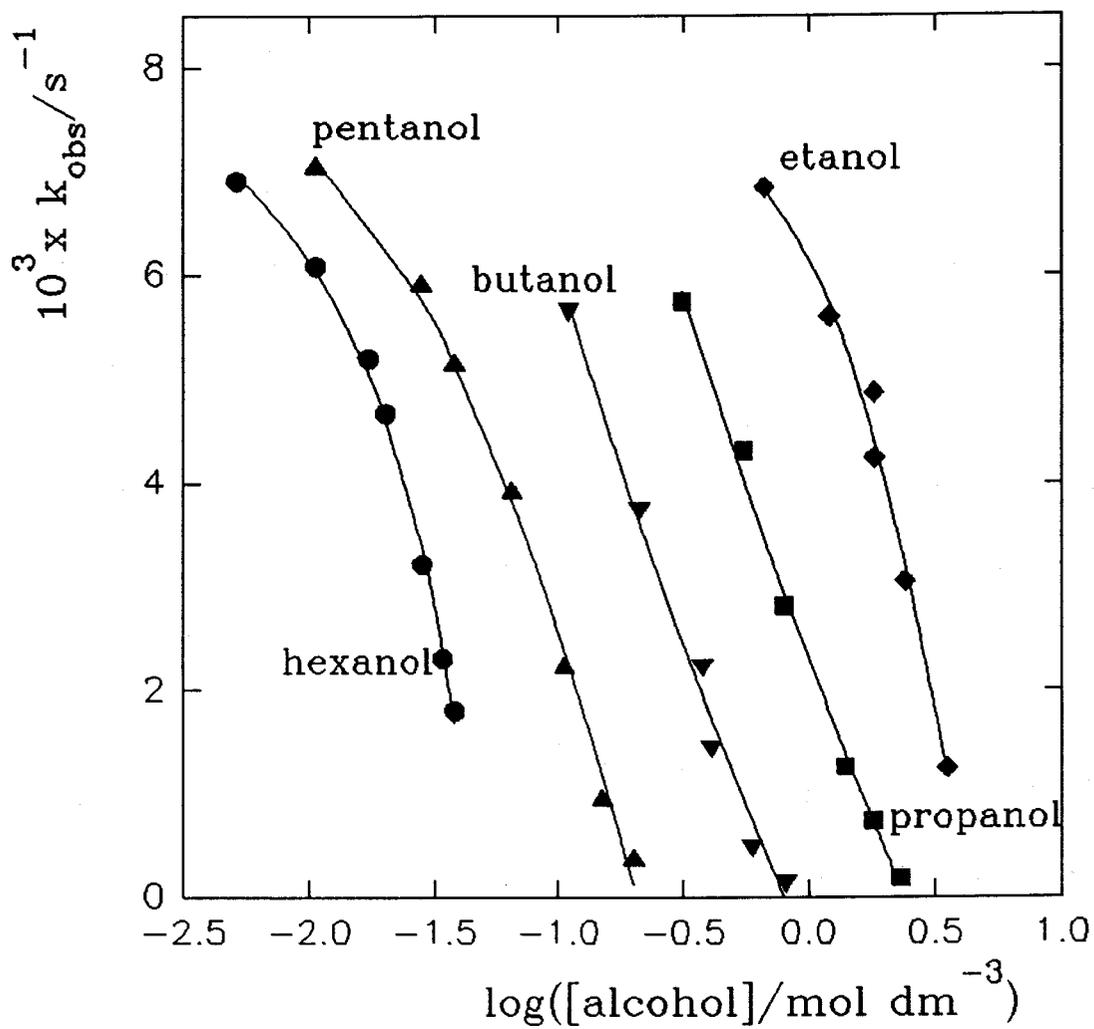
Cuando se añade un alcohol a una disolución micelar acuosa, éste puede distribuirse entre los agregados micelares y la fase acuosa. Ello significa que su presencia puede afectar a las propiedades de ambas pseudofases (acuosa y micelar), y por lo tanto puede originar importantes efectos cinéticos sobre aquellas reacciones cuya velocidad de reacción se vea modificada por la presencia de agregados micelares, tanto si tienen lugar en una sólo fase del sistema, como si ocurre en ambas.

La reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ fue estudiada en sistemas micelares de TTAB-alcohol, manteniendo constante tanto la concentración de tensioactivo, $[\text{TTAB}] =$

$5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, como la de NaOH, $[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. Se varió la concentración de alcohol presente, siendo este: etanol, propanol, butanol, pentanol y hexanol. Los datos experimentales aparecen en la figura 5.4.1. Se ha preferido trabajar a bajas concentraciones de tensioactivo dado que los datos estructurales sobre los sistemas alcohol-TTAB que se han encontrado en la literatura, están obtenidos en presencia de bajas concentraciones de tensioactivo. La figura 5.4.1 muestra que para todos los alcoholes utilizados, un aumento en la concentración de alcohol supone una disminución en la constante de velocidad observada. El intervalo de concentraciones de alcohol utilizado vino determinado por la solubilidad del alcohol en el sistema micelar de TTAB. En un principio, y dado que la concentración de sosa utilizada es baja, se podría suponer que la ecuación 5.2.3 sería adecuada para explicar los datos experimentales. No obstante, y teniendo en cuenta la forma más simplificada del modelo, que no considera los cambios estructurales originados en el sistema reactivo micelar por la presencia de los alcoholes, no se pueden explicar las variaciones observadas en k_{obs} . Es más, no se esperaría influencia alguna de las variaciones en la concentración de los distintos alcoholes, sobre k_{obs} , dado que el proceso $\text{DDT} + \text{OH}^-$ sólo ocurre en la pseudofase micelar. Así pues, para explicar los datos cinéticos experimentales será necesario tener en cuenta los cambios que se producen en la pseudofase micelar debido a la presencia de los diferentes alcoholes.

Para butanol, pentanol y hexanol, cuando aumenta la concentración de alcohol en el medio micelar acuoso de TTAB, se observa un aumento en el grado de ionización [88][89] y una disminución de la cmc. En el caso del etanol, la tendencia observada en la cmc al aumentar la concentración de alcohol es la opuesta, es decir, al aumentar la concentración de etanol en la disolución micelar,

Figura 5.4.1



se observa un aumento de la cmc. Por otro lado a bajas concentraciones de propanol se produce una disminución de la cmc cuando aumenta la concentración del alcohol, pero a elevadas concentraciones del mismo la variación de la cmc con la concentración de propanol pasa a ser la opuesta. Esto indica que el comportamiento de este alcohol es intermedio entre los dos grupos anteriores. Con respecto a hexanol, pentanol y butanol, los cambios estructurales observados en los agregados micelares de TTAB, cuando aumenta la concentración de alcohol en el medio, están principalmente controlados por la penetración de las moléculas de alcohol en los agregados micelares. Dichas moléculas se situarían con la cadena hidrofóbica hacia el interior de las micelas, entre las cadenas lipófilas del tensioactivo, y con la cabeza polar en la interfase micelar, separando las cabezas polares del tensioactivo. Esta penetración favorece el proceso de micelización, pues disminuye la repulsión entre las cabezas polares del tensioactivo, estabilizando las micelas. Esto significaría una disminución de la cmc al aumentar la concentración de alcohol en el medio micelar [88], así como un aumento del grado de disociación, α . Este último depende de las interacciones electrostáticas entre los contraiones y la superficie micelar cargada (teniendo en cuenta en ambos las capas de solvatación), y puede considerarse una medida de la fracción de contraiones que se encuentran localizados sobre la superficie micelar. Dichas interacciones dependen, principalmente, de la densidad de carga superficial de la micela, que disminuye debido a la penetración de las moléculas de alcohol solubilizadas [88]. En el caso de los alcoholes de cadena corta lineal, como el propanol y, especialmente, el etanol, la situación es bien distinta. Estos alcoholes son solubles en agua y penetran poco en los agregados micelares. Podrían considerarse como codisolventes y afectan los procesos de micelización modificando las propiedades

de la fase acuosa, y por consiguiente, modificando el potencial químico de los monómeros del tensioactivo libres. Las mezclas agua-alcoholes de cadena corta son mejores disolventes para los tensioactivos que el agua pura, lo que haría esperar un aumento de la cmc al aumentar la concentración de alcohol. El aumento del grado de ionización, encontrado cuando aumenta la concentración de estos alcoholes de cadena corta, podría ser debido a los cambios que se producen en las capas de solvatación. Si bien, este punto no está claro hasta el momento. Dado que al incrementarse la cantidad de alcohol en el medio, sea cual sea el alcohol, disminuye el número de agregación [88] y aumenta el grado de disociación hasta casi 1, los agregados micelares presentes serían cada vez más pequeños y estarían más ionizados. En este sentido existe cierta controversia sobre la existencia de verdaderos agregados micelares en el medio acuoso en condiciones de elevadas concentraciones de alcohol.

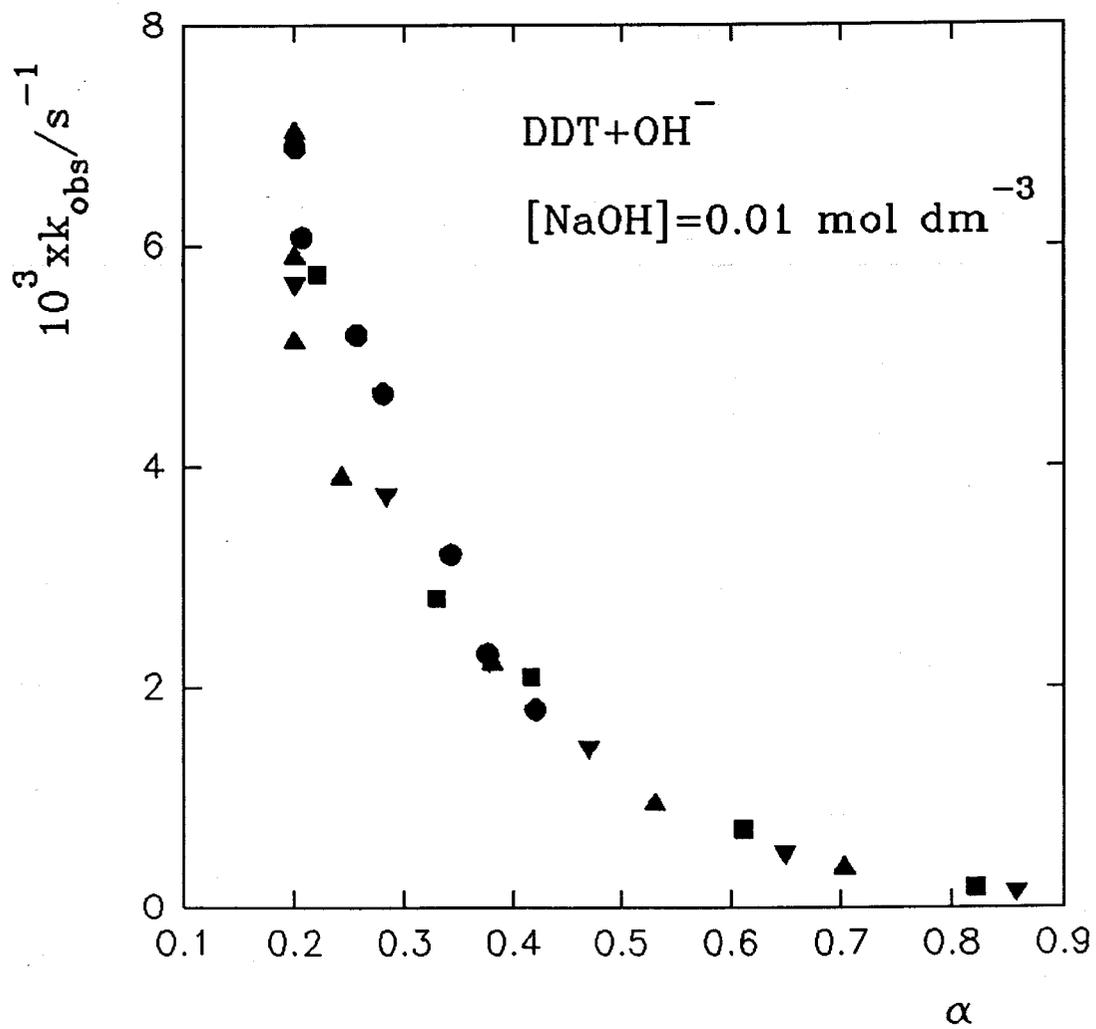
Para todos los alcoholes estudiados, la constante de velocidad observada disminuye, cuando la concentración de alcohol aumenta. Bajo las condiciones de trabajo utilizadas (baja concentración de iones hidróxido), se espera que la reacción tenga lugar en la pseudofase micelar, de forma que el sustrato orgánico reaccione con los iones hidroxilo localizados en la superficie micelar. Cualquier factor que pueda afectar a la concentración de iones hidroxilo en el lugar de reacción, afectará a k_{obs} . Un incremento en la concentración de alcohol supone, para todos los alcoholes estudiados, un incremento del grado de ionización, lo cual provocaría una disminución de los sitios positivos disponibles para que los aniones presentes en el sistema, los iones Br^- y OH^- , se asocien a la interfase micelar. Esto produciría una disminución de la concentración de los iones hidroxilo en el lugar de reacción y por consiguiente una disminución de k_{obs} . Todo esto, está de acuerdo

con lo observado experimentalmente. Así, al menos, puede explicarse cualitativamente la tendencia observada. Se intentó explicar cuantitativamente los datos cinéticos utilizando la ecuación 5.2.3 y teniendo en cuenta los valores de la cmc y del grado de ionización correspondientes a las diferentes mezclas TTAB-alcohol utilizadas (obtenidos de la ref.[89]). El valor de la constante de equilibrio $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$ se consideró igual a 0.08. Para todas las disoluciones TTAB-alcohol, la ecuación 5.2.3 predice una disminución de k_{obs} al aumentar la concentración de alcohol. No obstante, dicha ecuación predice únicamente la tendencia experimental encontrada, pero el acuerdo cuantitativo entre los datos cinéticos y los experimentales es muy pobre. Quizás el principal problema estriba en el uso de valores de \bar{V} , y $K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-}$ que corresponden a la disolución de TTAB puro. Aquí aparece de nuevo el problema de considerar la constante de equilibrio de intercambio iónico a través de actividades y no de concentraciones.

La figura 5.4.2 representa como varía k_{obs} con el grado de ionización de los agregados micelares de las disoluciones TTAB-alcohol para la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ a una concentración de hidróxido sódico de 0.01 mol dm^{-3} . Dicha figura muestra que k_{obs} varía con el grado de ionización de la misma forma para todos los alcoholes utilizados, con excepción del etanol, cuyos datos no aparecen en la figura. Por lo tanto, parece ser que el grado de ionización de las micelas catiónicas de TTAB es el factor principal que controla el efecto del contenido de alcohol presente en el medio sobre la velocidad de la reacción estudiada. Dado que el etanol se desvía, sería de esperar, en principio, que ocurriera lo mismo con el propanol. Sin embargo en el caso particular del proceso estudiado, el efecto del propanol es similar al del hexanol, pentanol y butanol.

El comportamiento recogido en la figura 5.4.2 sugirió la idea sobre la

Figura 5.4.2



posibilidad de desarrollar un método, basado en medidas cinéticas, para la determinación del grado de ionización de sistemas TTAB-alcohol. Para ello, parece adecuado investigar, en primer lugar, como influiría en los grados de disociación obtenidos la concentración de NaOH presente en el medio, así como la naturaleza del sustrato orgánico. Con esta idea presente, pareció interesante estudiar el proceso $\text{DDT} + \text{OH}^-$, en los mismos sistemas TTAB-alcohol, pero a una concentración de NaOH diferente ($[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$). En el mismo sentido, se decidió estudiar también el proceso $\text{DDD} + \text{OH}^-$ a una concentración de NaOH igual a 0.1 mol dm^{-3} en las mismas disoluciones TTAB-alcohol. Los datos experimentales están representados en las figuras 5.4.3 y 5.4.4. Ambas figuras muestran que, al igual que en el caso anterior, el factor que controla principalmente la velocidad de reacción son los cambios en el grado de ionización, α , cuando varía la cantidad de alcohol presente en el medio micelar. Ahora se comprobará si, a partir de los tres grupos de datos cinéticos obtenidos, pueden estimarse los mismos valores de α para un sistema TTAB-alcohol dado. El método seguido fue: 1º.- Se obtuvo una función $k_{\text{obs}} = f(\alpha)$ para los tres casos estudiados. 2º.- Las reacciones de $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en presencia de distintas concentraciones de hidróxido sódico (0.01 y 0.05 mol dm^{-3}) y la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en presencia de NaOH 0.1 mol dm^{-3} , fueron estudiadas en las mismas disoluciones micelares TTAB-alcohol. 3º.- Por último se comparan los grados de disociación obtenidos a partir de los tres conjuntos de datos cinéticos.

Una función que permite dar cuenta de la dependencia de k_{obs} con el grado de disociación, en todos los casos estudiados, es:

$$k_{\text{obs}} = a \exp(-b\alpha) \quad (5.4.1)$$

donde a y b son constantes. En la tabla 5.4.1 se muestran los valores de dichas

Figura 5.4.3

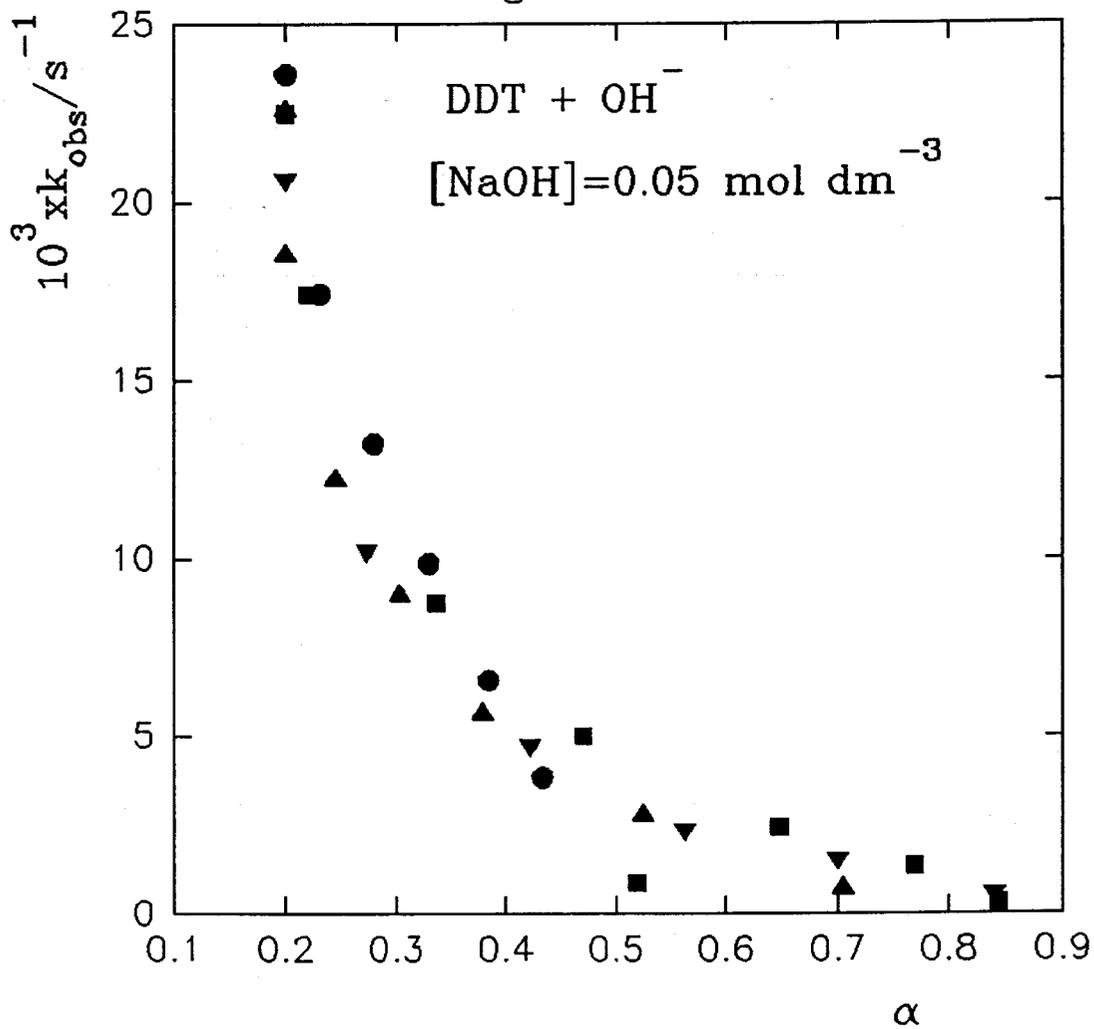
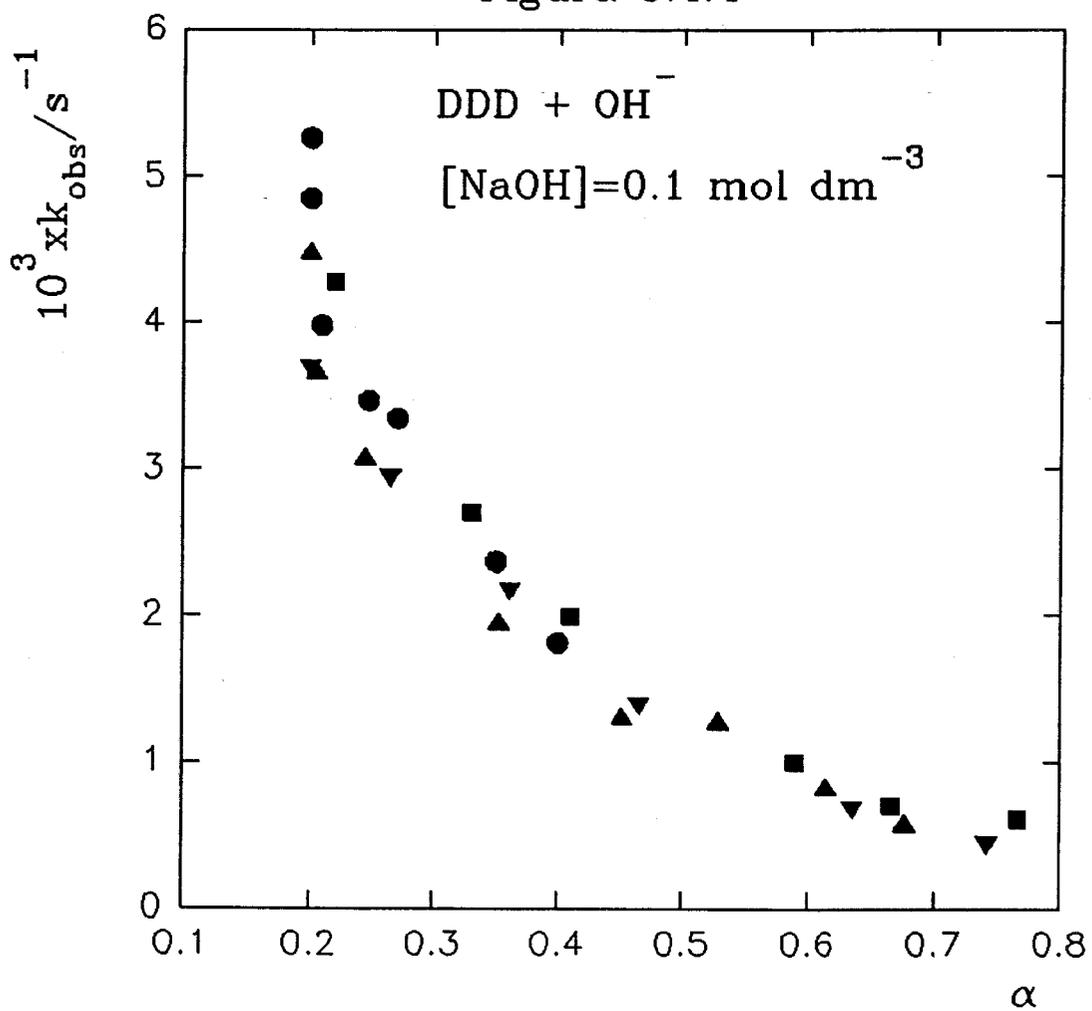


Figura 5.4.4



constantes para los tres procesos estudiados, obtenidos tras ajustar los datos cinéticos utilizando la ecuación 5.4.1. Es interesante aclarar que el valor de los parámetros a y b es el mismo si se incluyen o no se incluyen los datos cinéticos correspondientes a los sistemas TTAB–propanol.

Las tablas 5.4.2 y 5.4.3 recogen los resultados cinéticos obtenidos para varias disoluciones de heptanol–TTAB e isobutanol–TTAB en los tres casos considerados (DDT + 0.01 de NaOH, DDT + 0.05 de NaOH y DDD + 0.1 de NaOH). En dicha tabla se recogen también los valores de α obtenidos para esas disoluciones TTAB–alcohol, al introducir los valores de la constante de velocidad observada en la ecuación (5.4.1) correspondiente a cada conjunto de datos cinéticos. Puede verse que existe una buena concordancia entre los grados de ionización obtenidos de los tres conjuntos de datos cinéticos.

Tabla 5.4.1.– Parámetros a y b obtenidos tras realizar los ajustes de los datos cinéticos en disoluciones micelares de TTAB–alcohol, utilizando la ecuación 5.4.1.

Reacción	Funciones
DDT + OH ⁻ , [NaOH]=0.01 mol dm ⁻³	$10^3 x k_{\text{obs}} = 17.87 \exp(-5.43 \alpha)$
DDT + OH ⁻ , [NaOH]=0.05 mol dm ⁻³	$10^3 x k_{\text{obs}} = 86.19 \exp(-6.97 \alpha)$
DDD + OH ⁻ , [NaOH]=0.1 mol dm ⁻³	$10^3 x k_{\text{obs}} = 10.06 \exp(-4.22 \alpha)$

Tabla 5.4.2. – Datos cinéticos obtenidos en disoluciones micelares TTAB–heptanol y valores del grado de disociación, α , obtenidos de dichos datos, utilizando las funciones de la tabla 5.4.1. [TTAB] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$. T=298.2 K.

[Heptanol] (mol dm $^{-3}$)	$10^3 \mathbf{xk}_{\text{obs}}^{\text{a}}$ (s $^{-1}$)	$10^3 \mathbf{xk}_{\text{obs}}^{\text{b}}$ (s $^{-1}$)	$10^3 \mathbf{xk}_{\text{obs}}^{\text{c}}$ (s $^{-1}$)	α	α	α
0.0025	6.72	23.1	4.78	0.20	0.20	0.20
0.0050	5.64	18.0	4.06	0.21	0.22	0.21
0.0075	4.57	12.9	3.48	0.26	0.27	0.25
0.0100	3.49	8.30	2.80	0.30	0.33	0.30
0.0125	2.42	6.53	2.02	0.38	0.37	0.38
0.0150	1.27	2.40	----	0.49	0.51	----

(a) DDT + OH $^{-}$, [NaOH]=0.01 mol dm $^{-3}$, (b) DDT + OH $^{-}$, [NaOH]=0.05 mol dm $^{-3}$, (c) DDD + OH $^{-}$, [NaOH]=0.1 mol dm $^{-3}$.

Tabla 5.4.3.– Datos cinéticos obtenidos en disoluciones micelares TTAB–isobutanol y valores del grado de disociación, α , obtenidos de dichos datos, utilizando las funciones de la tabla 5.4.1. [TTAB] = 5.10^{-3} mol dm $^{-3}$. T=298.2 K.

[isobutanol] (mol dm $^{-3}$)	$10^3 \times k_{\text{obs}}^a$ (s $^{-1}$)	$10^3 \times k_{\text{obs}}^b$ (s $^{-1}$)	$10^3 \times k_{\text{obs}}^c$ (s $^{-1}$)	α	α	α
0.10	5.51	18.5	3.88	0.22	0.22	0.22
0.20	3.73	12.5	2.95	0.29	0.28	0.29
0.30	2.40	7.83	2.17	0.37	0.34	0.36
0.40	1.47	4.62	1.50	0.46	0.43	0.45
0.50	0.97	2.32	1.04	0.54	0.52	0.54
0.60	0.58	1.08	0.73	0.63	0.63	0.62
0.70	0.33	0.66	0.52	0.73	0.70	0.70
0.78	0.22	0.30	0.36	0.81	0.81	0.79

a,b y c tienen el mismo significado que en la tabla 5.4.2

Otro punto importante a tener en cuenta, es que los valores de α no dependen de la concentración de hidróxido sódico presente en el medio de reacción, lo cual da una mayor fiabilidad al método desarrollado para la determinación del grado de ionización.

Una vez comprobada la validez del método anterior para estimar el grado de ionización de una mezcla TTAB–alcohol, la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en presencia de NaOH 0.01 mol dm $^{-3}$ fue estudiada en mezclas TTAB–terbutanol y TTAB–isobutanol. Los datos cinéticos aparecen en la tabla 5.4.4. En esta tabla también se recogen los valores del grado de disociación de los agregados micelares

presentes en esas disoluciones TTAB-alcohol, obtenidos haciendo uso del método anterior.

Tabla 5.4.4.—Datos cinéticos para la reacción DDT + OH⁻ ([NaOH]=0.01 mol dm⁻³) y valores del grado de disociación en mezclas TTAB-terbutanol y TTAB-isopropanol. T=298.2 K.

[Alcohol]/mol dm ⁻³	10 ³ xk _{obs} /s ⁻¹	α
Tertbutanol		
0.104	7.0	0.20
0.208	5.7	0.21
0.301	4.6	0.25
0.405	3.8	0.28
0.612	3.1	0.31
Isopropanol		
0.280	6.0	0.20
0.808	3.8	0.30
1.530	1.72	0.43
1.990	0.92	0.54
2.490	0.42	0.69

En nuestra opinión este método puede utilizarse para determinar el grado de ionización de sistemas micelares en presencia de alcoholes. Hay que tener en

cuenta el tipo de reacción y el sistema micelar que quiere estudiarse. Es decir, los procesos de deshidrocloración del DDT y DDD con hidróxido sódico parecen adecuados para obtener información sobre disoluciones micelares de alcohol-tensioactivos catiónicos. Todos los procesos estudiados se han llevado a cabo en presencia de un gran exceso de iones hidróxilo y han tenido lugar en la fase micelar. Así pues la constante de velocidad observada dependerá de la concentración de ión hidróxilo en la superficie micelar, que está controlada principalmente, por el grado de ionización de los agregados micelares de las micelas catiónicas. Si se estuviera interesado en la estimación del grado de disociación de los agregados micelares de disoluciones tensioactivo aniónico-alcohol, un buen candidato sería el proceso de hidrólisis ácida de un sustrato orgánico neutro, insoluble en agua.

5.5.- ESTUDIOS CINÉTICOS EN MICROEMULSIONES

Para finalizar y con el fin de completar los estudios cinéticos en disoluciones micelares acuosas, la reacción $DDD + OH^-$ fue estudiada en microemulsiones de aceite en agua. La microemulsión elegida estuvo formada por CTAB/1-hexanol/hexano/agua, 1:1:1/2. En un principio, también se pretendió estudiar este proceso en microemulsiones de agua en aceite, w/o, sin embargo problemas experimentales no permitieron llevar a cabo dichas experiencias. Las microemulsiones w/o en las que se utiliza CTAB como tensioactivo y que permiten solubilizar una cantidad sustancial de agua, tienen por fase oleosa disolventes orgánicos del tipo benceno o clorobenceno, que no son transparentes a la longitud de onda utilizada para seguir la reacción ($\lambda=257$ nm). El uso del TTAB como tensioactivo permite utilizar una fase orgánica como el isooctano, transparente a

257 nm. No obstante, este tipo de microemulsiones de agua en aceite, isooctano/TTAB/1-hexanol/agua, plantearon numerosos problemas de solubilidad. Estos problemas de solubilidad no permitieron el seguimiento de la reacción en un intervalo suficientemente amplio de la relación molar $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TTAB}]$, manteniendo constante la concentración de tensioactivo, y la relación molar tensioactivo:cotensioactivo. Incluso manteniendo constante la relación w , el intervalo de concentraciones de tensioactivo que pudieron estudiarse fue muy pequeño. Por último los problemas de solubilidad no permitieron variar la relación molar $Z^* = ([\text{isooctano}] + [1\text{-hexanol}]) / [\text{TTAB}]$. Así pues, debido al reducido número de datos cinéticos disponibles, no se pudo llevar a cabo una discusión de los mismos. Por lo tanto, en lo que sigue se considerarán los datos cinéticos obtenidos en microemulsiones de aceite en agua. Con la idea de comparar la efectividad de las microgotas de la microemulsión de aceite en agua en la catálisis de la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$, con la que presentan los agregados presentes en las disoluciones catiónicas micelares, se estudió el proceso $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en disoluciones micelares acuosas de CTAB/1-hexanol (1:1).

Para explicar los resultados que se obtienen en microemulsiones o/w puede aplicarse el modelo de pseudofase con intercambio iónico. Este modelo considera que las microemulsiones son sistemas formados por tres componentes, una fase oleosa (o), una fase acuosa (w), y una interfase (i). Según dicho modelo el tensioactivo y el cotensioactivo se localizan principalmente en la interfase y la reacción puede tener lugar en cualquiera de las pseudofases. Las moléculas de DDD, debido a su baja solubilidad en agua [58], se localizan en la fase oleosa y en la interfase. Por el contrario, los iones OH^- dado su carácter hidrófilo y su carga negativa se sitúan en la fase acuosa y en la interfase. La interfase, se comporta

como una resina de intercambio iónico y, por tanto la concentración de iones hidroxilo en la interfase estará controlada por la constante de equilibrio de intercambio iónico K_{OH^-/Br^-} , entre los iones bromuro procedentes del tensioactivo y los iones OH^- procedentes del hidróxido sódico.

La constante de velocidad observada puede expresarse como [90]:

$$k_{obs} = \frac{k_{2i} \phi_i P}{\phi_i P + \phi_o} [OH^-]_i = \frac{k_{2i} P}{\phi_i P + \phi_o} [OH^-]_i \quad (5.5.1)$$

Aquí k_{2i} es la constante de segundo orden para la reacción en la interfase y P es el coeficiente de partición de las moléculas de DDD entre la fase oleosa y la interfase. Este coeficiente de partición viene expresado por:

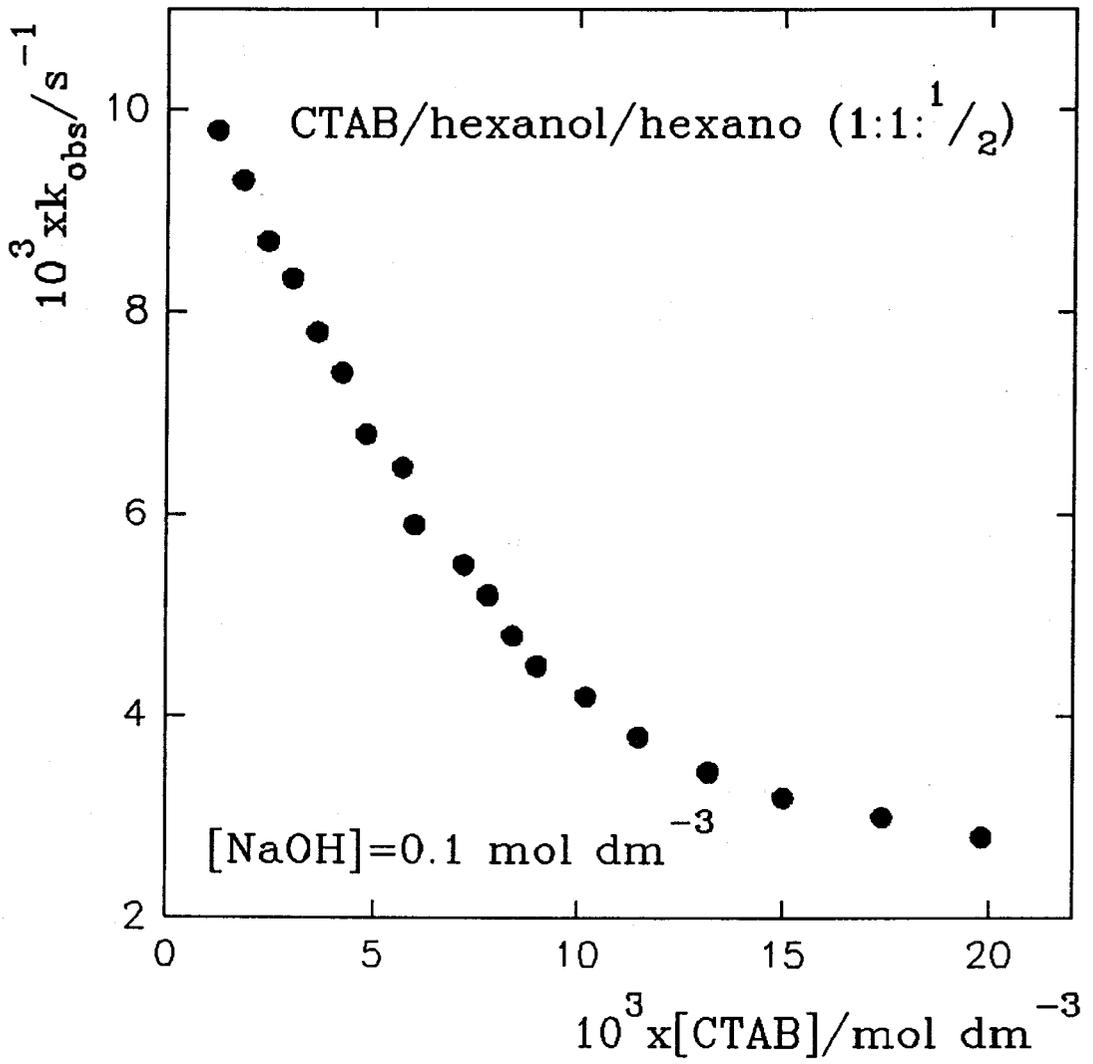
$$P = \frac{[DDD]_i}{[DDD]_o} \quad (5.5.2)$$

Φ_i y Φ_o son las fracciones de volumen de interfase y de fase oleosa, respectivamente, y $[OH^-]_i$ es la concentración de iones hidróxilo en el sitio de reacción, es decir en la interfase.

Una variación de la concentración de tensioactivo en las microemulsiones de aceite en agua, manteniendo constante la relación tensioactivo:cotensioactivo :fase oleosa, puede suponerse que resulta en una variación en el número de microgotas de la microemulsión, sin que se modifiquen de forma apreciable las características de las mismas. Esto supondría que las variaciones de Φ_i y Φ_o son las mismas al modificar la concentración de tensioactivo.

En la figura 5.5.1 se muestra la dependencia de k_{obs} con la concentración de tensioactivo para la reacción $DDD + OH^-$ en microemulsiones de CTAB/1-hexanol/hexano/agua (1:1:1/2) en presencia de $[NaOH]=0.1 \text{ mol dm}^{-3}$. En dicha figura se observa que para una concentración dada de NaOH, y manteniendo

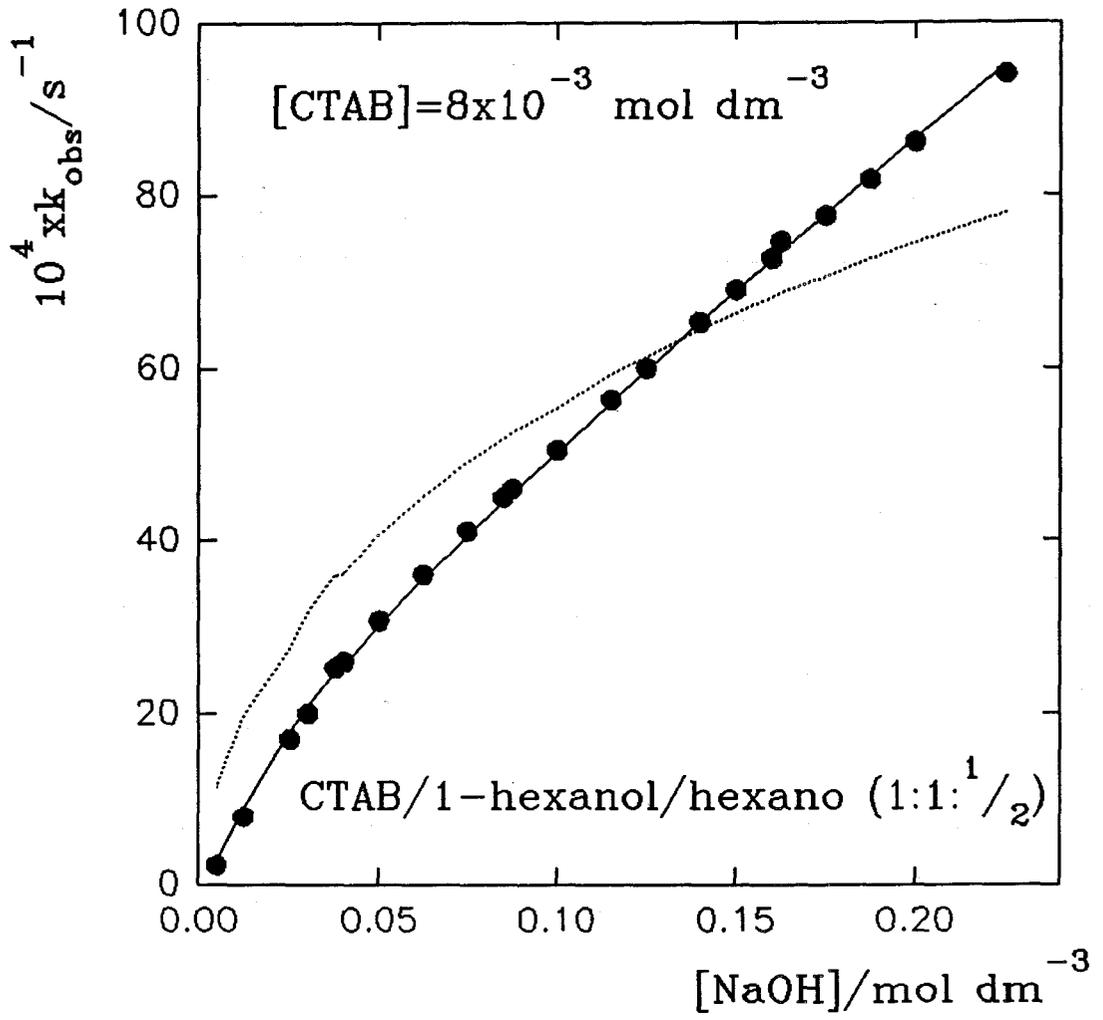
Figura 5.5.1



constante la relación tensioactivo/cotensioactivo/fase oleosa, la constante de velocidad observada disminuye cuando aumenta la concentración de tensioactivo. Esto puede explicarse si se considera la ecuación 5.5.1. Un incremento en la concentración de CTAB supone un aumento del número de microgotas, y por lo tanto una disminución de la concentración de ión hidroxilo en la interfase, supondría una disminución de k_{obs} .

La figura 5.5.2 muestra los cambios que se producen en k_{obs} cuando varía la concentración de hidróxido sódico a concentración de tensioactivo constante ($[CTAB]=8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), para las microemulsiones CTAB/1-hexanol/hexano/agua. En estas condiciones de trabajo y en base al modelo de pseudofase, la única magnitud que se verá afectada por las variaciones de la concentración de hidróxido sódico será $[OH^-]$. Por lo tanto, las variaciones de $[OH^-]$ controlan los cambios que se producen en k_{obs} cuando se modifica la concentración de hidróxido sódico presente en el medio. Los valores de $[OH^-]$ podrían calcularse a partir de valor de la constante de equilibrio de intercambio iónico K_{OH^-/Br^-} , del grado de disociación de las microgotas α , y de la cmc de las microgotas de las microemulsiones de aceite en agua, y utilizando las ecuaciones 5.2.8, 5.3.2 a 5.3.5. Teniendo en cuenta que la cantidad de hexano presente en este sistema es muy pequeña, parece razonable suponer que K_{OH^-/Br^-} y el grado de disociación, α , tienen el mismo valor que en las disoluciones micelares catiónicas de CTAB/1-hexanol (1:1). Con respecto a esto último, Otero y colaboradores [64] comprobaron que α y K_{OH^-/Br^-} eran muy similares en disoluciones micelares acuosas de CTAB y en disoluciones micelares acuosas de CTAB/1-hexanol (1:1). En base a lo anterior, los valores de K_{OH^-/Br^-} y α considerados para las microemulsiones de aceite en agua, fueron 0.08 y 0.2 respectivamente. En la figura 5.5.2 la línea de puntos refleja que la ecuación 5.5.1

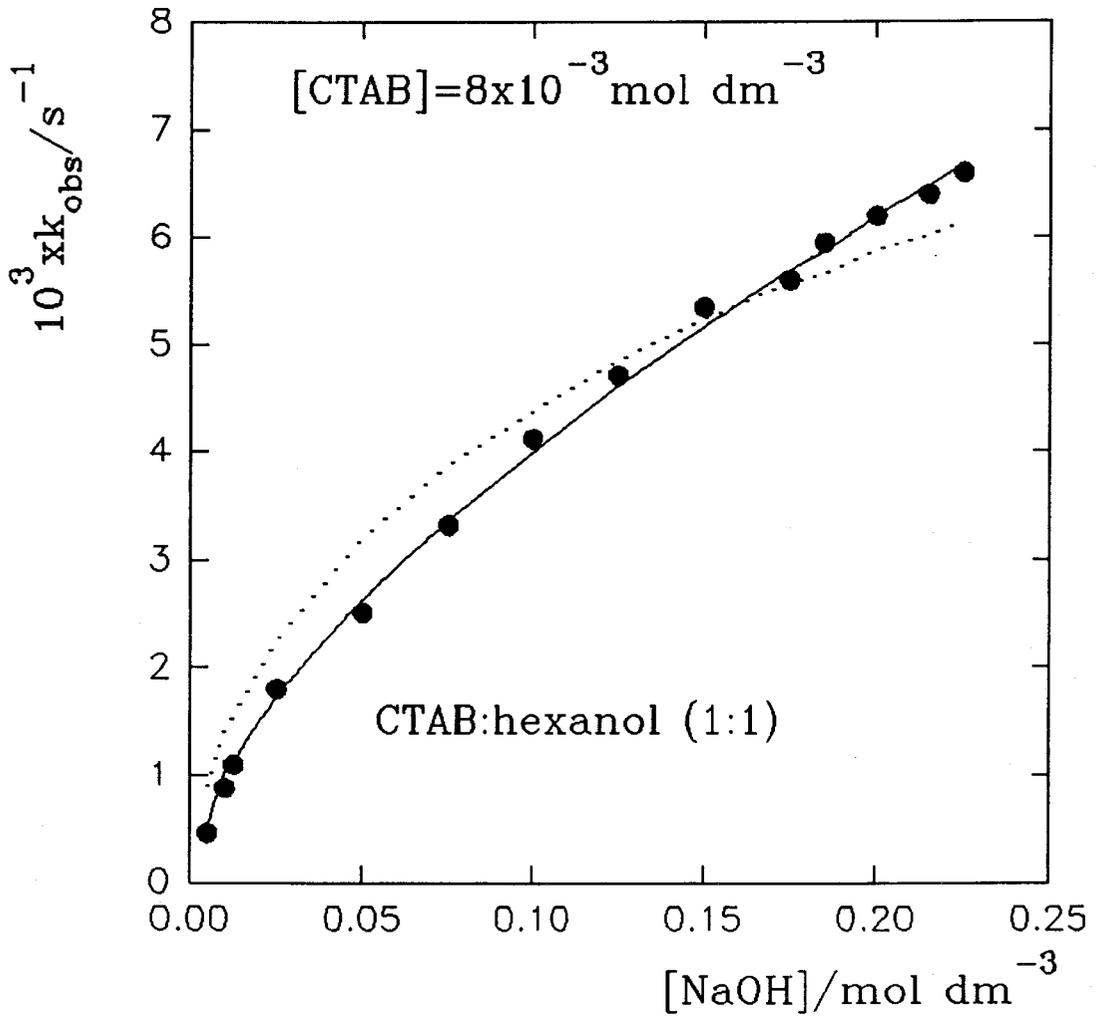
Figura 5.5.2



puede explicar los datos experimentales de forma cualitativa pero no cuantitativa.

La figura 5.5.3 muestra como varía la constante de velocidad observada, k_{obs} , con la concentración de NaOH presente en las disoluciones acuosas de CTAB/1-hexanol (1:1), cuando la concentración de CTAB permanece constante e igual a $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Para llevar a cabo la discusión cuantitativa de estos datos cinéticos se consideró de nuevo la ecuación 5.2.3. La línea de puntos que aparece en la figura 5.5.3 es el resultado de ajustar los datos experimentales utilizando dicha ecuación. Los valores considerados para el grado de disociación y para la constante de equilibrio de intercambio iónico $K_{OH^-Br^-}$, fueron los mismos que para las disoluciones micelares acuosas de CTAB. La cmc se tomó igual a $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (64). En esta ocasión la ecuación 5.2.3 no fue capaz de explicar los datos cinéticos obtenidos. En ambos casos, en disoluciones micelares CTAB/alcohol y en microemulsiones de aceite en agua el modelo de pseudofase con intercambio iónico no fue capaz de explicar cuantitativamente los resultados obtenidos. En un principio, se pensó que ésto podría deberse a la coexistencia en el medio de microgotas o micelas de CTAB Y CTAOH debido a la elevada concentración de hidróxido sódico presente en el medio de reacción. Los agregados de CTAOH no tienen las mismas características estructurales (mayor grado de disociación, mayor número de agregación ...) que los agregados de CTAB, y la ecuación 5.5.1 y 5.2.3 no tiene esto en cuenta. A este respecto, Nome y colaboradores [60] y Stadler y colaboradores [61] estudiaron la reacción $DDD + OH^-$ en sistemas micelares acuosos de CTAB y CTAOH. Estos autores encontraron que los agregados micelares presentes en estos sistemas catalizan de forma similar la reacción anterior. Además encontraron que el modelo de pseudofase no era capaz de explicar cuantitativamente los datos cinéticos. Para superar este problema, y como

Figura 5.5.3



se indicó anteriormente en esta memoria, se consideró la existencia de un camino adicional de reacción que permite que las moléculas de DDD situadas en la pseudofase micelar, reaccionen con los iones OH^- presentes en la fase acuosa.

Para tener en cuenta lo expuesto anteriormente, la ecuación 5.2.12 fue utilizada para ajustar los datos cinéticos obtenidos en los sistemas CTAB/1-hexanol. Esta ecuación permitió alcanzar un buen acuerdo entre los datos cinéticos teóricos y los experimentales (ver línea continua de la figura 5.5.3). Los valores obtenidos de este ajuste para los diferentes parámetros ajustables fueron: $k_{2m}=4.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $k_{2m/w}=1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Como puede verse estos valores son muy parecidos a los obtenidos por Stadler y colaboradores [61] en disoluciones micelares acuosas de CTAB y CTAOH.

Como esta modificación del modelo de pseudofase con intercambio iónico permitió explicar de forma cuantitativa los resultados experimentales en disoluciones CTAB/1-hexanol, se pensó también en considerar un camino de reacción similar en las microemulsiones de aceite en agua. Este camino de reacción permitiría que los iones hidroxilo de la fase acuosa reaccionaran con el sustrato orgánico presente en la interfase del sistema microemulsivo. Este camino adicional se tiene en cuenta en la ecuación 5.5.3

$$k_{obs} = \frac{k_{2i} P}{P \phi_i + \phi_o} [\text{OH}^-_i] + \frac{k_{2i/w} \phi_i P}{\phi_i P + \phi_o} [\text{OH}^-_T] \quad (5.5.3)$$

La línea sólida de la figura 5.5.2 fue calculada utilizando la ecuación 5.5.3. Puede observarse que existe una buena concordancia entre los datos calculados y los obtenidos experimentalmente. Conviene apuntar que los valores de Φ_o y Φ_i son difíciles de estimar. Si a esto sumamos que la ecuación 5.5.3 tiene tres parámetros ajustables, el valor de dichos parámetros obtenidos del ajuste de los datos cinéticos

no sería muy fiable. Por ello, se ha preferido hacer el ajuste utilizando la ecuación 5.5.3 de la forma: $k_{\text{obs}} = A[\text{OH}^-] + B[\text{OH}^-]_T$, donde A y B son constantes.

Hay otra razón por la que podría fallar el modelo de pseudofase y es que no se han tenido en cuenta coeficientes de actividad, sino concentraciones. Si se consideran actividades, magnitudes tales como la constante de equilibrio de intercambio iónico y el coeficiente de partición dependerían de la concentración de hidróxido sódico presente en el medio. Por otra parte ésto tendría especial importancia cuando en el medio de reacción están presentes altas concentraciones de electrolitos, como es el caso de las condiciones de trabajo utilizadas en este estudio. Quizás la consideración de las actividades permitiría que el modelo de pseudofase con intercambio iónico pudiese explicar los resultados obtenidos.

Podemos concluir que, teniendo en cuenta los valores absolutos de k_{obs} en ambos medios de reacción heterogéneos, que los agregados micelares presentes en las disoluciones de CTAB/1-hexanol y las microgotas de las microemulsiones CTAB/1-hexanol/hexano /agua catalizan de forma similar la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$. Esto hace pensar que la pequeña cantidad de hexano presente en las microemulsiones de aceite en agua no afecta prácticamente a la efectividad de las microgotas en la catálisis del proceso estudiado cuando se comparan con los agregados micelares de CTAB/1-hexanol.

A este respecto conviene indicar que los resultados obtenidos en microemulsiones de agua en aceite son bien distintos. Los pocos datos cinéticos de que se dispone (Tabla 4.2.4.1), muestran que la velocidad de reacción en éste caso es mucho más lenta que en las microemulsiones de aceite en agua. Esto podría explicarse en base a la ecuación 5.5.1, si se tiene en cuenta que la fracción de volumen de fase oleosa es muy grande en las microemulsiones w/o, lo que se

traduciría en una disminución de k_{obs} . Esto es, en este tipo de medio de reacción, el equilibrio que controla la distribución de las moléculas de DDD entre la fase acuosa y la interfase estaría desplazado hacia la incorporación de dichas moléculas en la fase oleosa, dificultando su reacción con los iones hidroxilo.

6.-CONCLUSIONES

El trabajo de investigación realizado en esta memoria nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1.-El estudio de la reacción de deshidrocloración del DDT en disoluciones acuosas micelares neutras, y los estudios estructurales realizados en dichas disoluciones, ponen de manifiesto que el aumento de la constante de velocidad observada cuando aumenta la concentración de tensioactivo presente en el medio de reacción, se debe a un aumento en la concentración de los agregados micelares,

sin que cambien las características de los mismos. Un modelo cinético sencillo, basado en el modelo de pseudofase, es capaz de explicar la dependencia de la constante de velocidad observada con la concentración de tensioactivo, teniendo en cuenta que la reacción tiene lugar únicamente en la pseudofase micelar del sistema reactivo. A elevadas concentraciones de tensioactivo, la velocidad de reacción es independiente de la concentración del mismo, siendo la constante de velocidad observada igual a la constante de pseudoprimer orden en la pseudofase micelar.

2.- Los datos cinéticos correspondientes a la reacción $\text{DDT} + \text{OH}^-$ en disoluciones catiónicas micelares acuosas de TTAB, pueden explicarse haciendo uso del modelo de pseudofase con intercambio iónico para $[\text{NaOH}] \leq 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. Cuando $[\text{NaOH}] > 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ el modelo anterior no es capaz de explicar los datos experimentales, dado que la velocidad de reacción aumenta más de lo esperado cuando aumenta la concentración de NaOH. Este resultado podría explicarse si se considera un camino adicional de reacción a través del cual las moléculas de DDT, que están localizadas en la pseudofase micelar, pueden reaccionar con los iones hidroxilo localizados en la fase acuosa del sistema micelar. La consideración de este camino adicional permite explicar cuantitativamente los datos cinéticos obtenidos.

3.- El estudio de las reacciones $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en disoluciones micelares acuosas de CTAB y TTAB en presencia de diversas sales de fondo muestra que a bajas concentraciones de hidróxido sódico, el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico es capaz de explicar cuantitativamente la influencia

de los cambios en la concentración de NaBr añadido al medio de reacción micelar sobre la velocidad de la reacción. El efecto de la naturaleza del electrolito de fondo se ha explicado cualitativamente en base a la competencia entre los diferentes aniones presentes en el sistema reactivo por los sitios positivos disponibles en la superficie micelar. En presencia de NaOH 1 mol dm^{-3} , la influencia de los diferentes electrolitos de fondo sobre la velocidad de reacción pudo explicarse de forma cualitativa, teniendo en cuenta, igual que antes, procesos de intercambio iónico en la superficie micelar. No obstante, no se encontró una expresión analítica adecuada que permitiera explicar cuantitativamente los resultados experimentales. Esto pone de manifiesto la dificultad que presenta la interpretación de los datos cinéticos en disoluciones micelares cuando en el medio están presentes altas concentraciones de electrolitos de fondo.

4.-El estudio de las reacciones $\text{DDT} + \text{OH}^-$ y $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en sistemas micelares TTAB-alcohol pone de manifiesto que un aumento en la concentración de alcohol, supone un aumento del grado de disociación de los agregados micelares, lo que se traduce en una disminución de la concentración de los iones hidroxilo en la pseudofase micelar que va acompañada una disminución de la constante de velocidad observada. Si se consideran los cambios producidos en el grado de disociación debido a la presencia de los alcoholes, el modelo de pseudofase con intercambio iónico puede explicar cualitativamente, aunque no cuantitativamente, los datos cinéticos. El hecho de que para un grado de ionización dado, la constante de velocidad sea aproximadamente la misma para los alcoholes utilizados indica que son los cambios producidos en el grado de disociación los que controlan principalmente la velocidad de reacción. Esto ha permitido desarrollar un método

cinético para estimar el grado de ionización de sistemas micelares TTAB-alcohol.

5.-La reacción de deshidrocloración del DDD con NaOH se ha estudiado en microemulsiones CTAB/1-hexanol/hexano/agua, 1:1:1/2. Los cambios que se producen en la constante de velocidad observada cuando varía la concentración de hidróxido sódico, para $[\text{NaOH}] \leq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ no pueden explicarse cuantitativamente con el modelo de pseudofase micelar con intercambio iónico. Es necesario para explicar los resultados experimentales considerar un camino adicional de reacción a través de la interfase micelar, entre el DDT incorporado a las micelas y el OH presente en la fase acuosa. Para comparar los resultados obtenidos en microemulsiones con los sistemas micelares acuosos directos, se estudió la reacción $\text{DDD} + \text{OH}^-$ en disoluciones acuosas micelares, CTAB/1-hexanol (1:1). Para explicar cuantitativamente las variaciones de la constante de velocidad observada con la concentración de hidróxido sódico, tuvo que considerarse de nuevo un camino adicional de reacción a través de la interfase agua micela.

Los resultados obtenidos demuestran que los agregados existentes en disoluciones micelares CTAB/1-hexanol y los existentes en microemulsiones de aceite en agua CTAB/1-hexanol/hexano/agua 1:1:1/2 tienen una efectividad similar como catalizadores del proceso de deshidrocloración del DDD con iones hidroxilo.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.W. McBain; E.C.V. Cornish y R.C. Bowden; *Trans. Chem. Soc.* **101**, 2042 (1912).
- [2] A.S.C. Laurence; *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660(1938).
- [3] G.S.Hartley; *Quart. Rev.* **2**, 152(1948).
- [4] Th. Tadrós,Ed.; *Surfactans*. Academic Press London 1984.
- [5] C. Tanford "*The Hidrofíbic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*", Wiley, New York(1980).
- [6] J.H. Fendler; "*Membrane Mimetic chemistry*", Wiley-Interscience, New York

- (1972).
- [7] G.Ebert; "*Biomimetic and Bioinorganic Chemistry*", Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [8] E. Hirschhorn; *Soap Chem. Specialties* **36**, 51 (1960).
- [9] J.N. Israelachvili., D.J. Mitchell y B.W. Ninham; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **72**, 1525 (1976).
- [10] D.J. Mitchell, B.W. Ninham,; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **77**, 601 (1981).
- [11] C.A.Bunton.; *Prog. Solid State Chem.* **8**, 239 (1973).
- [12] M.J.Rosen; "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", Wiley-Interscience, New York (1989).
- [13] P. Mukerjee, K.J.Mysels; "*Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactans Systems*", NSRDS-NBS 36 National Bureau of Standards, U.S.Goverment, Washington, D.C. (1971).
- [14] N.M. Van Os, J.R. Haak, J.R. L.A.M. Rupert; "*Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic And Nonionic Surfactans*", Elsevier, Amsterdam (1993).
- [15] H.B. Klevens; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **30**, 74 (1957).
- [16] B.D. Folckhart; *J. Colloid Sci.* **16**, 484 (1961).
- [17] E.H. Crook. D.B. Fordyce, G.F. Trebbi; *J. Phys. Chem.* **67**, 1987 (1963).
- [18] E.G. Anniasson; *J. Phys. Chem.* **82**, 2805 (1978).
- [19] N. Muller "*Micellization, Solubization and Microemusions*",edt. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, **vol. 1**, p. 229 (1977).
- [20] P. Missel, N. Mazer, G. Benedek, C. Young, M. Carey; *J. Phys. Chem.* **84**, 1044 (1980).

- [21] R. Dorshow, J. Briggs; *J. Phys. Chem.* **86**, 2338 (1982).
- [22] F.M. Menger; *Acc. Chem. Res.* **12**, 111 (1979).
- [23] P.Fromherz; B. Bunsengens. *J. Phys. Chem.* **85**, 891 (1981).
- [24] K. A. Dill, P.J. Flory; *Pros. Nat. Acad. Sci. (USA)* **77**, 3115 (1980).
- [25] K.A. Dill.; " *Surfactans in Solutions*", ed. Mittal, K.L., Lindman, B., Plenum Press, New York, **vol. 2**, p. 307 (1984).
- [26] K. Kalyanasundaran, J.K. Thomas.; *J.Phys. Chem.* **81**, 2176 (1977).
- [27] J.H. Fendler, E.J. Fendler.; " *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*", Academic Press, New York (1967).
- [28] L. García-Río, E. Iglesias, J.R. Leis, M.E. Peña.; *Lagmuir* **9**, 1263 (1982).
- [29] L.S. Romsted.; " *Surfactans in Solutions*", ed. Mittal, K.L., Lindman,B., Plenum Press, new York, **vol. 2**,p. 1015 (1984).
- [30] C.A. Bunton, F. Nome, F.H. Quina, S.L. Romsted.; *Acc. Chem. Res.* **24**, 357 (1991).
- [31] K. Kalyanasundaram,J.K. Thomas.; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2039 (1977).
- [32] C.J. Drummond, F. Grieser, T.W. Healy.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **81**, 95 (1986).
- [33] S. Nigam, M. Belletête, R.S. Sarpal, G. Durocher.; *J. Chem.Soc. Faraday Trans* **91**, 2133 (1995).
- [34] E.H. Cordes, C. Gilter.; *Prog. Bioorg. Chem.* **2**, 1 (1973).
- [35] F.M. Menger, C.E. Portnoy.; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4698 (1967).
- [36] M. Almgren, R. Ridholm.; *J. Phys. Chem.* **83**, 360 (1979).
- [37] D.W. Armstrong.; *Anal. Chem.* **53**, 11 (1981).
- [38] A. Fernandez, E. Iglesias, L. García-Río, J.R. Leis.; *Lagmuir* **11**, 1917 (1995).

- [39] E. Iglesias.; *J. Phys. Chem.* **53**, 11 (1981).
- [40] E.Iglesias.; *J. Phys. Chem.* **100**, 12592 (1996).
- [41] K. Martinek, A.K. Yatsimirski, A.V. Levashov, I.V. Berezin.; "*Micellitacion, Solubilization and Microemulsions*", ed. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, **vol. 2**, p. 489 (1977).
- [42] C.A. Bunton, L.S. Romsted.; "*The Chemistry of the Funtional Groups. Suplement B, The Chemistry of Acid Derivates* ", ed. S. Patai, Willey-Interscience, New York, **vol. 2**, p. 945 (1979).
- [43] L.S. Romsted.; "*Micellitacion, Solubization and Microemulsions*", ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York , **vol. 2**, p. 509 (1977).
- [44] C.A.Bunton, N. Carrasco, S.K. Huang, C.H. Paik, L.S. Romsted.; *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5420 (1978).
- [45] J.W. Larsen, L.B. Terpley.; *J. Colloid Interface Sci.* **49**, 113 (1974).
- [46] E. Abuin, E. Lissi, N. Bianchi, L. Miola, F.M. Quina.; *J. Phys. Chem.* **87**, 5166 (1983).
- [47] E. Abuin, E. Lissi, P.S. Araujo, R.M.V. Aleixo, H. Chaimovich, N. Bianchi, L. Miola, F.M. Quina.; *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 293 (1983).
- [48] E. Lissi, E. Abuin.; *J. Phys. Chem.* **88**, 81 (1984).
- [49] D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda.; *J. Phys. Chem.* **84**, 272 (1980).
- [50] C. Gamboa, L. Sepúlveda.; *J. Phys. Chem.* **85**, 1492 (1981).
- [51] C.A. Bunton, L. Robinson.; *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5972 (1968).
- [52] C.A. Bunton, "*Reactions Kinetics in Micelles* ", Plenum Pres, New York, (1973).
- [53] a) C.A. Bunton, J.R. Moffat; *J.Phys.Chem.* 1985, **89**, 4166.
 b) I.M. Cuccovia, R.M.V. Aleixo, N.E. Erisman, N.T.E. Van der Zee.; S.

- Schreier, H. Chaimovich. *J.Phys.Chem.* 1982, **104**, 4544.
- [54] M.G.Nascimento, A.F. Miranda, and F. Nome. *J.Phys.Chem.* **90**, 3336, 1986.
- [55] A. Blaskó, C.A. Bunton, C.A., Armstrong, C., Gotham, W., Z.M. He, J. Nickles, L.S. Romsted.; *J. Phys. Chem.* **95**, 6748 (1991).
- [56] A. Blaskó, C.A. Bunton, S. Wright.; *J.Phys. Chem.* **97**, 5435 (1993).
- [57] S.J. Cristol, N.L. Quant, H.W. Miller, K.R. Eilar, J.S. Meek; *J. Phys. Chem* **74**, 3333–3338, **1952**.
- [58] M.C. Bowman, F. Acree, M.K. Corbett; *J.Agric Food Chem.* **8**, 406, 1960.
- [59] W.H. Sanders. *J. Acc. Chem. Res.* **9**, 19 (1976)
- [60] F. Nome, A.F. Rubira, C. Franco, L.C. Ionescu; *J. Phys. Chem.* **86**, 1881–1885 (1982)
- [61] E. Stadler, D. Zanette, M.C. Rezende, F.J.Nome; *J.Phys. Chem.* **88**, 1984.
- [62] M.C.Rezende, A.F.Rubira, C.Franco, F.Nome; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.II* 1983.
- [63] C.Otero, E.Rodenas; *Anales de Química* **83**, 183–188, 1986.
- [64] C.Otero, E.Rodenas; *J. Phys. Chem.* **90**, 5771–5775, 1986.
- [65] G.M.Barrow; "*Physical Chemistry*", McGraw–Hill, London, (1988).
- [66] H.C.Evans; *Chem. Soc.*, 579 (1956).
- [67] M. Doi, S.F. Edwards; *The Theory of Polymer Dynamics*, Claredon Press, Oxford (1986).
- [68] G.C. Berry; *Adv. Polym. Sci.* **114**, 233(1994)
- [69] M.Vazquez; Tesis de Licenciatura
- [70] G.D.J.Phillies; J. Sttot, S.Z. Ren; *J.Phys.Chem.* **97**, 11563 (1993)
- [71] G.D.J.Phillies, R.H. Hunt, K.Strang, N.Sushkin; *Langmuir*, **11**, 3408 (1995)
Oxford (1986).

- [72] F.H. Quina, H. Chaimovich; *J. Phys. Chem.* 1979, **83**, 1844.
- [73] I.V. Berenzin, K. Martinek, A.K. Yatsimirski; *Russ. Chem. Rev.*(Engl. Transl.) 1973, **42**,787.
- [74] K. Shinoda, T. Nakagawa, B-I. Tamuchi, T. Isamura, *Colloid Surfactants*, Academic Press, New York, 1963.
- [75] G. Gunnarson, B. Jönsson, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* 1980, **84**, 3114.
- [76] M. Gonsalves, S. Probst, M.C. Rezende, F. Nome, C. Zucco, D.Zannette; *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 1127.
- [77] P. Lianos, R. Zana; *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 1289.
- [78] P. Lopez-Cornejo, R. Jimenez, M.L. Moyá, F. Sanchez; *Langmuir*, 1996, **13**, 4981.
- [79] R. Jimenez, M.M. Graciani, A. Rodriguez, M.L. Moyá, F. Sanchez, P. Lopez-Cornejo; *Langmuir*, 1997, **13**, 187.
- [80] F. Sanchez, M.L.Moyá, A. Rodriguez, R. Jimenez, C. Gomez-Herrera, C. Yanes, P. Lopez-Cornejo; *Langmuir*, 1997, **13**, 3084.
- [81] A. Rodriguez, M.M. Graciani, R. Balahura, M.L. Moya; *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 16978.
- [82] A. Rodriguez, M.M. Graciani, M.L. Moyá; *Langmuir*, 1997, **12**, 44090.
- [83] A. Rodriguez, M.M. Graciani, M.L. Moyá; *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **191**, 58.
- [84] P. Lianos, R. Zana; *J. Phys. Chem.* 1980, **84**, 3339.
- [85] A. Bernas, D. Grand, S. Hautecloque, C. Giannotti; *J. Phys. Chem.* 1986, **90**, 6189.
- [86] J.B. Johnson, C.J. Drummond, P.J. Scales; S. Nishimura; *Langmuir*, **15**, 2367-2375 (1995).

- [87] D.A. Amos, J.H. Markels, S. Lynn, C.J. Radke; *J. Phys. Chem. B.* 1998, **102**, 2739–2753.
- [88] R. Zana, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995, **57**, 1.
- [89] R. Zana, S. Yiv, C. Stacielle, P. Lianos, *J. Colloid Interface Sci.* 1981, **80**, 208.
- [90] R. Da Rocha, D. Zanette, F. Nome; *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 356–361.

FQU 1 T/734

* 5 0 1 2 3 3 1 2 7 *



MARIA MUÑOZ PEREZ
ESTUDIO DE REACCIONES DE DESHIPOCLORACIÓN
DE PESTICIDAS CON HIDROXIDO SÓDICO EN SISTEMAS MICELARES
SOBRESALIENTE CUM LAUDE

POR UNANIMIDAD
11

Diciembre

99

M. Joly

Indel Vera Gonzalez

~~Arizpe~~

Mercedes V.

~~Muñoz~~