

120679476

"COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA CON
CENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS EN
PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS: MEDIDAS DE TENSIÓN
SUPERFICIAL, CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFI
CA Y ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G".

+1/11/85

MEMORIA que presenta Enrique Martínez
de la Ossa Fernández, Licenciado en
Ciencias, Sección Químicas, para aspi
rar al Grado de Doctor en Ciencias
Químicas.

Sevilla, Mayo de 1.982.

Enrique de la Ossa

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Cádiz (Universidad de Cádiz), siendo dirigida y apadrinada por el Profesor Dr. D. Vicente Flores Luque (Catedrático de Físico-Química de Procesos Industriales de la Facultad de Químicas de Sevilla).

Sevilla, Mayo de 1.982.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'V. Flores Luque', with a horizontal line underneath the name.

A los Profesores Doctores Flores Luque y Gómez Herrera, por su dirección y constante estímulo en la realización de la presente memoria.

A María del Carmen Vela, por su decisiva ayuda prestada en todo momento.

A mis compañeros del Departamento de Química Técnica por su constante apoyo y colaboración.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

	<u>Página</u>
1.- <u>INTRODUCCION.</u>	1
2.- <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.</u>	7
2.1.- Generalidades sobre tensioactivos.	8
2.2.- Agregaciones de tensioactivos: micelas.	14
2.2.1.- Formación de micelas de tensioactivos.	14
2.2.2.- Estructura de las micelas.	16
2.2.2.1.- Desarrollo histórico y tipos de micelas.	16
2.2.2.2.- Estructura esferoidal de las micelas.	20
2.3.- Energías que afectan al proceso de micelización.	24
2.3.1.- Interacción Hidrofóbica.	27
2.3.2.- Interacción Hidrofílica (electrostática).	27
2.3.3.- Enlace micela-ion contrario.	28
2.4.- Concentración crítica para la formación de micelas: factores de los que depende.	29
2.4.1.- Estructura del tensioactivo.	29
2.4.1.1.- El grupo hidrófobo.	30
2.4.1.2.- El grupo hidrófilo.	31
2.4.1.3.- El ion contrario.	32
2.4.2.- Parámetros intensivos.	33
2.4.2.1.- La temperatura.	33
2.4.2.2.- La presión.	34
2.4.3.- Presencia de aditivos orgánicos en la disolución.	36
2.4.4.- Presencia de electrólitos en la disolución.	37
2.4.5.- Presencia de otros tensioactivos en la disolución.	37

2.5.- Concentración crítica para la formación de micelas del n-dodecilsulfato sódico.	38
2.6.- Determinación de la concentración crítica para la formación de micelas.	39
2.6.1.- Medida de la conductividad electrolítica específica de la disolución.	40
2.6.1.1.- Determinaciones conductimétricas de la concentración crítica para la formación de micelas.	43
2.6.2.- Medida de la tensión superficial de la disolución.	44
2.6.2.1.- Dependencia de la tensión superficial con la composición química.	47
2.6.2.2.- Procedimientos de medida de la tensión superficial.	48
2.6.2.3.- El método de Du Nouy -Wilhelmy.	49
2.6.3.- Medidas espectrofotométricas.	52
2.6.3.1.- La Rodamina 6-G.	53
3.- <u>PARTE EXPERIMENTAL.</u>	58
3.1.- Productos a utilizar.	59
3.1.1.- Planteamiento experimental.	59
3.1.2.- Productos empleados.	60
3.2.- Preparación de las disoluciones.	63
3.2.1.- Disoluciones "madre".	63
3.2.2.- Disoluciones de tensioactivo.	64
3.2.3.- Disolución de colorante.	65

3.3.- Preparación de muestras.	66
3.3.1.- Para la medida de la conductividad <u>elec</u> <u>trolítica</u> específica.	66
3.3.2.- Para la medida de la <u>tensión</u> <u>superfi</u> <u>cial</u> .	66
3.3.3.- Para la medida de la absorbancia.	67
3.4.- Procedimientos de medida.	68
3.4.1.- Medida de la conductividad <u>electrolíti</u> <u>ca</u> específica.	68
3.4.2.- Medida de la <u>tensión</u> <u>superficial</u> .	69
3.4.3.- Medida de la absorbancia.	71
3.5.- Resultados experimentales.	75
3.5.1.- Distribución de las tablas de los datos experimentales.	75
3.5.2.- Simbología de los datos experimentales.	76
4.- <u>ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.</u>	122
4.1.- Análisis de los resultados experimentales.	123
4.1.1.- Influencia de las sales sobre las <u>medi</u> <u>das</u> experimentales.	123
4.1.2.- Variación de la conductividad <u>electrolí</u> <u>tica</u> específica con la temperatura.	126
4.1.3.- Determinación de la concentración <u>críti</u> <u>ca</u> para la formación de micelas a <u>par</u> <u>tir</u> de los datos experimentales de <u>con</u> <u>ductividad</u> específica.	128
4.1.4.- Determinación de la concentración <u>críti</u> <u>ca</u> para la formación de micelas a <u>par</u> <u>tir</u> de los datos experimentales de <u>ten</u> <u>sión</u> superficial.	130

4.1.5.- Determinación de la concentración crítica para la formación de micelas a partir de los datos experimentales de la absorbancia.	132
4.1.6.- Comentarios sobre las características de las rectas que definen los valores de la concentración crítica para la formación de micelas.	133
4.1.7.- Consideraciones sobre la determinación de los valores de la concentración crítica para la formación de micelas.	135
4.1.8.- Datos de concentración crítica para la formación de micelas del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa.	155
4.1.9.- Errores de los valores de la concentración crítica para la formación de micelas.	155
4.2.- Análisis de los resultados de concentración crítica para la formación de micelas.	170
4.2.1.- Efecto de la presencia de sales inorgánicas en la disolución sobre la concentración crítica para la formación de micelas.	170
4.2.1.1.- Efecto de la naturaleza de la sal.	171
4.2.1.2.- Efecto de la concentración de la sal.	172
4.2.1.3.- Efecto del catión de la sal.	173
4.2.1.4.- Efecto del anión de la sal.	176

4.2.2.- Efecto de la temperatura sobre la concentra <u>ción</u> crítica para la formación de micelas.	176
4.2.2.1.- Efecto de la temperatura en ausen <u>cia</u> de sales en la disolución.	176
4.2.2.2.- Efecto de la temperatura en pre <u>sencia</u> de sales en la disolución.	177
5.- <u>INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.</u>	180
5.1.- Variación de la concentración crítica para la formación de micelas con la presencia de sa <u>les</u> .	181
5.2.- Variación de la concentración crítica para la formación de micelas con la temperatura.	184
5.3.- Estudio comparativo de los métodos de determi <u>nación</u> de la concentración crítica para la formación de micelas.	186
5.3.1.- Características básicas de las propie <u>dades</u> estudiadas.	186
5.3.2.- Características operativas de los mé <u>todos</u> .	187
5.3.2.1.- Facilidad de medida.	188
5.3.2.2.- Rapidez de medida.	188
5.3.2.3.- Reproducibilidad de las me <u>did</u> as de las propiedades.	189
5.3.2.4.- Economía y sencilles de me <u>dios</u> .	189
5.3.3.- Exactitud de los métodos.	189
6.- <u>CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES.</u>	192
6.1.- Sobre los efectos que provocan las sales.	193

6.2.- Sobre los efectos de la temperatura.	195
6.3.- Sobre los métodos de medida.	197
6.4.- Conclusiones.	199
7.- <u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</u>	200

1.- INTRODUCCIÓN

Uno de los fenómenos más característicos y peculiares de los tensioactivos es el de su micelización en disolución acuosa. Es este un proceso por el que sus moléculas se asocian en agregados, denominados micelas, adoptando una orientación definida como consecuencia de su carácter anfifílico. La micelización de pende de numerosos factores, tanto inherentes a la naturaleza del tensioactivo como derivados del entorno en el que se encuentra presente (temperatura, presión, concentración de aditivos, pH, etc.), y se produce cuando la concentración del tensioactivo sobrepasa un determinado valor en el seno de la disolución. Esta concentración, llamada "Concentración Crítica para la Formación de Micelas", abreviadamente CCM, depende de los mismos factores que afectan al proceso de la micelización y se considera un valor característico de cada tensioactivo.

Los valores de la CCM de los tensioactivos en disolución acuosa se encuentran estudiados de forma exhaustiva en la amplia bibliografía existente, encontrándose extensas monografías que recogen estos valores y los clasifican según las características de los tensioactivos y los métodos seguidos para su determinación. Estos valores se consideran como datos definatorios básicos de los propios tensioactivos, de manera que, cada vez que se sintetiza un nuevo tensioactivo, el valor de su CCM es un dato entre los primeros a obtener para definir al tensioactivo.

Existen muchos métodos para determinar los valores de la CCM, la mayoría de ellos basados en las variaciones que experimentan algunas propiedades físico-químicas de las disoluciones del tensioactivo cuando se produce el fenómeno de la micelización. Otros métodos, en cambio, aprovechan las variaciones inducidas en las propiedades de ciertos productos presentes en la disolución del tensioactivo y que, de esta forma, si bien no intervienen directamente en el proceso de la micelización, actúan como

indicadores o testigos del cambio estructural que se produce en el interior de la misma.

Si se estudia una gama, lo suficientemente amplia, de datos de CCM de distintos tensioactivos de los presentes en la bibliografía, se pueden observar discrepancias en cuanto a sus valores. Así, para un mismo tensioactivo se encuentran valores de CCM distintos según sea la publicación consultada, incluso a pesar de que en ellas se utilice el mismo método de determinación de la CCM. Esto podría atribuirse al distinto grado de pureza de los reactivos empleados y, también, a las distintas condiciones en la forma de operar. Sin embargo, y de forma ostensible, se observa que los valores de la CCM de los tensioactivos difieren también dependiendo de cual sea el método de determinación utilizado, lo que podría indicar una posible influencia del método de determinación de la CCM sobre los valores de ésta.

A partir de estos hechos se plantea el objetivo principal de la presente memoria: someter a crítica varios métodos de determinación de los valores de la CCM de los tensioactivos en disolución acuosa, distintos en su concepción, y comparar los resultados obtenidos por cada uno de ellos, a igualdad de productos utilizados y de condiciones de operación, de forma que se eliminen las diferencias atribuibles a estos factores. En consecuencia, se trata de poner de relieve el efecto del método de determinación de la CCM seguido, si es que lo hay, sobre el valor de dicha CCM. Al mismo tiempo se estudian comparativamente las características operacionales de cada método: precisión, exactitud y rapidez de las medidas, reproducibilidad de los datos, facilidad de trabajo, sencillez y economía de medios, etc.

Por otra parte, se sabe que el valor de la CCM de los tensioactivos disueltos en agua depende de que en esta disolución

se encuentren presentes sales de tipo inorgánico. En efecto, nu merosos investigadores han abordado el estudio de esta dependen cia, si bien no se ha realizado de forma sistemática, con lo que los datos disponibles en la bibliografía adolecen de los mismos defectos ya mencionados. En este sentido, se pretende realizar un estudio minucioso de la influencia que, sobre el valor de la CCM de los tensioactivos, tienen las sales inorgánicas presentes en la disolución atendiendo tanto al tamaño y carga de sus io nes como a la concentración a la que se encuentren disueltas es tas sales.

Por otra parte, bien es sabido que los valores de la CCM de los tensioactivos en disolución acuosa dependen de la tempe ratura a la que se realizan las medidas. Esta dependencia es pe culiar de cada tipo de tensioactivo, si bien se sigue un cierto patrón de carácter general. A igualdad de variables externas, cada tensioactivo tiene su propia curva representativa de la va riación de los valores de la CCM con la temperatura. Ahora bien, esta variación sufre ligeras modificaciones cuando en la disolu ción existen sales inorgánicas, puesto que se producen modifica ciones en los propios valores de la CCM.

Como sea que estos dos factores, presencia de sales y tem peratura, provocan variaciones de los valores de la CCM de los tensioactivos, variaciones que a veces se complementan y a ve ces se anulan entre sí, se ha decidido ampliar el estudio plan teado en el segundo de los objetivos, el estudio de la variación de la CCM de los tensioactivos en disolución acuosa debida a la presencia en la disolución de sales inorgánicas, y realizar lo a distintas temperaturas para, de esta manera, evaluar la forma en la que estos dos factores afectan conjuntamente a los valores de la CCM de los tensioactivos en sus disoluciones acu sas.

El trabajo experimental se ha programado tomando un único tensioactivo, el n-dodecilsulfato sódico, y tres métodos de de terminación de la CCM, distintos respecto a las propiedades de las disoluciones que sirven de base en las determinaciones.

- Conductividad electrolítica específica, ba sado en la medida de una propiedad del interior de la disolu ción.

- Tensión superficial, basado en la medida de una propiedad de la interficie aire-disolución.

- Absorbancia de la disolución en presencia de un colorante, basado en la medida de una propiedad del inte rior de las micesas, donde se ha solubilizado el colorante.

Todas las medidas se han realizado en ausencia y en presen cia de sales inorgánicas (ClLi, ClNa, ClK, Cl₂Mg, BrNa, INa, y SO₄Na₂) con el fin de estudiar los efectos de la naturaleza, ta maño y carga, y concentración de los iones de las sales sobre el valor de la CCM.

Vistos los valores obtenidos para la CCM por el método de medida de la conductividad electrolítica específica, significati vamente superiores y más precisos que los obtenidos por los otros métodos, se plantea la necesidad de estudiar la influen cia de la temperatura, fenómeno que ejerce un efecto de agita ción térmica que puede ser similar al de la agitación ejercida por el campo eléctrico alterno aplicado para la medida de la conductividad electrolítica específica.

Sabido es que continuamente se discute acerca de las condi ciones en las cuales un tensioactivo se encuentra presente en la disolución acuosa en su forma micelar. Recientemente, K. Shi no da (1) ha presentado la curva de solubilidad del n-dodecilsul

fato sódico en el agua. En esta publicación se señala el punto de Krafft (temperatura en la que se igualan los valores de la solubilidad y de la CCM de los tensioactivos iónicos) del n-dodecilsulfato sódico a 10°C para una concentración aproximada de 2 g/l (6,9 milimoles/l).

Este hecho, ya conocido a través de otras publicaciones al iniciar el presente trabajo, llevó a plantear la posibilidad de estudiar, mediante el método de medida de la conductividad electrolítica específica, si realmente el n-dodecilsulfato sódico en presencia de un campo eléctrico alterno, por debajo del punto de Krafft, se encuentra en forma micelar o no; pues dicho campo eléctrico aplicado para la realización de las medidas puede provocar ciertas modificaciones sobre las asociaciones presentes en el medio. Es decir, el n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa a 10°C, a concentraciones superiores a 2 g/l, debe estar formando un sistema disperso; sin embargo, el efecto del campo eléctrico puede modificar esta situación.

A través de la labor experimental desarrollada se pone de manifiesto la necesidad, ya expresada por algunos investigadores, de revisar el concepto de CCM, pues el valor definitorio de ésta es función del método de medida de la conductividad electrolítica específica, se llega a establecer la posible presencia de una disolución micelar en unas condiciones que "a priori" no era posible prever.

2.- ANTECEDENTES

BIBLIOGRÁFICOS.

2.1. GENERALIDADES SOBRE TENSIOACTIVOS.

Los tensioactivos son productos químicos que, disueltos en un medio líquido, son adsorbidos preferentemente en las interfacies del líquido, lo que determina propiedades físico-químicas muy particulares y de gran interés práctico.

Los primeros tensioactivos conocidos fueron productos derivados del tratamiento de grasas con álcalis fuertes y se denominaron con el nombre genérico de jabones.

Aún hoy, los jabones son productos de una utilización muy amplia en cuanto al lavado corporal del hombre se refiere, si bien en los campos de aplicación doméstica e industrial han sido relegados a un segundo puesto con la aparición de productos industrializados denominados genéricamente detergentes.

La sustitución de los jabones por los detergentes se hizo necesaria para evitar ciertos inconvenientes que presentan los primeros, entre los que se encuentran (2):

- Su ineficacia en las aguas duras, de alto contenido en iones de calcio y magnesio.

- Su reacción alcalina en disolución acuosa, motivada por la hidrólisis de los jabones en el agua.

- Su descomposición en medios ácido o neutro, que lleva a la regeneración del ácido graso y la sal sódica.

No obstante los inconvenientes de los jabones, su desplazamiento por los detergentes no comenzó a ser efectivo hasta el comienzo de la segunda Guerra Mundial, en la que las grandes restricciones económicas, debidas a la escasez de materias primas, obligaron a un mejor aprovechamiento de los recursos natu

rales. Estas restricciones motivaron a los investigadores a preparar sucedáneos de los jabones que, además, no presentaran sus inconvenientes. Estos nuevos productos se obtuvieron por síntesis químicas más complejas que la de la simple obtención del jabón a partir de las grasas naturales, dando origen a una amplia gama de productos.

A partir de su nacimiento, los detergentes fueron desplazando a los jabones de forma progresiva en todos los campos de aplicación excepto en aquellos en los que los jabones se utilizan en una forma especializada. Si se observa la producción de los jabones y de los detergentes en los últimos años y las previsiones para los años venideros(3), expresadas en la Tabla I, se puede ver que la producción de los primeros permanece prácticamente estancada, mientras que la de los detergentes (representada por su componente tensioactivo) aumenta a medida que aumenta la demanda del mercado.

Básicamente, los detergentes están constituidos por un principio tensioactivo, responsable de las propiedades esenciales de los detergentes, y por una serie de aditivos, variables según el tipo de detergente, que facilitan y mejoran la labor del tensioactivo.

TABLA I

Resumen de productos químicos usados en el lavado y su uso previsto en el ámbito de la C.E.E., en miles de toneladas.

	<u>1.974</u>	<u>1.979</u>	<u>1.984</u>
Tensioactivos	730	855	965
Jabones	560	580	590

Las propiedades que hacen que los tensioactivos sean el componente fundamental en la composición de los detergentes se derivan de la adsorción preferente de estos productos en la interfaz del líquido en el que se encuentran disueltos, llegando a producir una estabilización de la interfaz por formación de capas adsorbidas que tienden a aumentar la superficie de aquéllos.

Ahora bien, todas las propiedades de los tensioactivos en disolución acuosa derivan directamente de su estructura molecular y, más concretamente, de la presencia en su molécula de dos grupos de características de solubilidad completamente opuestas.

A nivel molecular, los tensioactivos están formados por una cadena poliatómica de estructura claramente diferenciada en dos partes: una fundamentalmente hidrocarbonada y otra esencialmente polar. Este doble carácter del tensioactivo le confiere propiedades anfifílicas, es decir, por un extremo presenta una cierta afinidad con el agua, debida al extremo polar de la cadena (extremo hidrófilo), y por el otro presenta repulsión hacia el agua (la cadena hidrocarbonada o resto hidrófobo).

Debido a la repulsión entre el extremo hidrófobo del tensioactivo y el agua, el trabajo necesario para desplazar una molécua del tensioactivo desde el seno de la disolución hasta su superficie es menor que el requerido para hacer lo mismo con una molécula del agua y, consecuentemente, el tensioactivo tiende a situarse en la superficie de la disolución, e, incluso, a formar una fase separada de la misma. Sin embargo, la presencia del extremo hidrófilo en la molécula del tensioactivo, de tendencia opuesta al anterior, hace que la separación total del tensioactivo y el agua no llegue a producirse y que el tensioactivo permanezca en contacto con la disolución. Como resultante de estas dos tendencias contradictorias, el tensioactivo permanece retenido en la interficie de la disolución, con su extremo hidrófilo orientado hacia el interior de ella y el resto hidrófobo orientado hacia la parte externa de la misma, con lo que se origina una mayor concentración del tensioactivo en la superficie de la disolución con relación a la del interior de ésta y, como consecuencia, se pueden llegar a modificar las propiedades derivadas de este exceso superficial.

Por otra parte, debido a este menor trabajo que es necesario realizar para llevar a las moléculas del tensioactivo, en relación con las del agua, hasta la superficie de la disolución, la presencia del tensioactivo en la superficie hace disminuir el trabajo necesario para la creación de una unidad de área superficial (o energía libre superficial) y, por tanto, la tensión superficial.

El grupo hidrófobo de la molécula del tensioactivo suele estar constituido por cadenas hidrocarbonadas, olefinas, alquilbencenos,

alquifenoles y polioxipropilenos, entre otros; mientras que el grupo hidrófilo suele estar constituido por un grupo iónico o altamente polar, como pueden ser los grupos sulfato ($-\text{OSO}_3^-$), sulfonato (SO_3^-), carboxilato (CO_2^-), amonio cuaternario (R_4N^+), polímeros lineales de moléculas de óxido de etileno ($!-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-!_n$) y otros.

Según sea el comportamiento de los tensioactivos en disolución acuosa, se puede realizar la siguiente clasificación:

- Tensioactivos Aniónicos. Responden a una estructura general del tipo R-A-M, en la que R es el grupo hidrófobo; M, un catión y A, el grupo hidrófilo. Estos tensioactivos se disocian en disolución acuosa en un anión tensioactivo, R-A^- , y un catión M^+ . Como puede observarse, la nomenclatura de los jabones se corresponde con la de estos tensioactivos, por lo que se pueden englobar dentro de este grupo.

- Tensioactivos Catiónicos. Su estructura típica corresponde a R-C-X, en la que R sigue siendo el grupo hidrófobo; X, es un anión, generalmente un haluro, y C, es el grupo hidrófilo. Estos tensioactivos, en disolución acuosa, se disocian en dos especies: el catión tensioactivo, R-C^+ , y un anión, X^- .

- Tensioactivos Anfólicos. Son tensioactivos que se pueden comportar como catiónicos o como aniónicos según sea el pH de la disolución. Su estructura general viene representada por M-A-R-C-X, en la que los distintos grupos constitutivos del tensioactivo tienen la misma significación anterior. Estos tensioactivos se disocian en disolución acuosa en dos formas distintas: a pH elevado lo hacen originando una especie tensioactiva aniónica, A-R-C-X^- , y un catión, M^+ , mientras que a pH bajo producen una especie tensioactiva catiónica, M-A-R-C^+ , y un anión, X^- .

- Tensioactivos No Iónicos. Estos tensioactivos no se disocian en disolución acuosa, ya que carecen de grupos iónicos en su estructura. En estos tensioactivos, el grupo hidrófilo está constituido por una agrupación muy polar, pudiéndose representar su estructura general por R-P, donde P es el grupo hidrófilo polar.

De todos estos tipos de tensioactivos, como se advierte a partir del estudio de la Tabla II (4), son los tensioactivos aniónicos los más utilizados (y a un ritmo creciente) en la fabricación de los detergentes para el lavado, tanto doméstico como industrial.

TABLA II

Porcentaje de mercado estimado y previsto para los distintos tipos de tensioactivos dentro del marco Europeo.

	<u>1.974</u>	<u>1.979</u>	<u>1.984</u>
% Tensioactivo aniónico	59,6	59,9	61,2
% " catiónico	3,4	4,2	5,3
% " no iónico	37,0	35,9	33,5

2.2. AGREGACIÓN DE LOS TENSIOACTIVOS: MICELAS.

2.2.1. FORMACIÓN DE LAS MICELAS DE TENSIOACTIVOS.

Cuando los tensioactivos se encuentran en disolución acuosa tienden a acumularse en la interfase de la disolución, como consecuencia de su estructura molecular, lo que provoca un desplazamiento del equilibrio entre las concentraciones del tensioactivo en el seno de la disolución y en la interfase hacia ésta última. Ahora bien, la capacidad de adsorción de tensioactivo por parte de la interfase tiene un cierto límite. Cuando se alcanza este límite, es decir, cuando la interfase está saturada de tensioactivo, y aumenta nuevamente la concentración del tensioactivo en la disolución, las moléculas del tensioactivo no permanecen libres en su forma monomérica en el seno de la disolución, sino que se asocian formando agregados (micelas) estructurados de tal manera que el extremo hidrófobo de la cadena del tensioactivo se orienta hacia el interior de la micela, evitando el contacto con el agua e impidiendo, por tanto, el aumento de la energía libre de la disolución, mientras que el extremo hidrófilo del tensioactivo se orienta hacia el exterior de la micela y permanece en contacto con el agua (5).

Conviene indicar que, incluso antes de que la interfase de la disolución del tensioactivo quede saturada de éste último, ya existen agregados premicelares, de tamaño mucho menor que el de las micelas, en el seno de la disolución (6).

Desde el comienzo de los estudios de las disoluciones de los tensioactivos se puso de manifiesto la evidencia de la formación de las micelas (7) (8). En efecto, si se comparan las variaciones de algunas propiedades físico-químicas de las disoluciones acuosas de los tensioactivos con su concentración en la diso

lución frente a las correspondientes a las de los electrólitos simples no anfifílicos, se observan claras divergencias en el comportamiento de estos dos tipos de productos (9).

Si se estudia la variación de la conductividad específica y de la tensión superficial de las disoluciones de electrólitos, ya sean simples (SO_4Na_2) o anfifílicos (n-dodecilsulfato sódico), con la concentración de dicho electrólito, para el caso de que estas concentraciones sean bajas, se puede observar el distinto comportamiento indicado de los dos tipos de electrólitos: para los electrólitos simples el aumento de la conductividad específica con la concentración del electrólito es casi lineal, mientras que, en el caso de los anfifílicos, se produce un cambio brusco en la linealidad; esto mismo ocurre al considerar la tensión superficial, es decir, aumenta continuamente (aunque muy poco) a medida que aumenta la concentración del electrólito en el caso de que éste sea simple, mientras que, en el caso de los anfifílicos, disminuye primero de una forma muy acusada para, posteriormente estabilizarse en un determinado valor.

El origen de este comportamiento anómalo, como pudiera calificarse de los electrólitos anfifílicos con respecto al de los simples, puede ser explicado suponiendo la formación por parte del tensioactivo de agregados moleculares o iónicos (micelas), como se vio anteriormente, y que hacen que, al cambiar su distribución, el tensioactivo se comporte de una forma distinta a como lo hace cuando se encuentra en estado monomérico o formando agregados premicelares. Es decir, en disolución diluida casi todo el tensioactivo se encuentra en la forma de monómeros, comportándose se como un electrólito simple en cuanto a la variación de la conductividad específica se refiere, y disminuyendo la tensión superficial como anfifílico que es. Después de producirse la micel

lización, cambia la conductividad específica de la disolución puesto que la movilidad de las micelas es muy distinta a la de los monómeros, mientras que la tensión superficial se estabiliza prácticamente (10).

El intervalo de concentraciones del tensioactivo en el que se produce el fenómeno de la micelización, caracterizado por el cambio brusco de las propiedades físico-químicas de la disolución del tensioactivo, se conoce con la denominación de CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS, abreviadamente, CCM. Así pues, ésta puede ser definida como el estrecho intervalo de concentraciones del tensioactivo en el que se hace perceptible la presencia de las micelas en la disolución (11).

2.2.2. ESTRUCTURA DE LAS MICELAS.

2.2.2.1. Desarrollo histórico (12) y tipos de micelas.

El primer investigador que estudió el estado de agregación de los tensioactivos en disolución acuosa, a los que él denominaba como electrólitos coloidales, fue McBain (13), si bien en un primer período (comprendido entre los años 1.913 y 1.920) se preocupó más en demostrar la existencia de las micelas que en determinar su tamaño y estructura.

Fue Hartley (9) quien dió la primera imagen clara y detallada de la estructura de las micelas, estructura que fue postulada para disoluciones diluidas del tensioactivo, y que recibió el nombre de "micela esférica de Hartley". Según este modelo, la formación de las micelas es un proceso que ha de cumplir los siguientes requisitos:

- Por debajo del valor de la CCM, el tensioactivo en la disolución acuosa se comporta como un electrólito simple, es decir, se encuentra en forma monomérica y sin asociar.

- La agregación micelar comienza (en las proximidades de la CCM) con la agrupación de las especies monoméricas del tensioactivo en pequeños agregados premicelares. Estos pequeños agregados crecen rápidamente de tamaño en un rango de concentraciones de tensioactivo muy estrecho hasta alcanzar una magnitud límite característica, propia de cada tensioactivo.

- La parte hidrófoba de la cadena del tensioactivo se orienta hacia el interior de la micela, mientras que el extremo hidrófilo permanece orientado hacia el agua en el exterior de la micela.

- La carga total de los iones de la micela se neutraliza parcialmente por retención en la superficie micelar de un cierto número de iones de signo opuesto al del extremo hidrófilo del tensioactivo ("iones contrarios").

- Al alcanzarse el tamaño micelar constante, las posteriores adiciones de tensioactivo conducen a un aumento en el número de las micelas de la disolución, con poco o ningún aumento de la concentración de la forma monomérica libre del tensioactivo en la disolución.

Años más tarde, McBain (13), aprovechando las experiencias sobre difracción de rayos X llevadas a cabo por Harkins en disoluciones acuosas concentradas, y uniendo a ellas los datos más

recientes de los que disponía, entró en detalles sobre la estructura micelar y propuso la idea de que la explicación de todos es todos datos experimentales exige, como mínimo, la existencia de otros dos tipos de micelas distintos del anteriormente descrito, de forma que:

- En disoluciones diluidas, por debajo del valor de la CCM, existen micelas formadas por agregados del tensioactivo con un número muy pequeño de unidades iónicas del tensioactivo y de una carga efectiva igual a la suma de las de estos iones agregados, puesto que no existe retención de iones contrarios. Este tipo de micela recibe el nombre de "micela esferoiónica de McBain".

- A partir del valor de la CCM se forma, además, otro tipo de micela, cuya presencia no es destacable hasta concentraciones del tensioactivo muy superiores a la de la concentración crítica para la formación de las micelas. La estructura de esta nueva micela responde a una ordenación de capas alternas de moléculas de agua y de capas dobles de moléculas del tensioactivo, con las cadenas parafínicas ordenadas paralelamente y los grupos hidrófilos anclados en la fase acuosa. Su tamaño es mucho mayor que el de la micela esférica y su carga eléctrica es pequeña en comparación con el número de iones agregados. Recibe el nombre de "micela laminar neutra de McBain".

A este último tipo de micela con estructura laminar hay que añadir la postulada por Harkins (14), que solamente se diferencia de ella en que su tamaño es menor y en que el número de capas de tensioactivos se reduce a una doble, por ninguna acuosa, ya que los extremos hidrófilos están en contacto directo con la disolución. El resultado es la llamada "micela disco de Harkins".

Para encontrar algo esencialmente distinto a lo ya ex puesto hay que llegar hasta el año 1.951, en el que Debye y Ana ker (15), basándose en datos de difracción de luz y en consideraci ones termodinámicas, encuentran una nueva forma micelar, cilín drica, en la que los grupos hidrófilos se encuentran revistiendo la superficie exterior del cilindro, creciendo la micela en long itud con una sección determinada por las dimensiones mo leculare s del tensioactivo.

Todas estas estructuras micelares que, expuestas de esta ma nera, pudieran parecer independientes entre sí, o propias de ca da tensioactivo en particular, son las formas sucesivas de las micelas de los tensioactivos, interconvertibles las unas en las otras al variar la concentración del tensioactivo en la disoluci ón acuosa. En efecto, al estudiar los diagramas de fase de los tensioactivos en disolución acuosa (16) se puede observar que , para concentraciones de tensioactivo superiores a la CCM, aparece n fases mesomorfas o "fases cristalinas líquidas" (17). Estas fases varían en función de la concentración del tensioactivo de forma que al aumentar ésta aparece primero una estructuración mi celar en forma de cilindros empaquetados o "fase hexagonal" y poste riormente esta estructuración pasa a estar constituida por mi celas en forma de grandes láminas formadas por dos capas de molécu las del tensioactivo empaquetadas en forma de empalizada y orienta das perpendicularmente a la lámina, con el grupo hidrófobo hacia el interior, y rodeadas de capas alternas de agua, lo que constituye la "fase laminar".

Hay que destacar que, si bien la existencia de cada una de estas fases está relacionada con la concentración del tensioactivo en la disolución acuosa, existe también una marcada influen

cia de la temperatura (18).

Las distintas estructuras que adoptan los tensioactivos en las diversas fases mesomórficas al modificarse su concentración son equivalentes a los distintos modelos de micelas dados por los autores mencionados anteriormente, como puede ser observado en la representación comparativa expresada en la Figura 1 (19).

2.2.2.2. Estructura esferoidal de las micelas.

Como se ha visto en el apartado anterior, las formas micelares diferentes de la esférica aparecen cuando la concentración del tensioactivo en la disolución acuosa es muy elevada con respecto al valor de la CCM, de forma que, en las proximidades de este valor se puede considerar que la micela adopta realmente la forma esférica o, en todo caso, la de un esferoide achatado (20), siempre que en la disolución no se encuentren presentes aditivos de tipo orgánico (que pudieran ser solubilizados en el interior de la micela) o electrólitos en concentración elevada, lo que podría obligar a la micela a adoptar otra configuración distinta (21).

La micela de tipo esferoidal, según determinadas hipótesis, presenta una estructura interna de capas concéntricas que, desde el centro de la micela hacia afuera, están ordenadas, en la forma representada en la Figura 2 (12), como sigue.

FIGURA 1

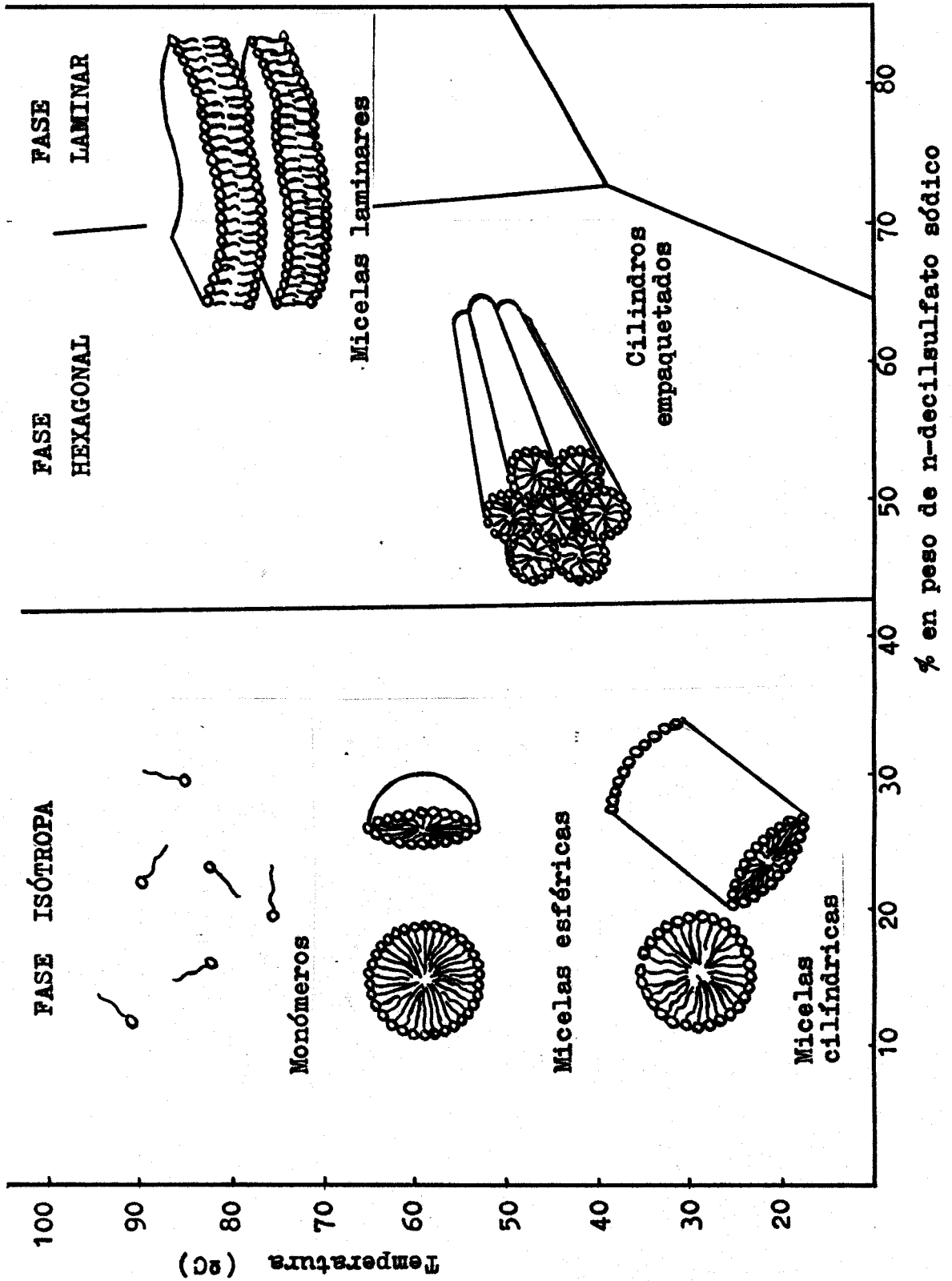
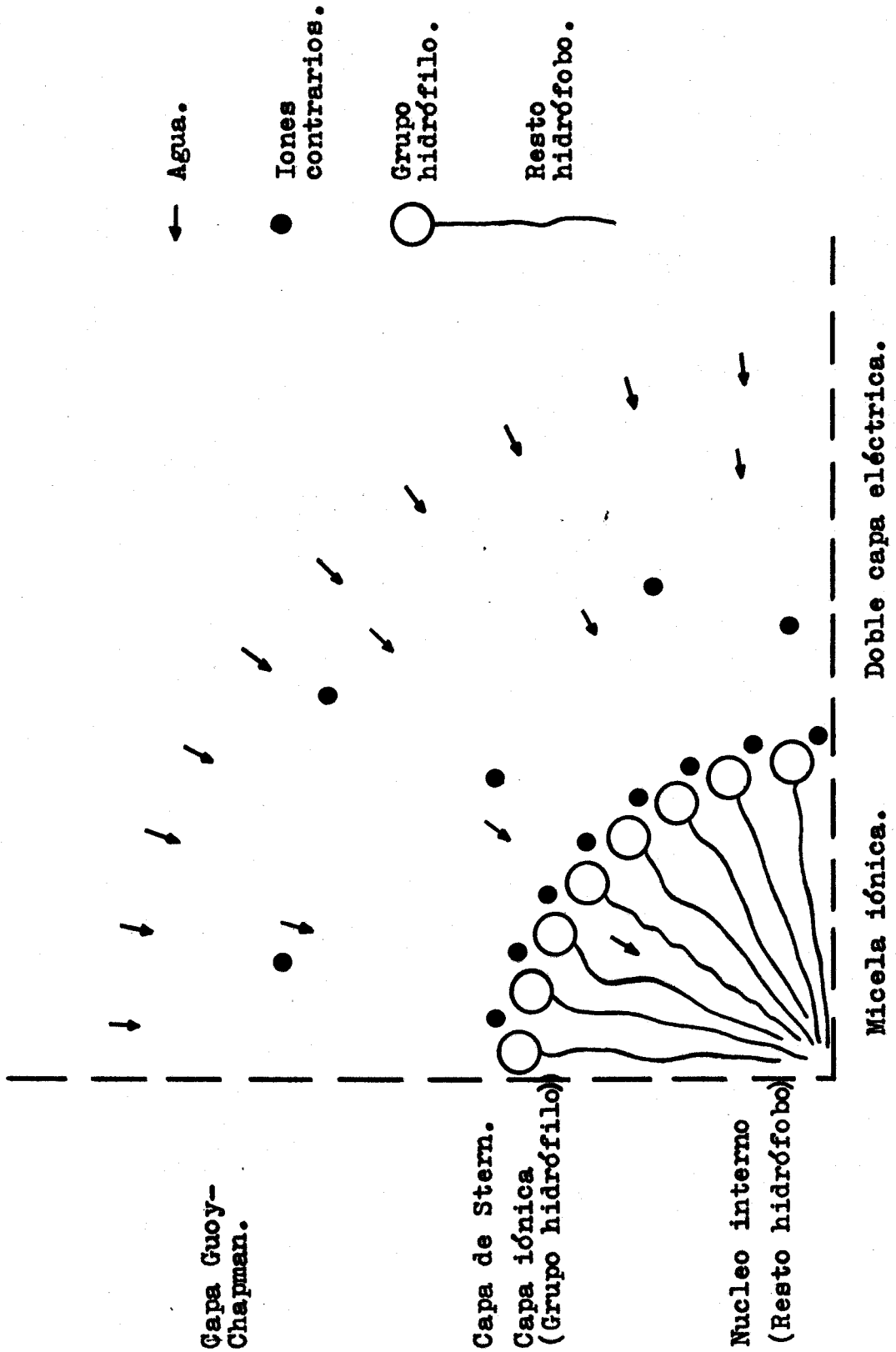


FIGURA 2



- Un núcleo interno, constituido por las cadenas parafínicas del tensioactivo, es decir, por los restos hidrófobos. Su radio es algo mayor del que le corresponde según la longitud del resto hidrófobo (22), indicando algunos autores la posible presencia de agua en el interior de la micela, si bien esta presencia es taría limitada a una profundidad que nunca excedería de la lon gitud de los primeros grupos metileno de la cadena hidrófoba a partir de su unión con el extremo hidrófilo (23) (24).

- Unida a este núcleo, y envolviéndolo, se encuentra una capa que contiene a los grupos hidrófilos de la molécula del ten sioactivo. Si el tensioactivo es de tipo iónico esta capa sopor ta una gran cantidad de carga eléctrica, neutralizada en parte por el efecto de los iones contrarios. Esta capa es la denomina da de Stern.

- Como consecuencia del exceso de carga existente en la ci tada capa de Stern, se induce hacia el interior de la disolución una capa eléctrica difusa o capa de Gouy-Chapman, en la que se encuentra otro porcentaje importante de los iones contrarios y agua.

Los principales factores que afectan a la forma, el tamaño y el número de agregación de las micelas (número más frecuente de iones anfifílicos que existen en las micelas) son: presión y temperatura (25); fuerza iónica de la disolución (26); longitud y estructura del grupo hidrófobo del tensioactivo (27), así co mo la naturaleza de su grupo polar (26); el tipo del ion contra rio del tensioactivo (28) (29); interacciones intermoleculares, interiónicas o entre moléculas e iones (26); y concentración y naturaleza de otros aditivos presentes en la disolución (30).

2.3. ENERGIAS QUE AFECTAN AL PROCESO DE MICELIZACIÓN.

Desde el punto de vista de un modelo idealizado, se puede considerar la existencia de un equilibrio dinámico entre la micela y los monómeros presentes en la disolución. Así, parte del tensioactivo está constantemente abandonando la micela para pasar a la disolución en la forma monomérica (31) y ésta, a su vez, se recombina en la micela. En el caso de los tensioactivos iónicos, el ion contrario se intercambia rápidamente entre la superficie de la micela y el seno de la disolución. De esta forma, también son posibles otros procesos dinámicos similares (6).

En el curso de los últimos años, Anianson, Wall y otros investigadores (32) (33) han desarrollado un análisis teórico muy completo del problema de la cinética de la formación de las micelas, consiguiendo una gran concordancia con los hechos experimentales (34). El supuesto fundamental de su modelo teórico es que el proceso cinético elemental que determina la dinámica del sistema es el equilibrio entre los monómeros y el agregado micelar. Este tipo de equilibrio proporciona una curva de distribución de tamaños micelares de forma que, prácticamente, no existe agregación hasta que el valor del número de agregación se encuentra muy próximo a su valor medio óptimo. La inexistencia de agregados micelares de tamaño intermedio hace improbable que en el proceso cinético de la agregación se puedan unir dos especies de tamaño intermedio para dar un agregado del tipo medio, (6).

Cuando la concentración del tensioactivo que se incorpora va aumentando, la interfase de la disolución se va saturan

do y comienzan a producirse interacciones hidrófobas gracias a las cuales aparecen agregados premicelares.

Estos agregados estructuran agua en las inmediaciones de sus radicales hidrófobos y orientan moléculas de agua alrededor de sus grupos polares.

Para una cierta concentración de tensioactivo la concentración de agregados premicelares disminuye y el tamaño de los existentes aumenta. Este proceso se hace más significativo al ir aumentando la concentración.

Llega un momento en que la concentración es suficiente para saturar la interfase y el agua existente no es suficiente para mantener o estabilizar las interacciones hidrófobas de los agregados premicelares; en este caso el mínimo de energía libre sólo se consigue evitando las interacciones entre el agua y las cadenas hidrófobas y evolucionando el sistema hacia la formación de micelas.

Los principales factores físicos que controlan la micelización son las variaciones de la energía libre debidas a la eliminación de las interacciones del agua con las cadenas hidrófobas y aparición de agua estructurada alrededor de los grupos polares de los tensioactivos que están orientados hacia el exterior de las micelas.

El primer intento de descripción teórica de la formación de las micelas, en términos de interacciones moleculares, fue realizado por Debye (35) bajo la consideración de que esta formación se produce a través de un equilibrio competitivo entre las contribuciones de las energías de interacción hidrofóbica

y electrostática. Pero, a pesar de que identificó correctamente las interacciones principales, las expresiones que dedujo para la variación de la energía libre de formación de los agregados fueron incorrectas cualitativamente (36).

Los intentos más recientes para describir la agregación micelar en forma cuantitativa, hacen uso de ecuaciones empíricas para el cálculo de la energía hidrofóbica (37). Por otra parte, se admite que en la formación de la micela existe un contacto no despreciable entre los grupos apolares en la superficie micelar y el agua, lo que produce una contribución positiva a la energía libre de formación micelar. La parte más problemática de la evaluación de la energía libre total es la contribución de los grupos polares. Tanford (37) utiliza expresiones empíricas que incluyen datos de presión superficial, mientras que otros autores utilizan valores obtenidos a partir de las teorías de Debye-Hückel o de Gouy-Chapman (38).

En resumen, las energías que se ponen en juego en el proceso de micelización de los tensioactivos iónicos, son de tres tipos perfectamente caracterizados:

- Interacción hidrofóbica.
- Interacción electrostática (hidrofílica).
- Enlace micela-ion contrario.

2.3.1. INTERACCIÓN HIDROFÓBICA (39)

Se admite que cierto número de cadenas lipófilas en medio acuoso se ponen en contacto mutuo directo, contacto que viene estabilizado por una ordenación de moléculas de agua alrededor de dichas cadenas, aunque el número de moléculas de agua que se estructuran alrededor de cada grupo sea muy inferior al exigido por el mismo número de cadenas sin agrupar. Dicho enlace no está localizado entre dos átomos o entre dos grupos funcionales, sino que en el mismo intervienen muchos átomos, tanto de las cadenas de hidrocarburo como de las moléculas de agua.

El fundamento termodinámico de la interacción hidrofóbica está en el aumento de entropía producido por el paso de moléculas de agua presentes en las estructuras altamente organizadas por cada una de las cadenas lipófilas sin agrupar a las estructuras menos organizadas del agua pura.

2.3.2. INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA (40)

Las micelas cargadas dan lugar a un fuerte campo eléctrico local en la disolución, lo que influye sobre la distribución y movimiento de otras entidades iónicas, reduciendo su movilidad translacional. Estas interacciones influyen en los procesos de formación de micelas y en la forma de éstas.

La influencia de las interacciones iónicas sobre la forma del agregado puede ser estudiada por dos mecanismos diferentes. En primer lugar, la energía electrostática libre es diferente para una esfera que para una barra a densidad de carga superficial constante. Esta diferencia varía con el tensioactivo y la concentración de sal. En segundo lugar, un cambio en la forma

del agregado también implica cambio en el área por grupo iónico.

2.3.3. ENLACE MICELA-ION CONTRARIO (41) (42)

A la agrupación de los iones tensioactivos, motivada, preferentemente, por la existencia de enlaces hidrófobos entre las cadenas lipófilas lineales de los mismos, se oponen las repulsiones electrostáticas del grupo polar terminal, que, sin embargo, están niveladas por la situación, próxima a la superficie de la micela, de iones contrarios. Se opina que, comúnmente, el 60-70 % de los iones contrarios están afectados por las micelas, es decir, hay una función continua de distribución radial correspondiente a una alta concentración de iones contrarios que rodea a la micela y que decae continuamente con la distancia a la misma. El grado de enlace del ion contrario depende de factores tales como la concentración de tensioactivo, temperatura, longitud de cadena alquílica y presencia de aditivos. Parece haberse logrado, por métodos espectrofotométricos, una localización de los iones contrarios entre los grupos polares terminales del tensioactivo.

2.4. CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS: FACTORES DE LOS QUE DEPENDE.

Mukerjee y Mysels (43) publicaron en 1.971 una recopilación exhaustiva de los valores de la CCM de los distintos tensioactivos en disolución acuosa. En dicha recopilación se puede observar la dependencia de los valores de la CCM con una serie de factores, clasificados en cinco grupos:

- Estructura química del tensioactivo.
- Parámetros intensivos: temperatura y presión.
- Presencia de aditivos orgánicos en la disolución.
- Presencia de electrólitos en la disolución.
- Presencia de otros tensioactivos en la disolución.

Los efectos que producen estos factores de manera individual pueden adicionarse o anularse entre sí cuando lo hacen de forma conjunta.

2.4.1. ESTRUCTURA DEL TENSIOACTIVO.

Debido a la propia estructura de los tensioactivos, dividida en tres partes claramente diferenciadas (en el caso de que éstos sean del tipo iónico). Así pues, de acuerdo con esta división estructural, se podrá estudiar mejor la influencia que, sobre los valores de la CCM, ejercen los efectos estructurales, si se diferencian los efectos producidos por cada uno de estos grupos estructurales: grupo hidrófobo, grupo hidrófilo e ion contrario.

2.4.1.1. El grupo hidrófobo.

Para los tensioactivos de cadena alquílica, en igualdad del grupo funcional hidrófilo, existe una dependencia de los valores de la CCM con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica, n_c , que se expresa (hasta un número de átomos de carbono igual a dieciséis) de la forma:

$$CCM = a' \cdot \exp(-b' \cdot n_c) \quad /1/$$

donde "a'" y "b'" son constantes. El valor de "b'" es de, aproximadamente, 0,5 para los tensioactivos no iónicos y anfólicos y 0,3 para los iónicos (44). Esta relación entre los valores de la CCM ha sido encontrada experimentalmente en glicoles(45), alquilbetaínas (46), alquilsulfatos (47), alquilcarboxilatos (48) y haluros de alquiltrimetilamonio (49). En general, puede decirse que la CCM desciende una décima parte de su valor primitivo por cada dos grupos metileno que se agreguen en la cadena alquílica principal, en los tensioactivos no iónicos, y un cuarto, en el caso de los tensioactivos iónicos.

Ahora bien, si la cadena hidrófoba lineal presenta un número de átomos de carbono superior a dieciocho, no es posible apreciar cambios significativos de la CCM al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alquílica (50).

Cuando la cadena alquílica se encuentra ramificada, sus átomos de carbono presentan la mitad del efecto que les correspondería si la cadena fuese lineal (51). Los grupos fenilo en la cadena hidrófoba presentan el mismo efecto que si de 3,5 grupos metileno se tratara (52). La presencia de dobles enlaces en la cadena hidrófoba hace que el valor de la CCM aumente

en un factor de tres o cuatro por cada doble enlace presente , con respecto al de la cadena saturada (53). Si existe un grupo polar en la cadena hidrófoba (-OH, -OM, etc.), los átomos de carbono que figuran entre el citado grupo y el extremo hidrófilo del tensioactivo tienen la mitad del valor del que les correspondería si la cadena fuese lineal, con lo que la presencia de estos grupos se traduce en un aumento de la CCM. Y si, además, los grupos polares están situados sobre el átomo de carbono que soporta al extremo hidrófilo del tensioactivo, se produce la anulación de la incidencia de este átomo de carbono, al menos en cuanto a su efecto sobre la CCM se refiere.

2.4.1.2. El grupo hidrófilo.

De todos los diferentes tipos de tensioactivos, en igualdad de grupo hidrófobo en su estructura, los que presentan los mayores valores de CCM son los iónicos. Los no iónicos suelen presentar valores unas cien veces más pequeños que los correspondientes iónicos, mientras que los anfólicos los tienen intermedios entre los otros dos (52).

En el caso de los tensioactivos del tipo iónico , se ha comprobado que la CCM es mínima cuando el grupo hidrófilo de cabeza se encuentra situado sobre el carbono alfa, es decir, el terminal, de la cadena hidrófoba, y que, si se desplaza desde el extremo de la cadena hidrófoba hacia su centro, aumenta el valor de la misma (52). Es decir, el grupo hidrófobo se comporta como si se estuviese ramificando en el carbono alfa, la posición del grupo polar, teniendo el grupo más pequeño de la cadena el mismo efecto sobre la que si de un sustituyente se tratara.

En estos tensioactivos de tipo iónico, no existen grandes diferencias entre los valores de la CCM que pudieran ser debidas a los diferentes grupos hidrófilos, sino que son del mismo orden de magnitud. A pesar de todo, se puede intentar una clasificación y así, para igualdad en la cadena hidrófoba, el orden de menor a mayor, de los valores de la CCM es: sales amónicas, carboxilatos, sulfonatos y sulfatos (54).

Por otra parte, la CCM aumenta al aumentar el número de los grupos hidrófilos presentes en la estructura del tensioactivo. Esto es debido a que, al aumentar el número de grupos hidrófilos por unidad de cadena hidrófoba, se produce un desplazamiento del equilibrio de las tendencias hidrofóbica - hidrofílica del tensioactivo hacia esta última, que es opuesta a la micelización.

Cuando el grupo hidrófilo aumenta de tamaño, por sustitución de alguno de sus hidrógenos por grupos alquílicos de pequeño tamaño, se puede producir un pequeño aumento de la CCM; en cambio, si estos grupos alquílicos son grandes, el valor de la CCM disminuye (55).

2.4.1.3. El ion contrario.

En el caso de los tensioactivos del tipo iónico, el factor que afecta más indirectamente, en cuanto a la influencia del ion contrario se refiere, es la carga de este ion. Así, los dodecilsulfatos con cationes monovalentes como iones contrarios presentan valores de CCM, aproximadamente, cuatro veces superiores a los de los correspondientes dodecilsulfatos de ion contrario divalente (56).

El tamaño de ion contrario influye de dos formas diferentes, dependiendo de su naturaleza. Así, Mukerjee y colaboradores (57) encuentran que, en el caso de los alquilsulfatos alcalinos, se produce una leve disminución de la CCM al aumentar el tamaño del catión alcalino; mientras que, en el caso de los alquilsulfatos de tetraalquilamonio, esta disminución es muy considerable. La explicación reside en la diferencia de los tamaños de los iones hidratados correspondientes a cada uno de los iones contrarios monovalentes. Atendiendo a los iones contrarios, en igualdad de la cadena del tensioactivo, el orden de los valores de la CCM de mayor a menor, es: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, Ca^{++} y Mg^{++} (58).

En el caso de los tensioactivos catiónicos, el efecto del tamaño del ion contrario es más pronunciado. Así, el orden, de mayor a menor, de estos valores es: F^- , Cl^- , Br^- y I^- (59) (60).

2.4.2. PARÁMETROS INTENSIVOS.

2.4.2.1. La temperatura.

El efecto de la temperatura sobre los valores de la CCM es poco acentuado (61). La temperatura puede modificar los valores de la CCM de los tensioactivos de dos formas diferentes, según sea su valor. En efecto, si se parte de temperaturas bajas y ésta se aumenta paulatinamente, se observa, en primer lugar, que la CCM disminuye, y que, después de pasar por un valor mínimo, aumenta de forma continuada. Este comportamiento de la CCM frente a la temperatura se ha observado tanto en los tensioactivos de tipo iónico (que tienen el mínimo en las proximidades de los 25°C) (62), como en los no iónicos (cuyo míni

mo está en las cercanías de 50°C (63) y anfólicos (con el mínimo por encima de los 60°C (64)). No obstante, hay que hacer constar que esta influencia de la temperatura sobre los valores de la CCM se reduce o deja de ser significativa cuando el ion contrario de los tensioactivos cambia de monovalente a divalente (56).

Hay que señalar que existe una temperatura en la cual la solubilidad se iguala a la CCM, que es el denominado punto de Kraff, por debajo del cual la concentración no puede ser superrior a la CCM.

2.4.2.2. La presión.

El efecto que ejerce la variación de la presión sobre los valores de la CCM es el opuesto al que ejerce la temperatura, de esta forma, al aumentar la presión, en un principio aumentan los valores y, después de pasar por un valor máximo, posteriormente descienden(65).

2.4.3. PRESENCIA DE ADITIVOS ORGÁNICOS EN LA DISOLUCIÓN.

Los compuestos orgánicos se pueden clasificar en dos grupos, atendiendo al motivo por el cual afectan a los valores de la CCM: los que lo hacen por incorporarse al interior de las micelas y los que lo hacen por modificar las interacciones micela-agua o monómero-agua.

En el primer caso, la presencia del aditivo orgánico disminuye los valores de la CCM debido a que, al adsorberse en la parte externa de las micelas, hace disminuir el trabajo requerido en la micelización, puesto que hace disminuir la

repulsión entre los grupos hidrófilos del tensioactivo (52). Este grupo de aditivos está formado, en su mayor parte, por compuestos polares tales como alcoholes y aminas.

Así mismo, la influencia puede ser distinta dependiendo de que la cadena sea lineal o ramificada (44) (66).

El segundo tipo de aditivos hace disminuir los valores de la CCM de los tensioactivos por afectar a las interacciones del disolvente con los monómeros del tensioactivo o con las micelas, ya que actúan sobre la solubilidad del tensioactivo, sobre la estructura del agua y sobre la constante dieléctrica de la misma.

Los aditivos que afectan a la estructura del agua hacen que se produzca una modificación del valor de la CCM por alterar la interacción hidrofóbica (67) (68). Los que actúan sobre la solubilidad del tensioactivo hacen que el equilibrio micela-monómeros se desplace en uno u otro sentido ya que afectan a la concentración de los monómeros en el agua, siendo el desplazamiento del equilibrio el factor que actúa sobre el valor de la CCM (67). Por último, en el caso de los tensioactivos de tipo iónico, si los aditivos modifican la constante dieléctrica del agua, modifican también las interacciones entre los grupos iónicos en la micela y, por tanto, a la micelización (69).

2.4.4. PRESENCIA DE ELECTRÓLITOS EN LA DISOLUCIÓN.

La presencia de electrólitos en las disoluciones acuosas de los tensioactivos provoca un descenso de los valores de la CCM, siendo este descenso muy pronunciado en el caso de que el tensioactivo sea del tipo iónico (11). Este descenso parece ser debido a la disminución del espesor de la atmósfera iónica que rodea a los grupos iónicos extremos del tensioactivo provocada por la presencia del electrólito, con el consiguiente descenso de la repulsión eléctrica entre ellos cuando se encuentran en la micela (70)

Corrin y Harkins (70) han realizado experiencias tendentes a la determinación del efecto que, sobre los valores de la CCM, produce la adición de sales alcalinas, diferenciadas en la carga del anión, y de cloruros metálicos, de diferente carga catiónica. En el primer caso, el tensioactivo utilizado es del tipo aniónico y, en el segundo, catiónico. Estos autores llegan a la conclusión que la CCM desciende en todos los casos en los que se produce adición de electrólito a la disolución del tensioactivo. La magnitud de este descenso, a igualdad de concentración de sal añadida, depende de la naturaleza del ion del electrólito que presenta carga opuesta a la de la parte activa del tensioactivo y, por tanto, idéntica a la de su ion contrario y es independiente de la naturaleza del ion del electrólito que tiene carga del mismo signo que la de la parte activa del tensioactivo.

Goddard y colaboradores (71) y Lange (72), estudiando el efecto de las sales sobre los valores de la CCM, han encontrado que el descenso que se produce en aquélla, motivado por la presencia de las sales, es tanto mayor cuanto mayor sea el

tamaño del ion salino que presenta el mismo signo que el ion contrario del tensioactivo.

Por último, hay que señalar que el descenso producido, en los valores de la CCM, es tanto mayor cuanto mayor sea la concentración a la que se encuentren presentes las sales en la disolución acuosa del tensioactivo (73) (74), independientemente de los efectos producidos por el tamaño y carga de los iones de estas sales.

2.4.5. PRESENCIA DE OTROS TENSIOACTIVOS EN LA DISOLUCIÓN.

Por norma general, la adición de un tensioactivo a una disolución que contiene otro tensioactivo similar a él, hace que la CCM del primer tensioactivo disuelto aumente o disminuya, según sea la del segundo, hasta quedar comprendida entre las de los dos tensioactivos por separado, dependiendo de la naturaleza respectiva de cada uno de los dos tensioactivos. En estos casos, el tensioactivo adicionado, se incorpora a la estructura de las micelas del tensioactivo primitivo, originando micelas de tipo mixto (44).

Las características de las micelas mixtas (tamaño, forma, etc.) depende de la naturaleza de los dos tensioactivos que las forman, de sus concentraciones respectivas y de la presencia o no en la disolución de otros aditivos no tensioactivos (75). En algunos casos, pueden llegar a coexistir las micelas mixtas con las formadas por uno sólo de los tensioactivos .

2.5. CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO.

El n-dodecilsulfato sódico es, con seguridad, uno de los tensioactivos más utilizados, al menos en lo que se refiere al campo del estudio de la CCM y de los factores que influyen sobre los valores de ésta última. Ello es debido a que es un producto que se puede sintetizar fácilmente con un elevado grado de pureza, lo cual posibilita su empleo en estos estudios.

La bibliografía existente sobre datos de la CCM del n-dodecilsulfato sódico, en las más diversas condiciones, es sumamente amplia (43). En el caso de tratarse de disoluciones acuosas y para una temperatura de 20°C, los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico están comprendidos entre 6 y 9 milimoles/litro, dependiendo, como se discutirá más adelante, del método seguido en la determinación de los valores de la CCM (62) (71).

La CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa varía con los cambios de la temperatura en la forma típica, en forma de comba, de los tensioactivos del tipo aniónico, presentando el valor mínimo en las proximidades de los 25°C (62).

Asimismo, existen numerosos trabajos publicados en los que se estudian las variaciones de la CCM del n-dodecilsulfato sódico, en disolución acuosa, producidas por la presencia en la disolución de aditivos de tipo orgánico (66) (71) (92) (109) e inorgánicos (11) (70) (71) (72).

2.6. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

Son muchas las propiedades físico-químicas de las disoluciones acuosas de los tensioactivos que experimentan un cambio brusco al producirse el fenómeno de la micelización. De esta forma cabe esperar que el valor de la CCM pueda ser determinado siguiendo la variación de alguna de estas propiedades al modificarse la concentración del tensioactivo.

En la bibliografía existente se encuentra una amplia recopilación de los distintos métodos usados en la evaluación de las propiedades físico-químicas y, en consecuencia, en la determinación de la CCM. Entre otros, merecen ser citados los siguientes:

- Medida de la viscosidad de la disolución (76).
- Medida de la densidad de la disolución (77).
- Medida de la conductividad electrolítica, tanto específica como equivalente, de la disolución (78).
- Medida de las tensiones superficial e interfacial de las disoluciones (79).
- Medida del coeficiente de sedimentación micelar (76).
- Medida de la difracción de la luz (80).
- Medida del pH (81).
- Medida de la absorbancia de ciertos colorantes (70).
- Medida del coeficiente de difusión micelar (82).

A continuación se realiza un estudio detallado de los utilizados en la presente memoria.

2.6.1. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA DE LA DISOLUCIÓN.

Al introducir en una disolución iónica dos electrodos, entre los que se establece una diferencia de potencial, se produce un movimiento de los iones presentes en la disolución.

La densidad de corriente a través de la disolución está relacionada con el campo eléctrico aplicado a través de una expresión del tipo:

$$\bar{j} = \bar{x} \cdot \bar{H} \quad /2/$$

donde \bar{j} es la densidad de corriente, \bar{H} es el campo eléctrico aplicado y \bar{x} es la conductividad del medio.

Los términos más utilizados para expresar la conductividad son:

- Conductividad específica, que resulta ser igual a la conductividad medida entre dos electrodos planos de un centímetro cuadrado de superficie y situados a una distancia, el uno del otro, de un centímetro.
- Conductividad equivalente, igual a la conductividad específica dividida por la concentración expresada en equivalentes gramo por unidad de volumen. Se define también la conductividad equivalente límite, o límite al que tiende la conductividad equivalente para dilución infinita.

La temperatura ejerce una acción positiva sobre la conductividad, de manera que al aumentar aquélla aumenta ésta.

Para los electrólitos débiles hay que tener en cuenta que, a concentraciones bajas, el coeficiente de disociación puede

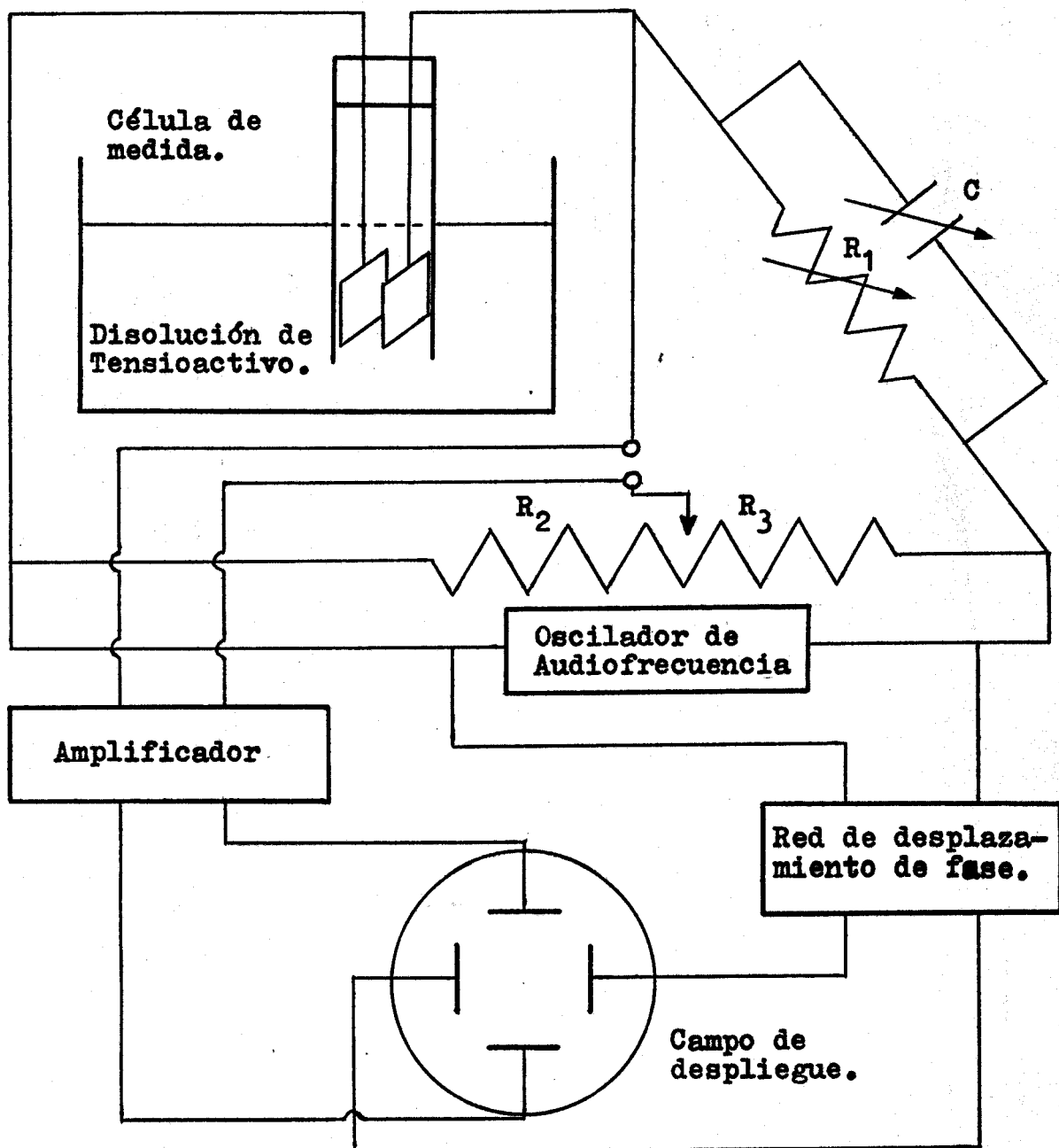
ser considerado igual a la unidad, mientras que, si aumenta la concentración, el coeficiente de disociación comienza a decrecer progresivamente. El límite de concentración hasta el cual se considera el coeficiente de disociación igual a la unidad es del orden de 10^{-2} moles/litro.

Así pues, la conductividad específica depende de la naturaleza y de la concentración de la sal presente, de las características del disolvente y de la temperatura.

De los métodos de medida de la conductividad específica el más adecuado y, por lo tanto, el más utilizado es el del Puente de Wheastone, del que se presenta un esquema en la Figura 3.

La corriente que se utiliza es corriente alterna, ya que así se evitan efectos de electrólisis. Ahora bien, esto trae consigo el que la célula de medida se comporte como un condensador situado en paralelo con una resistencia, produciendo un desequilibrio entre los brazos de las resistencias debido a la capacidad de la célula. Para evitar este inconveniente es por lo que se intercala un condensador variable (C) que compense la capacidad de la célula en el brazo del puente contiguo al de la célula.

FIGURA 3



La célula electrolítica está constituida por una disolución del electrólito, termostatada previamente, y dos electrodos de platino recubierto por un depósito del mismo material dividido muy finamente (negro de platino), al objeto de evitar posibles efectos de polarización.

La corriente eléctrica se suministra al puente mediante un oscilador, que por utilizar frecuencias del intervalo del audible, se denomina "de audiofrecuencia".

El puente consta de dos resistencias fijas, R_2 y R_3 , dependientes entre sí y una resistencia variable, R_1 . El resto son elementos de detección del paso de la corriente eléctrica, para lo que se puede utilizar desde un simple auricular, que detecta el paso de la corriente por la producción de sonido, hasta los sistemas más sofisticados y precisos.

Antes de medir las conductividades específicas, debe de conocerse la constante de la célula o relación entre la superficie de los electrodos y la distancia existente entre ellos. Para ello se utilizan disoluciones patrones de conductividad específica previamente conocida mediante la utilización de una célula de geometría ya determinada.

Asímismo, es necesario tener en cuenta que la conductividad específica del electrólito corresponde al valor medido sobre la disolución menos el de la conductividad propia del disolvente con el que se preparen las disoluciones del electrólito.

2.6.1.1. Determinaciones conductimétricas de la CCM.

Los tensioactivos no se comportan, en disolución acuosa

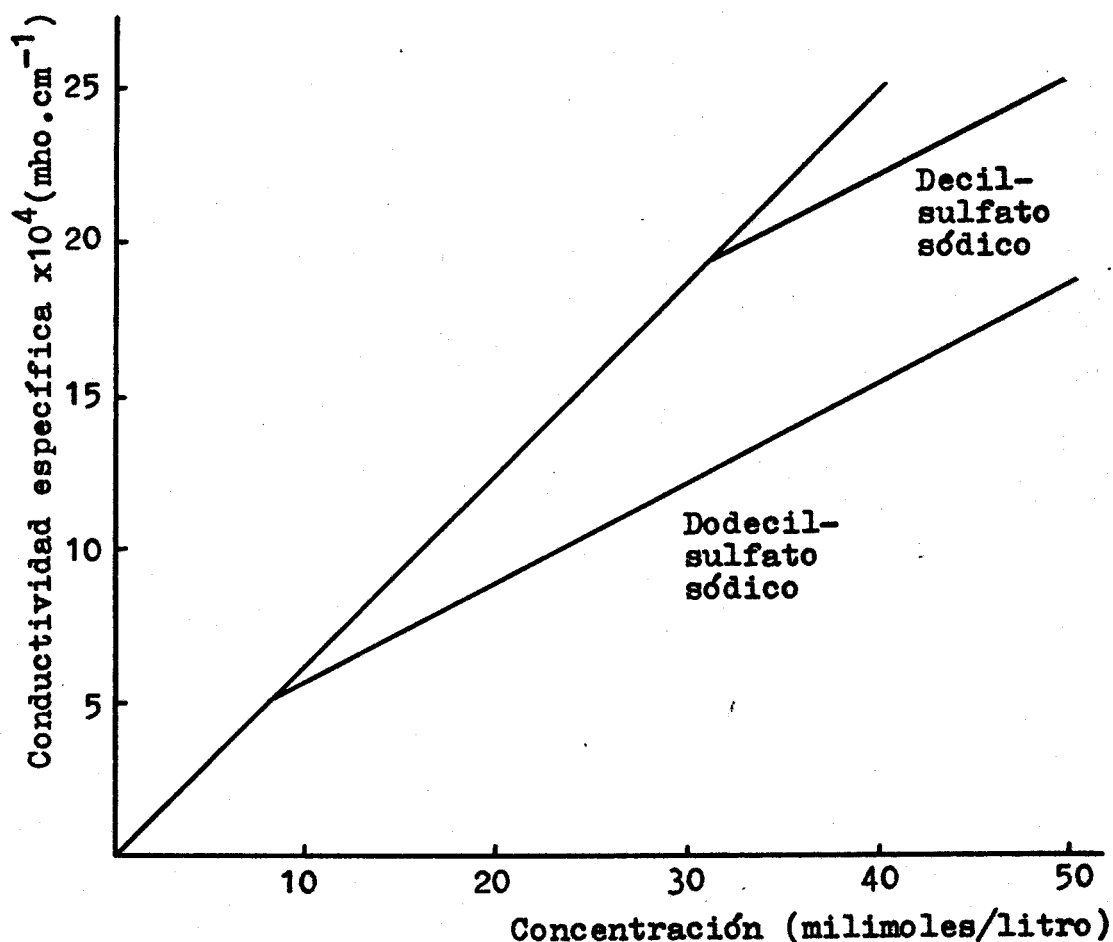
como los electrólitos llamados "normales", sean éstos fuertes o débiles, sino que, si bien para valores pequeños de su concentración su comportamiento se asemeja al de los electrólitos fuertes. Al aumentar su concentración modifican su comportamiento inicial debido a la formación de los agregados micelares por parte del tensioactivo.

De esta forma, la medida de la conductividad específica de las disoluciones de los tensioactivos, puede ser utilizada para la determinación de la CCM, sin más que representar los valores de conductividad específica obtenidos en función de la concentración de los tensioactivos y determinar el valor de la concentración en el que se produce el cambio brusco de los valores de la conductividad específica, como puede verse en la representación de la Figura 4 (83).

2.6.2. MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION.

Las moléculas de un líquido puro se comportan de una forma diferente dependiendo de su ubicación, ya sea en la interfaz del líquido con el aire o en el seno del propio líquido. Así, hay moléculas que se encuentran rodeadas por todas partes, de forma simétrica, por moléculas semejantes a ellas mismas, con lo que las fuerzas que ejercen entre sí se compensan, y su resultado final es nula. En cambio, hay otras, situadas en la interfaz líquido-aire, que debido a que las moléculas del líquido que se encuentran en la fase gaseosa están más separadas que las que se encuentran en el líquido y, por tanto, ejercen una

FIGURA 4



interacción menor sobre ellas, se encuentran descompensadas. En este caso, la resultante total ya no es nula sino que es una fuerza que tiende a introducir a las moléculas situadas en la interfase en el interior del líquido.

De esta forma, como consecuencia de esta tendencia a introducir a las moléculas situadas en la interfase líquido-aire en el interior del líquido, este último intenta hacer mínima la interfase o superficie de contacto con el aire, es decir, que tiende a adoptar un estado de mínima energía.

Experimentalmente se puede comprobar que el trabajo necesario para aumentar la superficie de contacto de un sistema líquido-gas es proporcional al aumento del área superficial, es decir:

$$dW_s = \sigma \cdot dA \quad /3/$$

donde dW_s es el trabajo realizado para aumentar la superficie de contacto en una cantidad dA y σ es una constante de proporcionalidad positiva, conocida con el nombre de "tensión superficial".

La tensión superficial puede ser considerada como el cociente del trabajo realizado para aumentar el área de una superficie y el aumento del área producido, o bien, se la considera como el cociente entre una fuerza y una longitud (lo que deriva de la forma experimental de obtención de los valores de la tensión superficial). Es una magnitud intensiva e independiente del área. Depende de la temperatura y de la composición química del líquido y del gas con el que éste está en contacto, Eötvös (84) y Van der Waals (85), entre otros, han estudiado la influencia de la temperatura en determinados sistemas.

Por la propia definición de tensión superficial, todos los factores que tiendan a aumentar la agitación de las moléculas de un líquido y, en consecuencia, a escapar a la fase gaseosa en contacto con él, harán disminuir la tensión superficial. Uno de estos factores, es la temperatura, por lo que al aumentar ésta se produce un descenso de la tensión superficial (86).

De hecho, la variación de la tensión superficial con la temperatura es casi lineal. Sin embargo, esta variación no ha sido posible determinarla a partir de consideraciones termodi

námicas, por lo que se hace necesario recurrir a ecuaciones de tipo empírico.

2.6.2.1. Dependencia de la tensión superficial con la composición química.

La tensión superficial de un líquido puro se modifica al disolver en él un producto cualquiera. Es decir, que la disolución resultante de la adición de un producto a un determinado líquido puro tiene una tensión superficial diferente de la del líquido original.

Este hecho es consecuencia de las modificaciones que introduce en la interfase de la disolución la presencia del soluto.

Ahora bien, los cambios introducidos en la interfase por la presencia del soluto dependen de la naturaleza del propio soluto y de su concentración, como se puede deducir de la ecuación de Gibbs (87) para la adsorción en las interfaces. En esta ecuación aparece el término de "concentración superficial de exceso", igual al número de moles del componente que se estudie por unidad de área superficial, y que mide su exceso o defecto en la interfase con respecto a la disolución.

La "concentración superficial de exceso" puede ser positiva o negativa, dependiendo de que el componente que se esté estudiando se acumule o no en la interfase, lo que está solamente determinado por la naturaleza del componente. Así, hay ciertos componentes que tienden a adsorberse en la interfase, los llamados tensioactivos, acumulándose en ella y provocando un descenso significativo de la tensión superficial; en cambio, otros, tienden a desorberse, los llamados inactivos, con lo

que se eliminan de la interfaz, y no modifican o incrementan ligeramente la tensión superficial (88).

La tensión superficial de una disolución de un tensioactivo en agua comienza a descender al aumentar la concentración, y a partir del momento en que la superficie se ha saturado la tensión superficial permanece constante con un valor inferior al del agua.

De esta forma, la medida de la tensión superficial de las disoluciones de los tensioactivos en agua permite conocer el valor de la CCM, si se admite que sólo se forman micelas cuando la interfaz está saturada de tensioactivo.

Si se estudia el valor de la tensión superficial frente a la concentración de tensioactivo en agua, en representación semilogarítmica, en la mayoría de los casos se obtienen dos rectas que se cruzan, determinándose en el punto de cruce el valor de la CCM, (89).

2.6.2.2. Procedimiento de medida de la tensión superficial.

Los métodos por los que se puede determinar el valor de la tensión superficial de una disolución acuosa de un tensioactivo, se pueden clasificar en dos grupos (90) según que la superficie de la disolución permanezca invariable a lo largo del tiempo que dura la medida o que dicha superficie se forme o renueve de manera continua. Dentro del primer grupo están los siguientes: el del peso de la gota, el de la presión de burbuja, ascenso capilar y el de la gota suspendida. Como métodos representativos del segundo grupo se pueden citar: el de la gota "sésil" y el de Du Nouy-Wilhelmy.

Ahora bien, la aplicabilidad de estos métodos con respecto a su exactitud y facilidad de medida depende del hecho de que la tensión superficial a determinar sea la de un líquido puro o la de una disolución (91). Así, para medidas sobre líquidos puros están recomendados en orden decreciente, los métodos: ascenso capilar, peso de gota, Du Nouy-Wilhelmy, presión de burbuja y gota suspendida. De la misma forma, para las disoluciones, la recomendación en orden decreciente es: Du Nouy-Wilhelmy, peso de gota y gota "sésil".

Todos estos métodos presentan ciertas dificultades, pero de todas ellas la más común es la consecución de la limpieza tan escrupulosa del material que necesitan las medidas, ya que la contaminación superficial es muy fácil y ello produce errores muy significativos.

En el presente trabajo, se van a medir tensiones superficiales de disoluciones acuosas, por lo que, "a priori", de todos los métodos posibles para la determinación de la tensión superficial, el más adecuado parece ser el de Du Nouy-Wilhelmy.

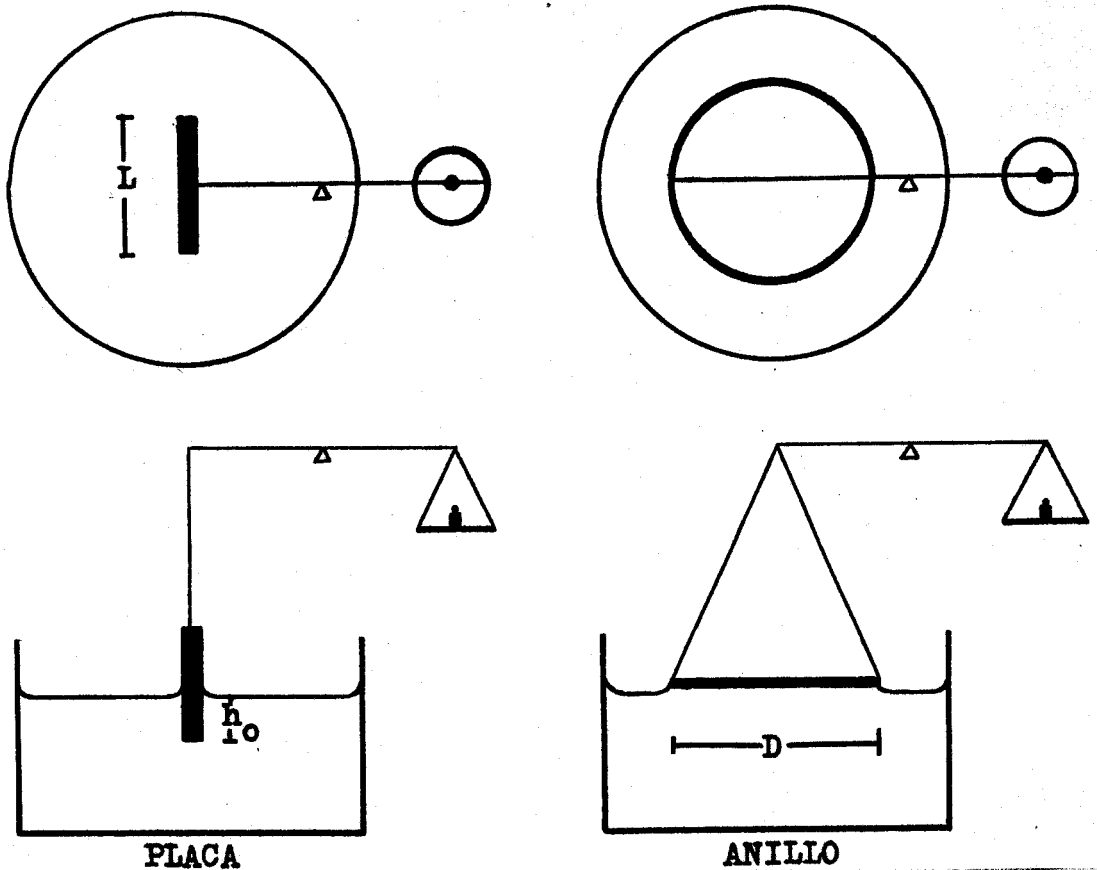
2.6.2.3. El método de Du Nouy-Wilhelmy.

Este método se basa en la medida de la fuerza que es necesario realizar para separar un anillo (Du Nouy) o una placa (Wilhelmy) de la interfaz de un líquido con la que estén en contacto, mediante el uso de una balanza. Un esquema simplificado del proceso se expresa en la Figura 5. En él se observan, tanto el anillo como la placa, en contacto con la superficie del líquido al que se le determina la tensión superficial y como éstos se acoplan a la balanza de medición de la fuerza realizada para su separación de la superficie.

Por norma general, tanto el anillo como la placa son de platino, por lo que el ángulo de contacto entre su superficie y el líquido puede considerarse próximo a cero, con lo que su coseno vale la unidad, eliminándose de esta forma el inconveniente de la indeterminación del ángulo.

Si L es el perímetro de la placa y D , el diámetro del anillo, las fuerzas realizadas para intentar separar la placa, F_p , y el anillo F_a , serán, respectivamente, según la ecuación de Laplace:

FIGURA 5
=====



$$F_p = \sigma \cdot L \cdot \cos \theta = \sigma \cdot L \quad /4/$$

$$F_a = \sigma \cdot \pi \cdot D \cdot \cos \theta = \sigma \cdot \pi \cdot D \quad /5/$$

Estas fuerzas, medidas con la ayuda de la balanza, han de ser corregidas, puesto que hay que tener en cuenta los pesos propios de la placa, P_p , y del anillo P_a , y el empuje de Arquímedes correspondiente a la parte sumergida de la placa, E_p . De esta forma, se tiene:

$$F_p = (P_p - E_p) + \sigma \cdot L \quad /6/$$

$$F_a = P_a + \sigma \cdot \pi \cdot D \quad /7/$$

con lo que, en definitiva, queda:

$$\sigma = F_p / L - (P_p - E_p) = F_p / cte_p - cte'_p \quad /8/$$

$$\sigma = F_a / \pi D - P_a / \pi D = F_a / cte_a - cte'_a \quad /9/$$

En cada caso la tensión superficial está relacionada directamente con la fuerza medida en la balanza a través de unas constantes que dependen solamente del anillo o la placa, lo que indica que, mediante la oportuna corrección, la balanza puede dar medidas directas de la tensión superficial.

El método Du Nouy-Wilhelmy es, posiblemente, el más exacto y preciso de los citados al principio, puesto que las medidas de las fuerzas con la balanza permiten precisiones de hasta el 0,1 % o más. Por otra parte, el sistema es fácilmente termostatable y su limpieza muy sencilla. Además, según Harkins,

es un método útil para la medida de la tensión superficial tanto de los líquidos puros como de las disoluciones. Estas consideraciones hacen que este método sea de los más usados y mejores entre todos los métodos de medida de la tensión superficial (91).

2.6.3.MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS.

Este método, desarrollado por Corrin y Harkins (92) (93), se basa, en líneas generales, en la variación que sufre el espectro característico de un determinado producto, normalmente coloreado, por la presencia de un tensioactivo.

Con posterioridad Hartley (94) estableció que la solubilidad de las sustancias orgánicas insolubles en agua puede hacerse perceptible cuando en la disolución acuosa existen micelas de tensioactivos, es decir, en disoluciones de tensioactivos de concentración superior al valor de su CCM. De esta forma, utilizando sustancias orgánicas coloreadas pudo determinar el aumento de la cantidad de materia orgánica solubilizada (incorporada en el interior de la micela) con el uso de método colorimétrico, sentando así las bases del " método de solubilización de colorantes" para la determinación de la CCM. Este método se ha usado tanto para la determinación de la solubilización de un producto en una disolución acuosa de tensioactivos, sin mención expresa de la CCM (95), como para determinar el valor de la CCM.

Fue a partir de este momento cuando Corrin y Harkins desarrollaron el método espectrofotométrico para la determinación de la CCM. Por este método se pone de manifiesto el cambio en

la naturaleza del espectro del colorante, a concentración constante, cuando se va modificando la concentración del tensioactivo. De esta forma, se puede valorar una disolución de tensioactivo, de concentración conocida y superior al valor de la CCM, por adición de una disolución acuosa que contenga un colorante apropiado. Esta valoración se interrumpe con el cambio de color característico del colorante. La concentración de tensioactivo presente en el punto de cambio de color del colorante es la CCM.

Este método espectrofotométrico es más rápido que el de la solubilización ya que sólo se emplea una disolución de tensioactivo y el equilibrio tarda pocos minutos en alcanzarse.

Corrin y Harkins utilizaron como colorante para la determinación de la CCM el cloruro de pinacianol (82) para, más adelante, ampliar esta determinación para todos los tipos de tensioactivos (93).

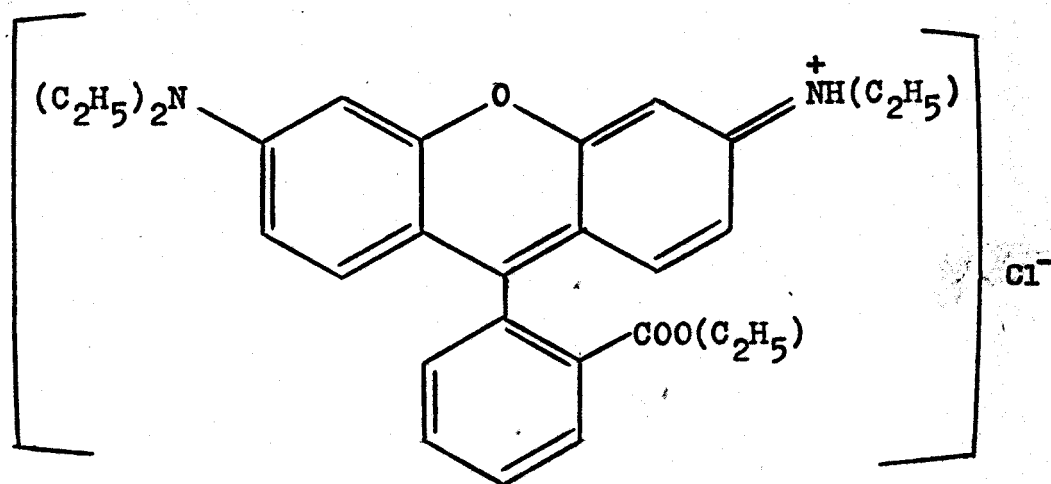
2.6.3.1. La Rodamina 6-G.

Es un colorante perteneciente al tipo catiónico, empleado pues en la determinación de la concentración crítica para la formación de micelas de los tensioactivos aniónicos, aunque hasta el presente ha sido menos utilizado que el cloruro de pinacianol.

La Rodamina 6-G fue estudiada en primer lugar por Lewschin (96). Es un derivado hidrociorado de la Rodamina B y su estructura presenta, con respecto a la de esta última, una transposición de un grupo etilo desde un amonio cuaternario al

grupo carboxilo, como puede apreciarse en la Figura 6, en la que se representa su estructura.

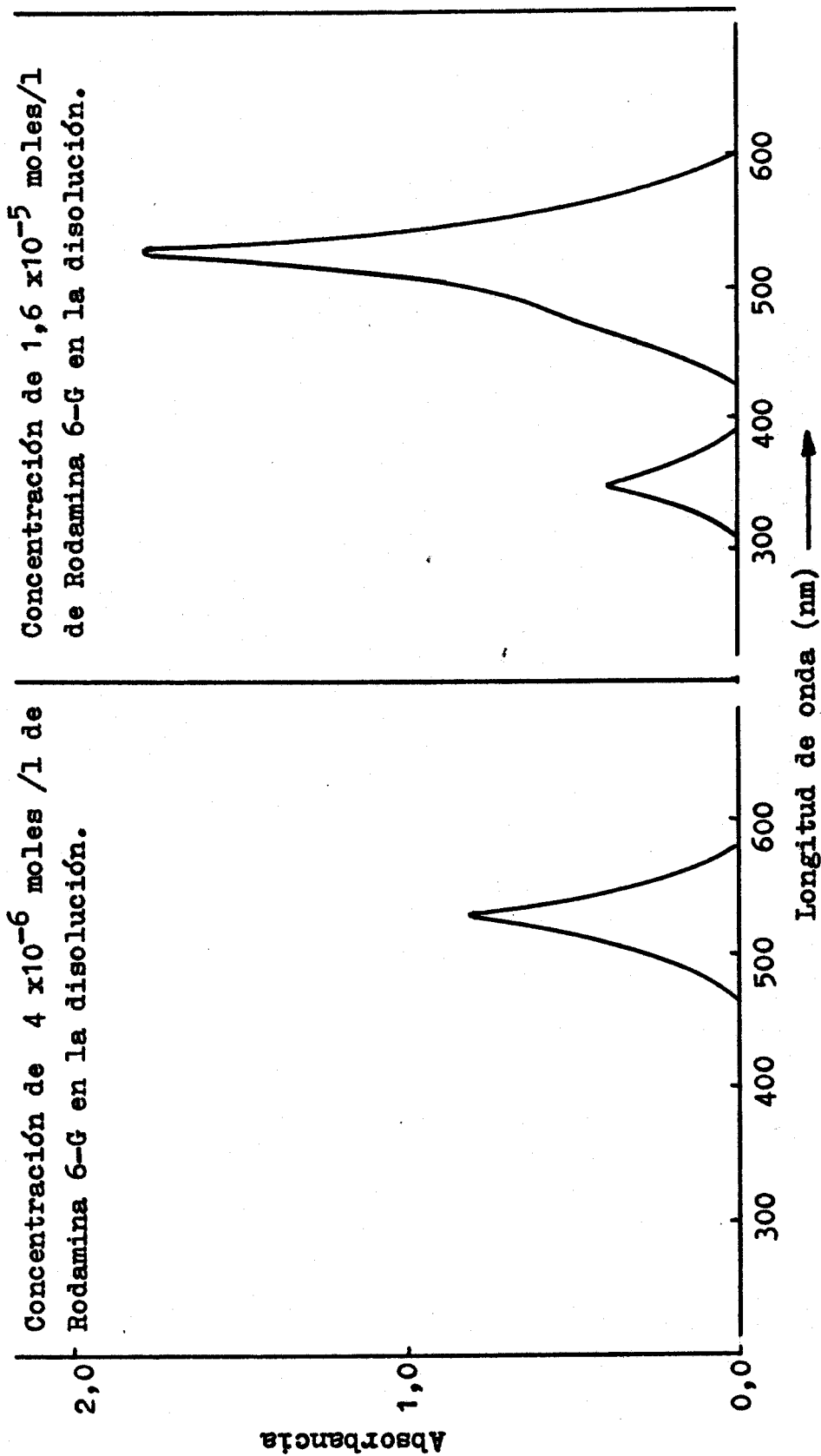
FIGURA 6



El espectro de absorción de la Rodamina 6-G en disolución acuosa depende fundamentalmente de la concentración a la que se encuentre en la disolución, como se detalla en la Figura 7, de tal forma que, al aumentar su concentración a partir de una disolución muy diluida, aparece en primer lugar una banda principal a 527 nm de longitud de onda y, más adelante, es decir, a concentraciones más elevadas, aparece junto a la principal otra banda más pequeña, para una longitud de onda de 350 nm.

La Rodamina 6-G presenta coloración naranja fluorescente, debido a la absorción en la banda principal a los 527 nm, tanto en disolución acuosa diluida como en disolución acuosa micé

FIGURA 7



lar. La coloración roja aparece, correspondiendo con la extinción de la banda principal, en las disoluciones acuosas de concentración de tensioactivo intermedias entre la citada anteriormente. Por ello, este colorante, debido a las variaciones de su fluorescencia se puede utilizar en las determinaciones de la CCM (97).

La variación del color de la Rodamina 6-G en disolución acuosa, siempre que permanezca constante su concentración, con la concentración de los tensioactivos, es como sigue:

- Cuando no existe presencia de tensioactivo en la disolución, la Rodamina 6-G se encuentra en el interior del agua formando agregados, de pequeño número de moléculas, que hacen que el medio interno de estos agregados sea apolar (83) y, por lo tanto, aparece el color naranja fluorescente y la banda principal de absorción a 527 nm es máxima.
- Al añadir el tensioactivo, siempre que la disolución permanezca diluida con respecto a él, desaparece paulatinamente la banda principal a 527 nm y el color naranja fluorescente cambia a rojo, extinguiéndose la fluorescencia. Esto se debe a que la forma monomérica del tensioactivo destruye los pequeños agregados del colorante para formar con el catión de este último una sal de carácter insoluble (98) (99). Así pues, la Rodamina 6-G deja de estar en medio apolar y, por tanto, la banda principal disminuye su amplitud.
- Cuando se forman las micelas de tensioactivo, el equilibrio que afecta a las distintas formas en que se encuen

tra el colorante se desplaza ahora hacia su incorporación en el interior de las micelas(100) (101) , así la Rodamina 6-G consigue nuevamente un medio apolar, con lo que se regenera la banda principal en su máxima amplitud y aparece la coloración naranja fluorescente.

La aparición y desaparición de la banda principal, pues to que la secundaria a 350 nm permanece inalterable a lo lar go de todo el intervalo de concentraciones del tensioactivo , es muy brusca y se produce en una zona de concentraciones del tensioactivo muy estrecha. Por lo tanto, siguiendo esta varia ción es posible determinar la CCM de los tensioactivos en di solución acuosa.

3.- PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. PRODUCTOS A UTILIZAR.

3.1.1. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.

Para la realización del trabajo experimental recogido en la presente memoria se ha elegido un tensioactivo de tipo aniónico que existe puro comercialmente y que ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía: el n-dodecilsulfato sódico.

Como colorante en las medidas espectrofotométricas se utiliza la Rodamina 6-G, producto que figura entre la gama de los comerciales que existen puros y que presenta, frente a otros colorantes, la ventaja de que su espectro varía con la concentración del tensioactivo no sólo en la zona de longitudes de onda correspondiente al visible sino también en la correspondiente al ultravioleta, por ser fluorescente en disolución acuosa. Además, es un colorante de tipo catiónico y por ello adecuado para la determinación de la CCM de los tensioactivos del tipo aniónico, caso del n-dodecilsulfato sódico.

El intervalo de temperaturas en el que se efectúan las medidas experimentales es el comprendido entre los 10°C y los 50°C. Este intervalo de temperaturas es el más usual en el que se encuentran los tensioactivos en sus disoluciones acuosas y, dentro de él, se realizan medidas a 10, 20, 25, 30, 40 y 50°C. Las medidas a 25°C tienen como objeto el estrechar al máximo el barrido en esta zona, en la que se prevé que está localizado el valor mínimo de la concentración crítica para la formación de micelas.

Para determinar la influencia del tamaño del catión, así como la de su carga, se han seleccionado cuatro sales: ClLi , ClNa , ClK y Cl_2Mg . En ellas se mantiene el mismo anión, Cl^- , y

varía el tamaño (ver Tabla III) del catión salino, sin modificación de su carga (Li^+ , Na^+ , K^+), y también su carga, sin que varíe apreciablemente su tamaño (Li^+ , Mg^{2+}).

De forma similar se han escogido las sales con las que se pretende estudiar la influencia del anión salino. Estas sales son: ClNa , BrNa , INa y SO_4Na_2 . En ellas se mantiene el mismo catión, Na^+ , variando el tamaño del anión sin modificar su carga (Cl^- , Br^- , I^-), así como su carga sin que lo haga su tamaño (I^- , SO_4^-), como puede apreciarse en la Tabla III.

En cuanto al intervalo de concentraciones en el que se encuentran presentes estas sales en las disoluciones acuosas del tensioactivo, se ha preferido que aquél sea amplio para que se pueda, de esta forma, realizar un estudio lo más general posible. Las concentraciones entre las que oscila la presencia de las sales en las distintas disoluciones están comprendidas entre 1 y 100 meq/l. Debido a que, presumiblemente, la variación de la concentración crítica para la formación de micelas con la concentración de la sal sea muy próxima a la logarítmica, las concentraciones de las sales en la disolución acuosa del tensioactivo, incluidas en el intervalo mencionado, se han espaciado en esta forma. Así, las sales se encuentran en las disoluciones a concentraciones 1,00; 3,16; 10,00; 31,62 y 100,0 meq/l.

3.1.2. PRODUCTOS EMPLEADOS.

Todas las disoluciones preparadas para su estudio tienen tres componentes básicos: agua, tensioactivo y sal.

TABLA III

Radio de los distintos iones que componen las sales estudiadas, expresados en nanometros.

<u>Cationes</u>	<u>Radio</u>	<u>Aniones</u>	<u>Radio</u>
Li ⁺	0,060	Cl ⁻	0,181
Na ⁺	0,095	Br ⁻	0,196
K ⁺	0,133	I ⁻	0,216
Mg ²⁺	0,065	SO ₄ ⁼	0,230

El agua utilizada es una agua bidestilada y equilibrada con la atmósfera del laboratorio. Presenta una conductividad específica que oscila entre 0,15 y 0,5 mS.m⁻¹, siendo 0,2 mS.m⁻¹ su valor más usual, y una tensión superficial de 72,9 mN.m⁻¹, medida ambas a 20°C.

El tensioactivo empleado, el n-dodecilsulfato sódico, es un producto sólido, blanco, de aspecto impalpable y su peso molecular es de 288. Es un producto comercial, suministrado por la casa Merck con el número de referencia 13760. Su análisis químico, según indicaciones de la casa suministradora, presenta los siguientes porcentajes de impurezas:

SO ₄ Na ₂	0,4 %
Alcohol libre	0,5 %
H ₂ O	1,0 %

La Rodamina 6-G, colorante empleado en las determinaciones espectrofotométricas de la concentración crítica para la formación de micelas, es un sólido pulverulento de color rojo ladrillo, de peso molecular 479, catalogado como reactivo pa

para análisis. La casa suministradora es la firma Merck y su número de referencia el 7600.

Las sales utilizadas en el estudio de su influencia sobre la concentración crítica para la formación de micelas (ClLi , ClNa , ClK , Cl_2Mg , BrNa , INa y SO_4Na_2) han sido todas suministradas por la firma comercial Merck bajo la denominación de reactivos para análisis. Sus características, números de referencia y porcentaje de impurezas que las acompañan se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV

Características de las sales empleadas en el estudio de la influencia que ejercen sobre la concentración crítica para la formación de micelas y sus principales impurezas.

	<u>CLLi</u>	<u>CLNa</u>	<u>CLK</u>	<u>CL₂Mg.6H₂O</u>	<u>BrNa</u>	<u>INa</u>	<u>SO₄Na₂.10H₂O</u>
Ref.	5679	6404	4936	5833	6360	6523	6648
Pm	42,39	58,44	74,56	203,31	102,90	149,89	322,19
Riqueza	99 %	99,5 %	99,5 %	99 %	99,5 %	99,5 %	99 %
Cl ⁻ %	-	-	-	-	0,2	0,01	-
Br ⁻ %	-	0,005	-	-	-	-	-
I ⁻ %	-	0,001	-	-	0,02	-	-
BrO ₃ ⁻ %	-	-	-	-	0,001	-	-
SO ₄ ⁼ %	0,005	0,001	0,003	0,002	0,005	0,002	-
PO ₄ ³⁻ %	-	-	0,002	-	-	-	0,001
Al %	-	-	0,001	-	-	-	-
Pb %	-	-	-	-	0,001	-	-
Fe %	-	-	-	-	0,001	-	-
Mg %	0,005	0,001	-	-	0,002	-	-
Ca %	0,005	0,002	0,001	0,01	0,005	0,001	0,002
Ba %	0,002	0,001	-	0,002	-	-	-
Sr %	-	-	-	-	-	-	-
K %	0,05	0,01	-	0,001	-	0,01	0,002
Na %	0,05	-	0,02	0,001	-	-	-

3.2. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.

3.2.1. DISOLUCIONES "MADRES".

Antes de iniciar la preparación de cada una de las disoluciones salinas "madre", una para cada concentración de sal, se ha realizado una curva de calibrado, para cada sal. Esta curva se obtiene por representación de la conductividad específica de las disoluciones salinas frente a la concentración de la sal presente en ellas y su fin es el de utilizarse en cualquier momento para confirmar la concentración en sal de una determinada disolución de una manera exacta.

Las disoluciones constan exclusivamente de agua y sal. Para su preparación se pesa la cantidad de ésta última que sea precisa teóricamente para preparar la disolución "madre" de concentración requerida según sea el caso y se le añade el agua bidestilada correspondiente para alcanzar esa concentración.

Las disoluciones "madres" se han preparado de forma que las correspondientes a cada una de las sales tuvieran la misma concentración de cargas, es decir, tengan la misma normalidad. Las distintas disoluciones "madres" de cada una de las sales tienen de composición en sal 1,00; 3,16; 10,00; 31,62 y 100 meq/l respectivamente.

3.2.2. DISOLUCIONES DE TENSIOACTIVO.

A partir de cada una de las disoluciones salinas "madres" se preparan las distintas disoluciones del tensioactivo. Para ello se pesa la cantidad de tensioactivo necesaria en cada caso y se disuelve con la correspondiente disolución "madre". La cantidad de disolución que se prepara es de 500 ml. , para lo

que se utilizan matraces aforados previamente calibrados y termostatados a 20°C. De esta forma se preparan once disoluciones acuosas salinas del tensioactivo a partir de cada disolución salina "madre". Las concentraciones en tensioactivo de estas disoluciones preparadas son, respectivamente, 0,08; 0,16; 0,31; 0,63; 1,25; 2,50; 10; 20; 40 y 80 milimoles /litro.

Estas disoluciones "bases" de tensioactivo y sal son las que, inicialmente, se estudian para la determinación de la CCM del tensioactivo con los distintos métodos de medida empleados. Posteriormente, se intercalan las concentraciones necesarias para poder realizar una determinación adecuada de la CCM.

3.2.3. DISOLUCIÓN DEL COLORANTE.

La disolución original del colorante se prepara disolviendo 40 mg de Rodamina 6-G en 2,5 l de disolución salina "madre". Esta disolución tiene una concentración de colorante doble de la que tienen las muestras que se preparan a partir de ella, puesto que, como se verá más adelante, se ha de efectuar una dilución al preparar estas muestras. La concentración de la disolución de Rodamina 6-G preparada de esta forma tiene una concentración de 0,033 milimoles/litro.

La disolución de Rodamina 6-G se guarda en un recipiente color topacio y en ausencia de luz, para evitar así su posible degradación.

3.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

3.3.1. PARA LA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

Para la medida de la conductividad específica de las disoluciones del tensioactivo se toman 50 ml de cada una de las disoluciones de tensioactivo y sal, se introducen en un vaso de precipitado de unos 100 ml de capacidad y se termostatan a la temperatura de operación. Cuando la muestra se encuentra a la temperatura deseada, se mide su conductividad específica. Las temperaturas de operación son 10, 20, 25, 30, 40 y 50°C. Para cada una de estas temperaturas se necesitan muestras diferentes, siendo el total de disolución de tensioactivo y sal que se precisa de aproximadamente 300 ml.

3.3.2. PARA LA MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Para la medida de la tensión superficial, teniendo en cuenta que han de realizarse por duplicado, a la temperatura de 20°C, se toman unos 20 ml de cada una de las disoluciones "bases" y se introducen en la cubeta de medida del tensiómetro. Estas muestras han de conservarse, una vez preparadas, durante un tiempo aproximado de 24 horas, si se quiere que la superficie de las mismas se encuentre estabilizada en el momento de la medida. Cuando se alcanza este estado, se introducen las muestras en el sistema de termostatación del tensiómetro y se procede a la medida. El volumen de disolución "base" que se necesita es, teniendo en cuenta el duplicado, de unos 50 ml.

3.3.3. PARA LA MEDIDA DE LA ABSORBANCIA.

Las muestras que se precisan para la medida de la absorbancia según el método espectrofotométrico se preparan por dilución de un volumen de 10 ml de la disolución con otro volumen igual de la disolución original del colorante. Puesto que el volumen se duplica, las concentraciones del colorante y del tensioactivo se reducen a la mitad, pero no así la de la sal, que permanece inalterable puesto que las dos disoluciones que sirven para preparar las muestras tienen la misma concentración en sal. De esta forma, la concentración del colorante en las muestras pasa a ser de 0,017 milimoles/litro.

Ahora bien, se hace necesario preparar las muestras inmediatamente antes de que vayan a ser medidas, puesto que las disoluciones diluidas del tensioactivo precipitan al poco tiempo por formarse el complejo insoluble tensioactivo-colorante. Teniendo en cuenta el duplicado, se precisan, pues, unos 25 ml de disolución y otros tantos de la original del colorante para cada medida.

3.4. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA.

3.4.1. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

Las medidas de la conductividad específica de las disoluciones acuosas del tensioactivo se han realizado en un conductímetro Philips modelo PW 9505. Este aparato presenta una frecuencia de 1000 hertzios y un intervalo de medidas de la conductividad específica que oscila entre 10^{-2} mS.m^{-1} y los 10^4 mS.m^{-1} .

La célula de conductividad es del tipo standard de inmersión de vidrio. Es de la casa Philips, modelo PW 9510/00. Los electrodos son de platino, la constante de la célula es de 67 m^{-1} y su intervalo útil de medidas va desde 1 mS.m^{-1} hasta 3000 mS.m^{-1} .

La temperatura a la que se realizan las distintas medidas se compensa de forma automática por el mismo aparato mediante el uso de un termómetro de resistencia de platino, Philips modelo Pt 100/1, inmerso en el baño termostático en el que se introducen las muestras, de tal forma que la temperatura sea la misma en ambos casos.

Las medidas de la conductividad específica se realizan de la siguiente forma:

En primer lugar es preciso calibrar la célula de medida. Para ello se utiliza un electrodo de referencia o bien una disolución salina patrón (de ClK, por ejemplo) cuya concentración se conozca previamente. Una vez calibrado el aparato, al oprimir el mando rotulado CAL, debe de marcar el valor de la constante de la célula (67 m^{-1} en este caso).

Hay que hacer notar que el valor que se mide corresponde a la conductividad específica de la disolución, del que es necesario sustraer el valor propio del disolvente, para así obtener la conductividad específica de los solutos.

El orden de magnitud de los valores de la conductividad específica encontrados en las disoluciones acuosas salinas del tensioactivo oscila entre los $10 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, para el caso de las más diluidas, y los $1100 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, en el caso de las más concentradas. Dado que el error absoluto de estas medidas deducido de una serie de replicados está comprendido entre $0,05 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, en el primer caso, y $5 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, en el segundo, se deduce fácilmente que el error relativo de las medidas de la conductividad específica, error debido al aparato utilizado y al método experimental seguido, es del orden del 0,5 % a lo largo de todo el intervalo de mediciones, como se observa en la Tabla V.

3.4.2. MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

La medida de la tensión superficial se ha realizado con un tensiómetro del tipo Du Nouy-Wilhelmy, tensiómetro que aplica el método en sus dos modalidades, tanto de lámina como de anillo. Sin embargo, debido a que la estabilización de las muestras de tensioactivo se realiza muy lentamente utilizando la modalidad del anillo, se ha preferido utilizar en todos los casos la modalidad de la lámina. Por otra parte, esta modalidad es la más exacta de las dos y la que conlleva menos correcciones.

El tensiómetro utilizado es un aparato de la casa Krüss, modelo digital K 10, con registro gráfico incorporado y con baño termostático adosado a él.

La cubeta de medida del aparato está termostatada mediante un circuito interno conectado con el termostato y por el que circula agua. El circuito de termostatación afecta a la cazoleta donde se introducen las muestras.

Antes de realizar cualquier medida, y muy especialmente cuando haya cambio de muestras, debe limpiarse cuidadosamente la lámina, enjuagando a continuación con agua destilada y secándola posteriormente en una estufa a alta temperatura, evitando su incandescencia a fin de alargar al máximo la vida de la lámina. La cubeta donde va la muestra se limpia con mezcla crómica y, después de enjuagada con agua destilada, se introduce también en la estufa, ya que, lo mismo que la lámina, es resistente a las altas temperaturas.

Los valores de tensión superficial de las disoluciones de los tensioactivos disminuye generalmente a lo largo del intervalo de tiempo que dura la medida puesto que, una vez roto el equilibrio de la superficie de la muestra por introducción en la misma de la lámina, éste tarda algún tiempo en recuperarse. Es decir, hasta que la tensión superficial de la muestra no haya dejado de disminuir, no se puede decir que se haya estabilizado la muestra. Cuando ésto ocurra, la tensión superficial marcada por el marcador digital será la buscada. Por lo tanto, la tensión superficial de la muestra será aquella que permanezca constante en el aparato.

El orden de magnitud de los valores de la tensión superficial encontrados experimentalmente en las muestras preparadas, disoluciones acuosas de tensioactivo y sales, oscilan entre los 70 mN.m^{-1} , correspondientes a las disoluciones acuosas más diluidas, y los 35 mN.m^{-1} , característicos

de las más concentradas en tensioactivo. Puesto que el error absoluto de estas medidas experimentales deducido de una serie de replicados, debido al aparato de medida y al método experimental seguido; es de $0,2 \text{ mN.m}^{-1}$, el error relativo de estas medidas experimentales estará comprendido entre el 0,3% para las primeras, y el 0,5 %, para las segundas, como puede observarse en la Tabla V.

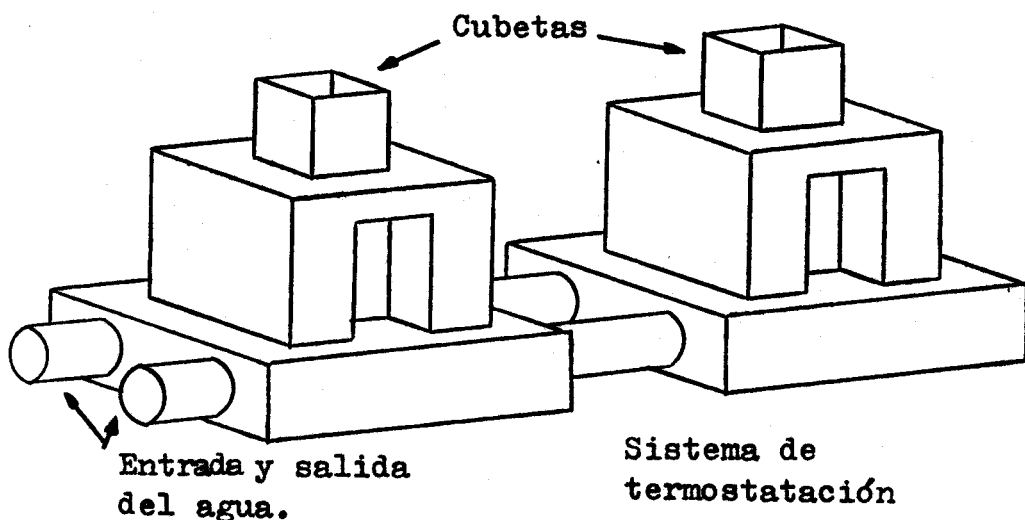
3.4.3. MEDIDA DE LA ABSORBANCIA.

El aparato que se utiliza para la medida de la absorbancia del colorante, Rodamina 6-G, de las muestras correspondientes a las disoluciones acuosas de tensioactivo y sales, es un espectrofotómetro Varian ultravioleta-visible perteneciente a la serie 634. Este aparato opera en dos modalidades, bien sea mediante la utilización de un sólo haz de luz, bien sea con dos, modalidad esta última que es la que se utiliza en todas las medidas realizadas. El campo de longitudes de onda barrido por el aparato va desde los 190 nm hasta los 900nm mientras que el de las absorbancias oscila entre -0,5 y + 2,0 Para el intervalo de longitudes de ondas correspondientes al visible (340-850 nm) el aparato utiliza como fuente emisora de luz una lámpara de wolframio -halógeno.

Las cubetas de medida en las que se introducen las muestras son de vidrio especial óptico, de la casa Helma módelo K 181, con un espesor de cubeta o recorrido óptico de 10 milí metros. Puesto que se trabaja en la modalidad de doble haz de luz, se utilizan dos de estas cubetas, una para el blanco de referencia (la disolución salina "madre") y la otra para la muestra con colorante a la que se le ha de medir su absorbancia.

Las cubetas se termostatan con ayuda de una carcasa, en la que van introducidas, por la que circula agua procedente de un termostato exterior al espectrofotómetro adosado a él. Un esquema de estas carcasas se encuentra representado en la Figura 8.

FIGURA 8
=====



El aparato lleva asociado también un registro gráfico , ya que entre sus posibilidades figura la de realizar barridos automáticos de todo el campo de longitudes de onda.

Para realizar las medidas, se introducen las dos cubetas (cubetas que han debido de ser previamente contrastadas) conteniendo ambas la disolución salina "madre" que va a ser utilizada como blanco, a fin de proceder al ajuste del cero de absorbancia, en el interior de la carcasa termostatizada. El cero de absorbancia se ajusta, una vez introducidos los blancos, llevando hasta ese valor la cifra marcada por el

marcador digital del aparato.

A partir de este momento se mantiene dentro del aparato uno de los dos blancos, puesto que ha de servir de referencia, y se retira el otro, cuya cubeta va a ser usada para ir introduciendo las distintas muestras a las que se ha de medir la absorbancia. Para pasar de una muestra a otra se enjuaga la cubeta de muestras con la muestra nueva antes de que ésta sea introducida de forma definitiva en el interior del aparato. Una vez introducida la cubeta en el espectrofotómetro hay que esperar el tiempo necesario para que la muestra se atempere antes de anotar la medida, dada por el marcador digital.

Posteriormente, al final de la serie de medidas, conviene comprobar el ajuste del cero por si, accidentalmente, pudiera haber sufrido alguna variación, en cuyo caso será necesario efectuar la correspondiente corrección.

El orden de magnitud de los valores experimentales de la absorbancia de la Rodamina 6-G en las disoluciones acuosas de tensioactivo y sales utilizadas como muestras oscila entre los valores de + 0,004 y + 2,500, según los casos, es decir, en disoluciones diluidas y concentradas, respectivamente. El error absoluto de estas medidas deducido de una serie de replicados es de 0,002, en el primer caso, y de 0,006, en el segundo. Así pues, el error relativo de las medidas experimentales de la absorbancia de la Rodamina 6-G es del orden del 0,5 %, como puede ser observado en la Tabla V.

TABLA V

CARACTERÍSTICAS DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES REALIZADAS A TRAVÉS DE LOS DISTINTOS MÉTODOS OPERATIVOS UTILIZADOS.

<u>Métodos de medida</u>	<u>Magnitud de la medida</u>	<u>Magnitud del error</u>	<u>Error relativo</u>
Conductividad específica.	10 - 1100 (mS.m ⁻¹)	0,05 - 5 (mS.m ⁻¹)	0,5 %
Tensión superficial.	35 - 70 (mN.m ⁻¹)	0,2 (mN.m ⁻¹)	0,3 - 0,5 %
Absorbancia de la Rodamina 6-G.	0,400 - 1,500	0,002 - 0,006	0,5 %

3.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.5.1. Distribución de las tablas de datos experimentales.

Las tablas insertas a continuación expresan los valores experimentales de las propiedades de las disoluciones acuosas del tensioactivo a partir de los cuales se hace posible la determinación de la CCM. Estas tablas están estructuradas en cinco bloques:

- En el primero de ellos, Tabla VI, se expresan las medas experimentales de la conductividad específica, tensión superficial y absorbancia de la Rodamina 6-G de las disoluciones acuosas del n-dodecilsulfato sódico, a una temperatura de 20°C, en función de la concentración del tensioactivo.
- En el segundo bloque, Tabla VII, se expresan las medidas experimentales de la conductividad específica de las disoluciones del n-dodecilsulfato sódico, a una temperatura de 20°C, en función de las concentraciones del tensioactivo y de la sal presente en la disolución. Puesto que las sales estudiadas son siete, la Tabla VII se encuentra dividida en otras tantas, una para cada sal.
- En el bloque tercero, Tabla VIII, se expresan las medas experimentales de la tensión superficial de las

disoluciones del n-dodecilsulfato sódico, a una temperatura de 20°C, en función de las concentraciones del tensioactivo y de la sal presente en la disolución. Al igual que el apartado anterior, esta tabla se encuentra dividida en otras siete (y por la misma razón), conservándose la nomenclatura de estas tablas en relación con cada una de las sales.

- En el cuarto bloque, Tabla IX, se expresan las medidas experimentales de la absorbancia de la Rodamina 6-G en las disoluciones del n-dodecilsulfato sódico, a la temperatura de 20°C, en función de las concentraciones del tensioactivo y de la sal presente en las disoluciones. Lo mismo que ocurría en los apartados anteriores también aquí existe una tabla para cada una de las sales estudiadas, las cuales conservan la misma nomenclatura que en apartados anteriores, además de la correspondiente a la disolución del tensioactivo sin sales añadidas, y que figura como Tabla X, sin mayor especificación.

3.2.5. Simbología de los datos experimentales.

En las tablas de los datos experimentales de las propiedades de las disoluciones acuosas salinas del tensioactivo, aparecen una serie de símbolos, abreviaturas de términos más extensos, cuya significación se da a conocer a continuación con el fin de hacer inteligibles dichas tablas.

- C_{SAL} (meq/l).. Concentración de sal en la disolución acuosa del tensioactivo, expresada en miliequivalentes de sal por litro de disolución (meq/l).
- C_{DSNa} (mmol/l) Concentración del n-dodecilsulfato sódico (DSNa) en la disolución, expresada en milimoles del tensioactivo por litro de disolución (mmol/l).
- T (°C)..... Temperaturas a las que se realizan las medidas experimentales, expresadas en grados centígrados (°C).
- ($mS.m^{-1}$)..... Milisiémenes por metro, unidades en las que se expresa la conductividad específica.
- ($mN.m^{-1}$)..... Milinewtones por metro, unidades en las que se expresa la tensión superficial.
- RHD 6-G..... Abreviatura de la Rodamina 6-G derivada del nombre del colorante en inglés.
- (-)..... Este signo significa que no se ha determinado el correspondiente valor de la propiedad de la disolución del tensioactivo.
- (+) Este símbolo señala que no ha sido posible determinar el correspondiente valor de la propiedad de la disolución del tensioactivo ya que existe una precipitación de alguna, o varias, de las sustancias presentes en la disolución.

TABLA VI

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$), LA TENSIÓN SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), Y DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G, A 20°C, DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TENSIÓACTIVO.

C_{DSNa} (mmol/L)	CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA	TENSIÓN SUPERFICIAL	ABSORBANCIA DE LA RHD 6-G
0,00	-	-	1,526
0,08	0,72	64,1	0,913
0,16	1,22	59,8	0,627
0,31	2,21	55,2	0,466
0,63	4,18	50,9	0,440
1,25	7,96	46,5	0,462
2,5	15,6	42,2	0,481
5	30,0	37,8	1,164
10	52,1	36,1	1,392
20	74,8	36,2	1,390
40	120	36,2	1,390
80	216	36,3	-

TABLA VII-A

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: CLII

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meg/l)				
	1,00	3,16	10,00		31,62
0,00	8,71	27,0	81,9	276	797
0,08	9,18	27,4	82,4	276	798
0,16	9,63	28,0	82,9	276	799
0,31	10,5	28,95	83,8	277	800
0,63	12,4	30,4	85,5	278	801
1,25	16,2	34,3	89,2	281	803
2,5	23,4	41,3	96,3	286	808
5	37,8	55,9	110,5	293	817
10	58,1	74,8	125,5	306	832
20	79,8	96,8	148	328	859
40	123	140	194	372	907
80	214	234	285	463	1002

TABLA VII-B

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{ms}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL
 n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO
 Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: ClNe

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	1,00	3,00	10,00		30,00
0,00	10,8	32,6	105,0	300	930
0,08	—	33,2	105,5	300	930
0,16	11,8	33,7	106,0	301	930
0,31	12,75	34,6	107,5	302	931
0,63	14,65	36,2	108,5	303	931
1,25	18,3	39,9	112,5	306	932
2,5	25,6	46,8	119,5	313	940
5	39,8	61,1	134	318	960
10	60,1	78,8	144	328	982
20	81,9	99,8	165	348	1010
40	126,5	142	206	388	1045
80	219	232	—	—	1120

TABLA VII-C

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: CLK

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)		
	1,00	3,16	10,00
0,00	13,35	41,6	130
0,08	13,85	42,0	130
0,16	14,4	42,5	131
0,31	15,3	43,4	132
0,63	17,1	45,2	133
1,25	20,75	48,8	136
2,5	27,9	56,1	142
5	42,1	70,3	+
10	61,6	84,9	+
20	81,4	104,5	177
40	124	147	214
80	215	238	-
			31,62
			100,00

TABLA VII-D

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{ms}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: Cl_2Mg

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	1,00	3,16	10,00		
0,00	10,8	32,8	99,0	288	-
0,08	11,3	33,2	99,5	288	-
0,16	11,7	33,6	99,8	289	-
0,31	12,7	34,5	100,8	290	-
0,63	14,55	36,2	102,5	293	+
1,25	18,1	39,8	106,0	+	+
2,5	25,15	+	+	+	+
5	39,8	+	+	+	+
10	55,3	67,3	+	+	+
20	77,9	92,7	140	+	+
40	119	138,5	184	+	+
80	210	-	272	430	+

TABLA VII-E

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: BrNa

C_{DSNa} (mmol/l)	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
	C_{SAL} (meq/l)				
0,00	11,4	35,2	104,5	318	957
0,08	11,95	35,7	105,0	318	958
0,16	12,5	36,2	105,5	318	958
0,31	13,35	37,1	106	319	959
0,63	15,2	38,9	108	321	960
1,25	18,95	42,8	111	324	962
2,5	26,4	50,0	118	330	967
5	41,0	64,2	132	337	970
10	61,3	81,8	141	344	978
20	82,7	102	161	363	997
40	126	146	201	401	1035
80	219	239	291	487	1110

TABLA VII-F

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: INa

C_{DSNa} (mmol/l)	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
0,00	9,98	30,8	98,0	300	888
0,08	10,3	31,2	98,4	301	888
0,16	10,8	31,7	98,8	301	889
0,31	11,7	32,7	99,5	302	891
0,63	13,6	34,4	101,0	303	893
1,25	17,2	38,0	104,5	306	898
2,5	24,65	45,2	110,5	312	901
5	38,6	59,6	123,5	318	902
10	58,8	76,6	133,5	327	911
20	79,7	97,2	155,5	347	930
40	121	138	196	387	-
80	206	228	287	472	-

TABLA VII-G

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: SO_4Na_2

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	1,00	3,16	10,00		
0,00	11,1	33,3	98,5	282	788
0,08	11,55	34,0	99,0	282	788
0,16	12,0	34,3	99,5	282	788
0,31	12,9	35,2	100,0	283	789
0,63	14,7	36,9	101,5	285	791
1,25	18,2	40,2	105	188	793
2,5	25,45	47,2	111	293	796
5	39,2	60,4	123	299	800
10	59,0	77,5	134	309	809
20	79,4	98,1	154	330	829
40	121	139	194	368	868
80	203	229	284	453	947

TABLA VIII-A

VALORES DE LA TENSION SUPERFICIAL (en mN.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACuosAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENsIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: ClIj.

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)			
	1,00	3,16	10,00	
			31,62	100,00
0,08	70,8	68,8	68,0	59,8
0,16	65,3	64,6	61,6	54,6
0,31	58,8	57,6	55,1	46,8
0,63	53,5	53,3	52,5	40,1
1,25	51,9	49,6	44,7	38,6
2,5	44,5	42,9	39,8	39,0
5	36,0	36,6	40,2	39,0
10	39,1	39,6	40,0	39,2
20	39,2	39,7	39,9	38,7
40	39,1	39,6	39,7	38,7
80	39,1	39,5	39,8	38,7

TABLA VIII-B

VALORES DE LA TENSION SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACuosAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: CLNa.

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)			
	1,00	3,00	10,00	30,00
0,08	-	64,6	63,0	60,5
0,16	62,4	60,0	56,7	54,2
0,31	57,0	55,9	52,3	49,0
0,63	53,0	50,6	46,7	43,5
1,25	48,0	46,0	40,3	37,0
2,5	44,0	41,2	38,6	36,4
5	39,0	38,3	37,4	36,4
10	38,6	38,2	37,6	36,6
20	39,0	38,3	37,3	36,3
40	38,8	38,5	37,7	36,4
80	38,6	38,2	37,5	-
				100,00

53,1
45,3
41,1
34,2
34,1
34,0
34,0
34,2
34,2
34,1
34,1
34,1

TABLA VIII-C

VALORES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: CLK.

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)		
	1,00	3,16	10,00
0,08	66,2	68,3	64,7
0,16	62,5	63,6	58,8
0,31	58,8	60,3	53,7
0,63	53,0	53,0	46,8
1,25	47,5	46,2	41,3
2,5	43,9	40,6	+
5	38,8	35,3	+
10	38,4	37,7	36,1
20	38,8	37,8	36,2
40	38,4	38,0	36,0
80	38,6	37,7	36,0
			31,62
			100,00

TABLA VIII-D

VALORES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL (en mN.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: Cl_2Mg .

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	1,00	3,16	10,00		31,62
0,08	63,6	60,5	58,3	52,8	-
0,16	57,5	54,3	50,8	47,2	-
0,31	51,4	48,7	44,4	41,0	-
0,63	45,6	42,9	38,1	35,0	+
1,25	39,9	36,5	+	+	+
2,5	-	38,1	+	+	+
5	-	37,7	+	+	+
10	38,2	37,8	37,3	+	+
20	38,4	38,0	37,3	36,1	+
40	38,6	37,9	37,3	36,0	+
80	38,3	-	37,2	35,9	+

TABLA VIII-E

VALORES DE LA TENSION SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: BrNa.

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	1,00	3,16			
0,08	72,4	71,1	67,7	63,3	56,2
0,16	69,7	64,8	61,4	56,7	50,3
0,31	64,9	60,6	55,0	51,6	44,6
0,63	57,7	55,2	50,0	45,0	38,2
1,25	52,6	50,8	46,5	39,1	34,7
2,5	45,8	43,5	39,4	36,4	34,9
5	39,3	36,3	38,0	36,8	34,9
10	39,5	39,2	38,3	36,6	35,0
20	39,4	39,0	38,4	36,8	34,7
40	39,1	38,9	38,2	36,7	34,7
80	39,2	39,0	38,0	36,5	34,6

TABLA VIII-F

VALORES DE LA TENSION SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACuosAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENsIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: INA.

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)			
	1,00	3,16	10,00	31,62
0,08	-	-	69,9	-
0,16	-	66,4	63,4	60,2
0,31	66,7	58,6	58,6	54,3
0,63	59,9	55,1	52,5	47,1
1,25	54,5	49,1	46,1	40,7
2,5	48,9	44,6	40,5	35,9
5	39,5	36,8	37,8	36,7
10	39,7	38,6	38,0	36,8
20	39,6	38,4	37,7	36,8
40	39,6	38,7	37,7	36,8
80	-	38,4	37,8	36,5

TABLA VIII-G

VALORES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECIL-SULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN: SO_4Na_2 .

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)		
	1,00	3,16	10,00
0,08	-	-	61,6
0,16	-	-	56,6
0,31	-	60,8	51,5
0,63	59,8	60,0	46,7
1,25	52,4	53,3	41,5
2,5	47,4	46,1	36,4
5	39,3	37,5	37,2
10	39,3	38,8	37,1
20	39,2	38,8	37,2
40	39,0	39,0	36,8
80	39,1	38,6	36,8
			31,62
			100,00

TABLA IX-A

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l)
EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C,
EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL
PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: CLLi

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,548	1,553	1,546	1,520	1,497
0,04	-	-	-	1,281	1,283
0,08	0,840	0,980	0,950	0,970	0,990
0,12	0,690	0,745	0,725	0,785	0,765
0,16	0,635	0,635	0,630	0,676	0,705
0,23	0,519	0,526	0,518	0,508	0,547
0,31	0,468	0,470	0,461	0,428	0,530
0,47	0,440	0,442	0,432	0,430	0,496
0,63	0,435	0,430	0,413	0,476	0,704
0,94	0,460	0,431	0,425	0,590	1,130
1,25	0,469	0,464	0,467	0,867	1,315
1,88	0,476	0,507	0,759	1,172	1,372
2,50	0,704	0,753	0,964	1,314	1,406
3,75	1,028	1,117	1,254	1,383	1,410
5,0	1,260	1,319	1,390	1,411	1,408
7,5	1,383	1,436	1,429	1,412	-
10	1,433	1,436	1,432	1,415	-
15	1,425	1,437	1,436	1,412	-
20	1,424	1,436	1,430	1,412	-
30	1,429	-	-	-	-
40	1,424	1,419	-	-	-
60	1,427	-	-	-	-
80	1,393	-	-	-	-

TABLA IX-B

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: ClNa

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,00</u>	<u>10,00</u>	<u>30,00</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,539	1,538	1,521	1,515	1,515
0,08	-	0,959	0,964	1,055	1,080
0,16	0,501	0,624	0,654	0,700	0,695
0,31	0,366	0,444	0,490	0,466	0,566
0,63	0,352	0,392	0,450	0,464	1,005
1,25	0,393	0,409	0,506	1,019	1,323
2,5	0,471	0,942	1,095	1,322	1,417
5	1,240	1,270	1,375	1,398	1,420
10	1,430	1,410	1,410	1,405	1,416
20	1,430	1,410	1,411	1,398	1,414
40	1,432	1,409	1,408	1,401	-
80	1,396	1,384	-	-	-

TABLA IX-C

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: CLK

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,531	1,496	1,516	-	-
0,04	1,290	1,374	1,404	-	-
0,08	0,858	0,878	0,922	-	-
0,16	0,569	0,558	0,585	-	-
0,23	-	-	0,534	-	-
0,31	0,433	0,413	0,442	-	-
0,47	-	0,384	0,410	-	-
0,63	0,374	0,379	0,403	-	-
0,94	0,384	0,388	0,451	+	-
1,25	0,407	0,393	0,492	+	-
1,88	0,426	0,512	-	+	-
2,50	0,629	0,974	1,200	+	-
3,75	1,092	1,333	-	+	-
5,0	1,254	-	1,410	+	-
7	1,426	1,432	-	+	-
10	1,438	1,436	1,415	+	-
15	-	1,434	-	+	-
20	1,440	1,435	1,412	+	-
40	1,442	1,432	-	+	-

TABLA IX-D

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: C₁₂Mg

<u>C_{DSNa}</u> (mmol/l)	<u>C_{SAL}</u> (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,485	1,492	1,471	1,440	-
0,04	1,290	1,300	1,332	1,343	-
0,08	0,935	0,898	0,940	0,986	-
0,12	-	-	0,764	0,760	-
0,16	0,651	0,586	0,623	0,640	-
0,23	-	0,521	0,523	0,532	-
0,31	0,521	0,487	0,478	0,471	-
0,47	0,495	0,497	0,529	0,443	+
0,63	0,497	0,547	0,600	1,039	+
0,94	0,525	0,717	1,118	1,266	+
1,25	0,665	1,105	1,282	1,358	+
1,88	1,121	1,306	1,385	1,364	+
2,50	1,249	1,384	1,412	1,390	+
3,75	1,370	1,408	1,410	1,384	+
5,0	1,391	1,411	1,412	1,390	+
7,5	1,410	1,412	-	-	-
10,	1,414	1,412	1,410	1,386	+
15.	1,415	1,414	-	-	-
20	1,418	1,417	1,412	1,386	+
40.	1,414	-	1,414	1,390	+

TABLA IX-E

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: BrNa

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,495	1,486	1,309	0,752	0,343
0,04	1,317	1,328	1,196	0,724	0,334
0,08	0,847	0,874	0,861	0,648	0,312
0,12	-	-	-	0,514	0,326
0,16	0,586	0,612	0,571	0,438	0,302
0,23	-	-	0,496	0,345	0,244
0,31	0,447	0,466	0,430	0,313	0,223
0,47	0,416	0,426	0,385	0,269	0,239
0,63	0,408	0,410	0,380	0,275	0,276
0,94	0,435	0,430	0,399	0,426	0,315
1,25	0,443	0,437	0,445	0,557	0,337
1,88	0,498	0,512	0,743	0,646	0,345
2,50	0,717	0,764	0,994	0,708	0,351
3,75	1,074	1,154	1,175	0,710	0,349
5,0	1,240	1,305	1,237	0,698	0,347
7,5	1,426	1,430	1,274	-	-
10	1,426	1,420	1,271	0,704	0,349
15	1,439	1,428	-	-	-
20	1,430	1,421	1,276	0,663	0,345
40	1,402	1,406	1,224	0,671	0,349

TABLA IX-F

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: INa

<u>C_{DSNa}</u> (mmol/l)	<u>C_{SAL}</u> (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,156	0,134	0,002	0,033	0,018
0,04	1,058	0,067	0,002	0,025	0,016
0,08	0,727	0,062	0,004	0,022	0,015
0,12	-	-	-	0,026	0,012
0,16	0,480	0,068	0,005	0,029	0,009
0,23	-	-	0,004	0,030	0,012
0,31	0,415	0,051	0,003	0,028	0,012
0,47	0,367	0,052	0,004	0,027	0,014
0,63	0,357	0,049	0,004	0,031	0,017
0,94	0,351	0,078	0,004	0,035	0,031
1,25	0,363	0,075	0,010	0,076	0,039
1,88	0,386	0,085	0,013	0,126	0,038
2,50	0,592	0,074	0,010	0,146	0,039
3,75	0,838	0,239	0,021	0,167	0,039
5,0	0,979	0,307	0,029	0,171	0,040
7,5	1,120	0,398	0,029	-	-
10	1,126	0,415	0,030	0,172	0,045
15	1,126	0,421	-	-	-
20	1,124	0,415	0,029	0,169	-
40	1,092	0,422	0,030	0,171	-

TABLA IX-G

VALORES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G ($1,7 \times 10^{-5}$ moles/l) EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DEL TENSIOACTIVO Y DE LA SAL PRESENTE EN LAS DISOLUCIONES: SO_4Na_2

C_{DSNa} (mmol/l)	C_{SAL} (meq/l)				
	<u>1,00</u>	<u>3,16</u>	<u>10,00</u>	<u>31,62</u>	<u>100,00</u>
0,00	1,458	1,468	1,445	1,509	1,430
0,04	1,260	1,303	1,300	1,367	1,262
0,08	0,887	0,925	0,930	0,944	0,874
0,12	-	-	-	-	0,707
0,16	0,625	0,651	0,647	0,627	0,599
0,23	-	-	0,555	0,537	0,519
0,31	0,487	0,509	0,505	0,480	0,490
0,47	-	0,475	0,470	0,465	0,749
0,63	0,443	0,465	0,456	0,461	0,937
0,94	0,443	0,461	0,505	0,652	1,170
1,25	0,486	0,496	0,669	0,968	1,288
1,88	0,510	0,573	0,901	1,280	1,367
2,50	0,697	0,795	1,072	1,391	1,380
3,75	1,048	1,132	1,285	1,460	1,383
5,0	1,230	1,287	1,376	1,470	1,384
7,5	1,408	1,403	1,400	1,469	-
10	1,437	1,397	1,398	1,460	1,377
15	1,496	1,394	-	-	-
20	1,493	1,400	1,400	1,463	1,378
40	1,492	1,400	1,403	1,466	1,381

TABLA X

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en ms.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO.

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	-	-	-	-	-	-
0,08	0,78	0,72	0,72	0,72	0,73	0,79
0,16	1,29	1,22	1,23	1,23	1,24	1,34
0,31	2,31	2,21	2,24	2,26	2,24	2,42
0,63	4,36	4,18	4,31	4,40	4,27	4,52
1,25	8,48	7,96	7,98	8,00	8,02	8,58
2,5	16,2	15,6	15,7	15,8	15,8	16,7
5	31,2	30,0	30,1	30,2	30,2	32,2
10	55,5	52,1	52,1	52,2	53,8	58,8
15	67,0	-	-	-	-	-
20	76,8	74,8	74,9	75,5	79,2	86,5
30	100	-	-	-	-	-
40	+	120	122	123	128	142
80	+	216	222	223	233	255

TABLA X-A

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de CILI

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	9,17	8,71	8,58	8,49	8,62	8,68
0,08	9,61	9,18	9,08	9,10	9,12	9,22
0,16	10,1	9,63	9,57	9,48	9,61	9,72
0,31	11,1	10,5	10,4	10,4	10,6	10,6
0,62	13,1	12,4	12,4	12,3	12,5	12,6
1,25	16,9	16,2	16,3	16,3	16,3	16,5
2,5	24,4	23,4	23,8	23,8	23,7	24,2
5	39,7	37,8	38,0	38,1	38,3	39,5
10	62,0	58,1	58,8	59,1	61,0	64,9
20	82,5	79,8	80,3	81,8	85,7	91,0
40	130	123	124,5	127	134	143
80	218	214	218	223	236	249

TABLA X-A (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,16 meg/l de CLLI

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	28,25	27,0	26,4	26,25	26,65	26,75
0,08	28,45	27,4	27,0	26,9	27,4	27,2
0,16	28,8	28,0	27,4	27,4	28,0	27,8
0,31	29,7	28,95	28,3	28,3	29,2	28,8
0,63	31,7	30,4	30,2	30,1	30,4	30,6
1,25	35,2	34,3	33,2	33,2	34,7	34,1
2,5	42,9	41,3	40,8	40,7	41,8	41,8
5	58,0	55,9	54,8	55,0	56,2	57,2
10	77,6	74,8	73,8	74,2	77,2	80,0
20	98,3	96,8	95,9	97,0	102	106
40	140	140	140	143	150	158
80	+	234	234	239	254	266

TABLA X-A (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meg/l de C11i

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	87,6	81,9	80,8	79,8	81,4	82,0
0,08	88,0	82,4	81,1	80,2	81,9	82,4
0,16	88,5	82,9	81,5	80,7	82,3	83,2
0,31	89,3	83,8	82,2	81,5	83,2	84,0
0,62	91,0	85,5	84,0	83,1	84,9	85,8
1,25	94,5	89,2	87,2	86,2	88,3	89,4
2,5	101	96,3	94,1	93,2	95,3	96,3
5	115	110,5	107	106	109	111
10	132	125	121	121	126	130
20	154	148	145	144	153	156
40	196	194	188	189	201	206
80	289	285	281	284	303	311

TABLA X-B

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{ms} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de ClNa

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	11,6	10,8	10,8	10,7	10,7	10,85
0,08	-	-	-	-	-	-
0,16	12,6	11,8	11,8	11,7	11,65	11,9
0,31	13,6	12,75	12,7	12,65	12,7	12,8
0,63	15,5	14,65	14,6	14,6	14,8	15,2
1,25	19,4	18,3	18,3	18,4	18,3	18,8
2,5	27,0	25,6	25,6	25,7	25,7	26,7
5	41,9	39,8	40,0	40,1	40,6	41,1
10	64,0	60,1	60,0	60,9	62,6	66,0
20	85,2	81,9	83,0	84,0	87,0	92,2
40	129	126	130	131	137	145
80	+	219	225	228	239	252

TABLA X-B (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,00 meg/l de ClNa

C_{DSNa} (mmol/l).	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	34,5	32,6	31,8	31,6	32,6	32,8
0,08	34,7	33,2	32,1	32,2	33,0	33,2
0,16	35,1	33,7	32,6	32,7	33,4	33,7
0,31	36,0	34,6	33,5	33,6	34,3	34,6
0,63	37,9	36,2	35,3	35,2	36,1	36,5
1,25	41,6	39,9	38,9	38,8	39,8	40,4
2,5	49,1	46,8	46,7	46,7	47,2	47,9
5	64,0	61,1	61,0	61,2	62,0	63,4
10	81,9	78,8	77,4	77,7	79,0	84,6
20	102,6	99,8	97,2	99,5	105	111
40	144	142	144	144	153	161
80	233	232	236	238	256	271

TABLA X-B (Cont.)*

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en ms.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de ClNa

C_{DSNa} (mmol/l).	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	114	105	103	103	104	107
0,08	115	105	103	104	104	108
0,16	115	106	104	104	105	108
0,31	116	107	104	105	106	109
0,63	118	108	106	107	107	111
1,25	122	112	110	110	111	114
2,5	129	119	117	117	117	122
5	143	134	130	131	131	136
10	154	144	141	142	145	150
20	174	165	161	164	168	177
40	215	206	204	206	214	226
80	-	-	-	-	-	-

TABLA X-C

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de CLK

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	14,8	13,35	13,15	13,4	13,1	13,3
0,08	15,4	13,85	13,8	13,95	13,6	13,85
0,16	15,9	14,4	14,1	14,5	14,0	14,1
0,31	16,9	15,3	15,05	15,3	14,9	15,1
0,62	18,8	17,1	16,9	17,05	16,9	17,1
1,25	22,7	20,75	20,6	20,9	20,75	21,15
2,5	30,5	27,9	27,7	28,2	28,3	28,5
5,	46,0	42,1	41,9	42,7	42,7	43,3
10	65,8	61,6	61,2	62,7	63,8	68,2
20,	87,6	81,4	80,2	84,9	86,8	94
40	129	124	126	130	135	143
80.	220	215	219	229	238	231

TABLA X-C (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,16 meq/l de CLK

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	45,4	41,6	41,0	40,3	40,2	40,3
0,08	46,0	42,0	41,8	41,0	40,8	40,8
0,16	46,8	42,5	42,1	41,4	41,2	41,2
0,31	47,4	43,4	43,3	42,2	42,2	42,2
0,62	49,3	45,2	45,2	44,1	43,9	44,2
1,25	53,0	48,8	48,7	47,7	47,8	47,8
2,5	60,4	56,1	55,9	54,9	54,8	54,8
5.	+	70,3	69,8	69,1	69,3	69,7
10	+	84,9	84,9	84,3	87,1	90,6
20	109	104,5	104,5	105	109	114
40	154	147	149	150	155	163
80	249	238	245	248	256	269

TABLA X-C (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de ClK

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	140	130	125	124	123	124
0,08	141	130	126	124	123	124
0,16	146	131	126	125	124	125
0,31	146	132	127	125	124	126
0,62	151	133	129	127	126	127
1,25	+	136	132	131	131	131.
2,5	+	142	139	139	138	138
5	+	+	+	146	149,5	153
10	+	+	+	156	159,0	161.
20	+	177	174	175	179,0	179
40	+	214	213	214	219,0	220
80	-	-	-	-	-	-

TABLA X-D

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TENSIÓACTIVO Y DE LA TEMPERATURA, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de Cl_2Mg

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	11,55	10,8	10,75	10,65	10,6	10,8
0,08	12,1	11,3	11,25	11,1	10,05	11,35
0,16	12,6	11,7	11,65	11,5	11,55	11,8
0,31	13,55	12,7	12,55	12,4	12,5	12,7
0,63	15,45	14,55	14,4	14,3	14,35	14,65
1,25	19,15	18,1	18,05	17,8	17,8	18,4
2,5	26,8	25,15	25,15	24,9	25,05	25,65
5	42,0	39,8	35,8	35,7	36,3	37,8
10	58,3	55,3	54,7	55,0	56,2	58,5
20	81,5	77,9	77,7	78,7	81,3	86,7
40	122	119	121	122	127	134
80	208	210	212	215	225	237

TABLA X-D (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,16 meq/l de Cl_2Mg

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	35,0	32,8	32,2	32,0	31,9	32,4
0,08	35,4	33,2	32,7	32,4	32,3	32,8
0,16	35,9	33,6	33,2	33,0	32,8	33,3
0,31	36,8	34,5	34,1	33,8	33,7	34,2
0,63	38,7	36,2	35,8	35,7	35,6	36,1
1,25	42,6	39,8	39,7	39,1	39,2	39,8
2,5	+	+	+	46,2	46,7	47,0
5	+	+	+	54,0	55,5	57,5
10	+	67,3	66,6	66,2	67,4	70,5
20	98,1	92,7	92,4	92,4	94,9	99.
40	145	139	137	137	141	149
80	-	-	-	-	-	-

TABLA X-D (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de Cl_2Mg

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	105	99,0	97,5	96,0	96,0	97,0
0,08	105	99,5	98,0	96,5	96,5	97,5
0,16	106	99,8	98,5	97,0	97,0	98
0,31	107	100,8	99,5	97,8	98,0	99
0,62	109	102,5	101,5	99,5	99,5	101
1,25	+	106	+	103	103	105
2,5	+	+	+	105	105	110
5	+	+	+	108	108	113
10	+	+	+	115	116	121
20	+	140	140	138	138	144
40	194	184	184	183	184	192
80	278	274	272	276	280	291

TABLA X-R

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN: 1,00 meq/l de BrNa.

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	12,15	11,4	11,4	11,15	11,3	11,35
0,08	12,7	11,95	11,95	11,65	11,8	12,0
0,16	13,3	12,5	12,4	12,15	12,2	12,5
0,31	14,15	13,35	13,4	13,05	13,1	13,4
0,62	16,15	15,2	15,15	14,9	15,1	15,45
1,25	20,1	18,95	19,1	18,75	19,0	19,45
2,5	27,8	26,4	26,6	26,1	26,5	27,05
5	43,1	41,0	41,1	40,6	41,1	42,3
10	65,1	61,3	61,9	61,6	64,9	67,9
20	85,4	82,7	83,7	83,6	88,0	93,8
40	127	126	128	129	137	144
80	219	219	225	226	240	251

TABLA X-E (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN: 3,16 meq/l de BrNa

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	37,5	35,2	34,9	34,0	34,2	35,0
0,08	38,0	35,7	35,3	34,4	34,5	35,4
0,16	38,7	36,2	35,9	34,9	34,9	35,9
0,31	39,5	37,1	36,8	35,8	35,9	36,7
0,62	41,3	38,9	38,3	37,8	37,8	38,9
1,25	45,0	42,8	42,1	41,2	41,6	42,8
2,5	52,8	50,0	49,4	48,8	48,8	50,0
5	67,2	64,2	63,7	63,2	63,1	64,7
10	86	81,8	80,8	80,7	82,8	87,4
20	+	102	101	102	106	113
40	+	146	148	148	155	164
80	239	239	241	241	255	267

TABLA X-E (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de BrNa

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	110	104	102	100	99	100
0,08	112	105	104	101	100	100
0,16	113	105	104	101	100	101
0,31	114	106	105	102	101	102
0,62	115	108	106	104	103	104
1,25	119	111	110	108	106	107
2,5	125	118	116	114	112	114
5	139	132	129	126	125	127
10	150	141	140	139	141	144
20	170	161	160	159	160	166
40	209	201	203	203	205	213
80	295	291	294	296	301	308

TABLA X-F

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en mS.m-1) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de INa

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	10,6	9,98	9,89	9,68	9,58	9,87
0,08	11,15	10,3	10,25	10,05	9,95	10,15
0,16	11,55	10,8	10,65	10,45	10,4	10,55
0,31	12,5	11,7	11,6	11,4	11,2	11,55
0,62	14,55	13,6	13,55	13,25	13,2	13,65
1,25	18,3	17,2	17,1	16,85	16,8	17,3
2,50	26,1	24,55	24,6	24,1	24,05	24,95
5,00	40,7	38,6	38,35	37,9	37,8	39,3
10,00	62,15	58,8	58,4	58,3	60,0	63,1
20,00	82,9	79,7	79,4	80,3	82,8	89,0
40,00	122	121	121	123	128	136
80,00	213	206	212	218	225	242

TABLA X-F (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,16 meq/l de INa.

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	33,2	30,8	30,4	30,0	30,0	30,1
0,08	33,8	31,2	30,9	30,4	30,3	30,5
0,16	34,3	31,7	31,3	30,9	30,7	31,0
0,31	35,3	32,7	32,3	31,8	31,5	32,0
0,63	37,0	34,4	34,0	33,7	33,3	33,8
1,25	40,9	38,0	37,8	37,2	36,8	37,6
2,5	48,0	45,2	44,8	44,3	43,9	44,7
5	62,6	59,6	59,4	58,8	58,3	58,8
10	82,2	76,6	76,1	76,3	77,8	81,2
20	101,5	97,2	96,2	97,7	100	103
40	141	138	139	140	146	151
80	229	228	229	233	245	254

TABLA X-F (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de INa.

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	105	98,0	97,7	95,2	94,7	95,8
0,08	105	98,4	98,0	95,5	95,2	96,5
0,16	106	98,8	98,5	95,9	95,8	96,8
0,31	107	99,5	99	96,6	96,7	97,5
0,63	108	101	100	98,2	98,2	99
1,25	111	104	103	101	101	102
2,5	118	110	109	107	107	108
5	132	123	122	119	119	121
10	144	133	134	131	134	138
20	163	155	154	151	155	161
40	204	196	196	194	201	207
80	284	287	291	290	301	310

TABLA X-G

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en ms.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 1,00 meq/l de SO_4Na_2

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	11,8	11,1	11,0	10,8	10,95	11,1
0,08	12,2	11,55	11,55	11,4	11,45	11,7
0,16	12,65	12,0	11,95	11,75	11,9	12,2
0,31	13,6	12,9	12,9	12,65	12,75	13,1
0,62	15,5	14,7	14,7	14,3	14,6	15,05
1,25	19,1	18,2	18,05	17,95	18,05	18,5
2,5	26,6	25,45	25,15	25,1	25,2	25,55
5	40,8	39,2	38,7	38,4	38,9	40,0
10	62,0	59,0	58,3	58,5	60,7	63,5
20	+	79,4	79,8	79,7	83,7	89,2
40	+	121	123	124	128	137
80	+	203	213	215	225	240

TABLA X-G (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en ms.m^{-1}) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 3,16 meq/l de SO_4Na_2

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	35,2	33,3	32,9	32,6	32,8	33,2
0,08	35,8	34,0	33,3	33,1	33,0	33,9
0,16	36,2	34,6	34,0	33,7	33,6	34,3
0,31	37,1	35,2	35,0	34,4	34,3	35,2
0,62	38,8	36,9	36,5	36,3	36,2	36,9
1,25	42,3	40,2	39,8	39,5	39,3	40,2
2,5	49,4	47,2	46,3	46,3	46,0	47,0
5	63,2	60,4	59,9	59,7	59,6	61,0
10	81,8	77,5	77,3	77,2	78,7	81,9
20	102	98,1	98,4	98,7	101	106
40	143	139	140	141	146	154
80	+	229	234	235	244	259

TABLA X-g (Cont.)

VALORES DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$) DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL TEN-SIOACTIVO, PARA UNA CONCENTRACIÓN 10,00 meq/l de SO_4Na_2

C_{DSNa} (mmol/l)	T (°C)					
	10	20	25	30	40	50
0,00	104	98,5	97	97	96	97
0,08	105	99,0	97	97	96	98
0,16	105	99,5	98	98	96	99
0,31	106	100	99	99	97	100
0,63	108	101	100	100	99	101
1,25	111	105	103	103	102	105
2,5	117	111	110	109	108	111
5	129	123	123	121	120	124
10	141	134	133	133	134	139
20	162	154	154	154	155	162
40	205	194	197	195	203	211
80	288	284	284	289	295	309

4.- ANÁLISIS DE

LOS RESULTADOS.

4.1. ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

De los resultados experimentales, expresados en las tablas anteriores, se pueden deducir ciertas consideraciones de tipo general que pueden servir de apoyo a la hora de interpretar dichos datos y los de CCM derivados de ellos. A continuación se proporciona una visión general de ambos aspectos.

4.1.1. INFLUENCIA DE LAS SALES SOBRE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES.

Independientemente del efecto causado por la temperatura, que se discutirá en el apartado siguiente, las propiedades medidas experimentalmente varían notablemente con la presencia de las sales en las disoluciones.

- Para una concentración de tensioactivo dada, la conductividad específica de la disolución aumenta en la misma forma en que lo hace la fuerza iónica de la disolución y, puesto que la concentración del tensioactivo es constante, este aumento será proporcional a la actividad de la sal en el seno de la disolución. En la Tabla XI (102) se dan los coeficientes de actividad de las sales a distintas concentraciones y en ausencia de tensioactivo; la presencia de éste modifica la actividad de las sales por su influencia sobre la estructura del agua.

- La tensión superficial de las disoluciones acuosas salinas del tensioactivo, para cada concentración del tensioactivo, en general, disminuye al aumentar la concentración de la sal en la disolución. Esto parece indicar que el aumento de la concentración de la sal en la disolución, puesto que las sales captan

TABLA XI

Valores de los coeficientes de actividad en disolución acuosa de los distintos electrolitos en función de su concentración expresada en miliequivalentes/litro.

	C _{SAL} (mN)			
	1,00	3,16	10,00	
SAL			31,62	100,00
CLLi	0,964	0,937	0,899	0,851
CLNa	0,967	0,946 (●)	0,909	0,853 (●)
CLK	0,967	0,941	0,905	0,862
CL ₂ MG	0,890	0,810	0,730	0,648
BrNa	0,968	0,947	0,917	0,868
INa				0,787
SO ₄ Na ₂				0,529

NOTA: los valores del coeficiente de actividad del CLNa señalados con el indicativo (●) están interpolados para concentraciones de 3,00 y 30,00 miliequivalentes/litro, respectivamente.

moléculas de agua para hidratar a sus iones, favorece la tendencia del tensioactivo a acumularse en la interfase líquido-aire de la disolución, provocando de esta forma un mayor descenso de la tensión superficial.

- Se confirma que a igualdad de concentraciones del tensioactivo y de la sal presentes en la disolución, la tensión superficial de las disoluciones acuosas salinas disminuye al aumentar el tamaño del catión salino, es decir, en la dirección ClLi-ClNa-ClK, y al aumentar la carga del mismo, es decir, al pasar del ClLi al Cl₂Mg. En cambio, nada puede generalizarse en el caso de la variación del tamaño y carga de los aniones, ya que no se pueden establecer diferencias significativas en cuanto al descenso de la tensión superficial de las disoluciones.

- La absorbancia de la Rodamina 6-G, siempre que su concentración permanezca constante, es función de la concentración de tensioactivo y de la naturaleza y concentración de la sal presente en la disolución. Resultan muy significativos los efectos del BrNa y del INa. En estos casos, y en el segundo de forma mucho más acusada, se produce una disminución significativa de los valores de la absorbancia de la Rodamina 6-G, en bloque y a lo largo de todo el intervalo de concentraciones del tensioactivo en la disolución, al aumentar la concentración de las sales mencionadas en la disolución acuosa del tensioactivo. Esto puede ser debido a la formación de un compuesto insoluble en el agua, compuesto que estaría formado por el anión de estas sales, Br⁻o I⁻, y la parte catiónica de la Rodamina 6-G (es decir, por una sustitución del anión Cl⁻ que constituye la parte aniónica de la Rodamina 6-G por estos

otros aniones), con lo que la concentración del colorante desciende en el seno de la disolución, tanto más cuanto más concentrada se encuentre la sal, descendiendo como consecuencia el valor de la absorbancia de la Rodamina 6-G a todo lo largo del intervalo de concentraciones del tensioactivo. Por otro lado, esta sustitución del anión de la Rodamina 6-G por parte de los aniones de la sal presente en la disolución explicaría el porqué no se produce el descenso de la absorbancia en el caso de que la sal presente sea el ClNa, puesto que su anión es el mismo que el del colorante y, con él, es soluble.

4.1.2. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA CON LA TEMPERATURA.

De las tablas que representan los valores experimentales de la conductividad específica de las disoluciones acuosas salinas del tensioactivo en función de la temperatura, se deduce que:

- Para una misma concentración tanto de tensioactivo como de sal, dentro de los márgenes de temperatura estudiados, la conductividad específica de las disoluciones comienza a disminuir al aumentar la temperatura, para después de pasar por un mínimo iniciar un aumento. Así pues, la representación de la conductividad específica frente a la temperatura es una curva, en forma de "U".

- Cuando aumenta la concentración de la sal presente en la disolución del tensioactivo se potencian los efectos de la temperatura sobre la conductividad específica, es decir, el

aumento y descenso de la conductividad específica se hace más acusado en sus zonas respectivas o, lo que es lo mismo, aumenta la pendiente de las ramas de la curva.

- Para las disoluciones menos concentradas en tensioactivo, la conductividad específica es menor a temperaturas elevadas que a temperaturas bajas, mientras que, en el caso de las disoluciones concentradas del tensioactivo, los valores más elevados de conductividad específica se producen a altas temperaturas. Es decir, el aumento de la concentración del tensioactivo produce un desplazamiento del mínimo de la representación de la conductividad específica frente a la temperatura hacia valores más bajos de temperatura.

La explicación de lo anteriormente expuesto puede hallarse en la doble influencia que ejerce la temperatura sobre la conductividad específica de las disoluciones acuosas, suponiendo constantes las concentraciones del tensioactivo y de la sal. En efecto, las variaciones de la temperatura actúan sobre la conductividad específica a través de dos mecanismos distintos y contradictorios entre sí:

- Por un lado, un aumento de la temperatura produce una disminución de la viscosidad de las disoluciones acuosas (103) Ahora bien, según Walden (104) la viscosidad de una disolución es inversamente proporcional a su conductividad equivalente pues al disminuir la viscosidad aumenta la movilidad de los iones, por lo que el aumento de la temperatura debe de provocar un aumento de la conductividad específica de la disolución.

- Por otro lado, el aumento de la temperatura produce una disminución de la constante dieléctrica de las disoluciones (105). Esta disminución de la constante dieléctrica se traduce en dos efectos: disminuye la posibilidad de orientación de los dipolos y aumenta el valor de la constante de asociación de pares iónicos y de agregados(106). Ambos efectos conducen a la disminución de la conductividad específica de la disolución.

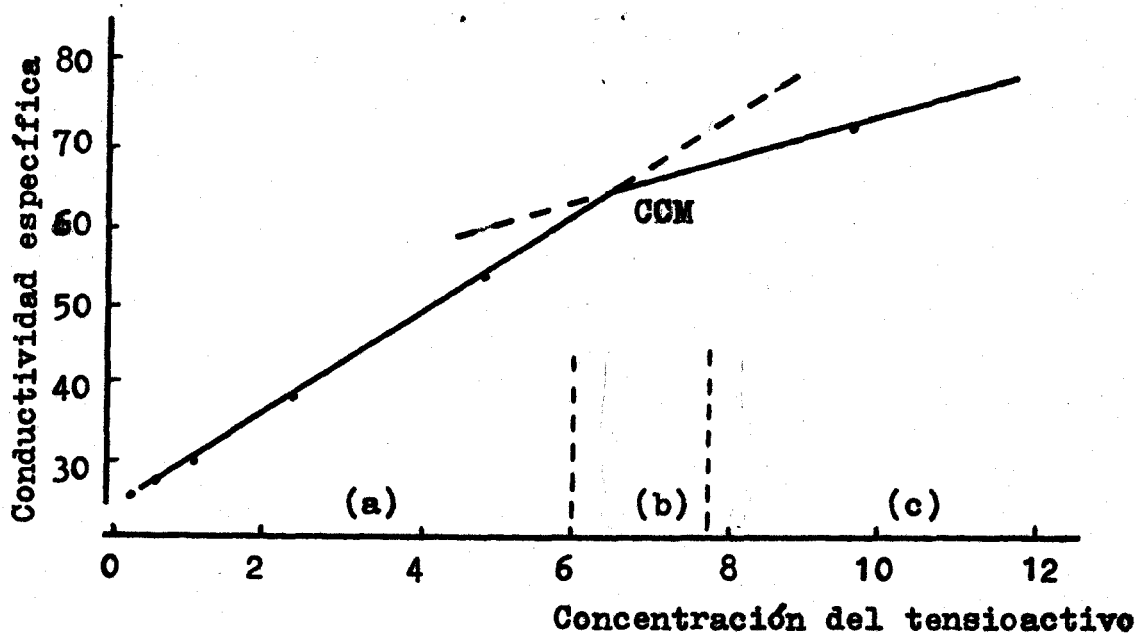
Los efectos que conducen a la disminución de la conductividad específica son los más importantes a temperaturas bajas, haciéndose menos significativos a medida que aumenta la temperatura. De esta forma, para las temperaturas más elevadas, pierden su validez frente a los que conducen al aumento de la conductividad específica, originándose de esta manera la aparición de un mínimo en la variación de la conductividad específica con la temperatura.

4.1.3. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMA CIÓN DE MICELAS A PARTIR DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA.

Tomando como ejemplo el caso de las disoluciones acuosas del n-dodecilsulfato sódico en presencia de 3,16 meq/l de ClLi a la temperatura de 20°C, ejemplo que puede ilustrar la forma de determinar los valores de la CCM a partir de las medidas experimentales realizadas por los tres métodos de medida utilizados, se puede comprobar que la representación de los datos experimentales de la conductividad específica (milisiemens/metro) frente a la concentración del tensioactivo (en milimoles/litro) es la que se expresa en la Figura 9.

En esta figura pueden observarse dos zonas perfectamente diferenciadas y representadas, cada una de ellas, por una línea recta: la zona premicelar (a) o de existencia mayoritaria de la forma monomérica del tensioactivo, y la zona micelar (c) en la que ya se encuentran formadas las micelas. Las pendientes de estas dos rectas, definitorias de cada una de las zonas, son distintas, de forma que las dos rectas se cruzan, determinado en esta intersección la zona (b), que no es otra que la CCM del n-dodecilsulfato sódico, en el caso citado.

FIGURA 9



Las características de las rectas que representan a cada una de las dos zonas, premicelar y micelar, respectivamente, para todos los casos estudiados en las tablas de datos experimentales, ajustadas según el método de los mínimos cuadrados a los datos experimentales, se encuentran expresadas en las Tablas XII y XV.

4.1.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS A PARTIR DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE TENSIÓN SUPERFICIAL.

Siguiendo el ejemplo propuesto en el apartado anterior, la representación de los datos experimentales de la tensión superficial (milinewtones/metro) frente a la concentración del tensioactivo (en milimoles/litro) en la disolución acuosa salina, conduce a la representación dada en la Figura 10-A.

En dicha representación se pueden observar las dos zonas típicas del proceso de la micelización: la de existencia de los monómeros (a), caracterizada por un descenso muy rápido de la tensión superficial cuando aumenta la concentración del tensioactivo en la disolución acuosa, y la de existencia de micelas (c), que se caracteriza por la constancia del valor de la tensión superficial respecto del aumento de la concentración del tensioactivo. En este tipo de representación no es posible determinar con precisión la zona (b) de CCM, puesto que no se acusa un cambio de tensión lo suficientemente brusco como para hacer posible esta determinación.

Ahora bien, si la representación de los datos experimentales de la tensión superficial frente a la concentración del tensioactivo en la disolución acuosa se realiza en escala semilogarítmica, como se expresa en la Figura 10-B, las líneas correspondientes a las zonas premicelar (a) y micelar (c) pasan a ser rectas. Puesto que la pendiente de estas rectas es distinta, se cruzan, quedando determinado en esa intersección el valor de la CCM.

FIGURA 10 - A

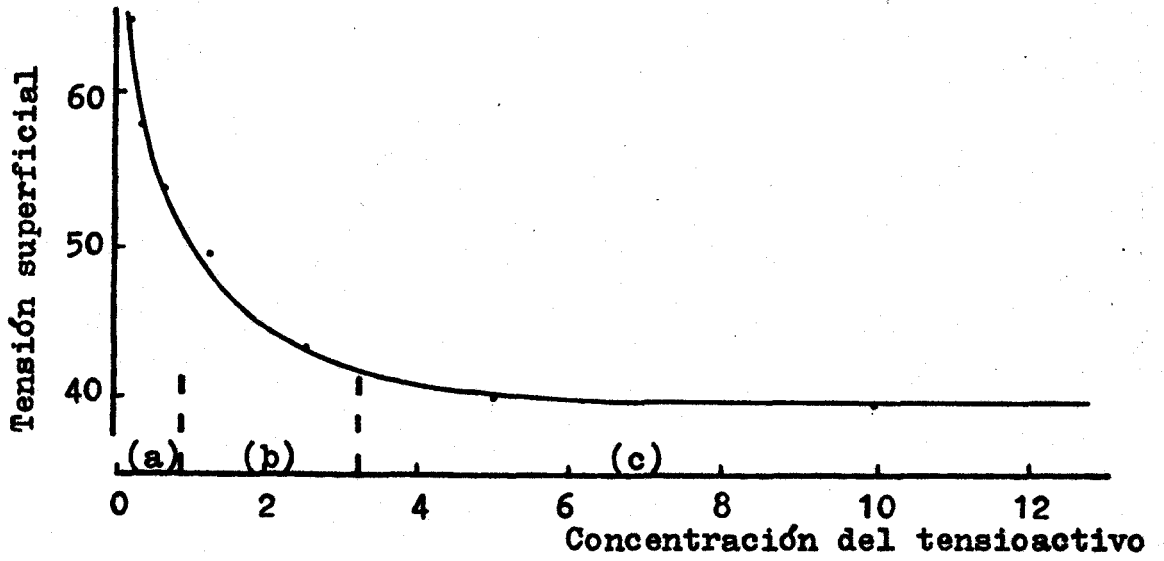
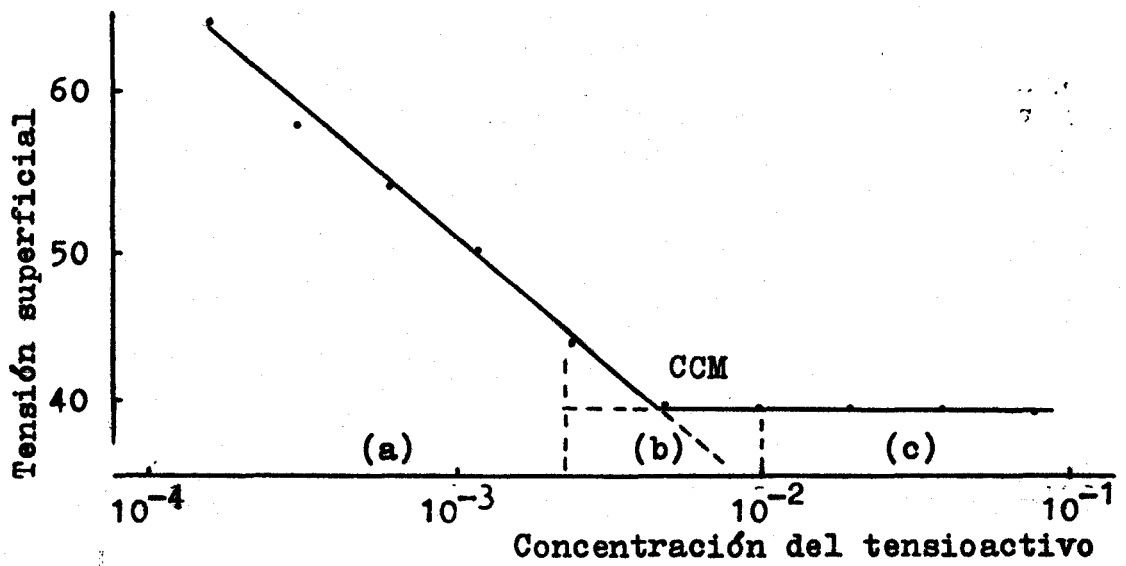


FIGURA 10 - B



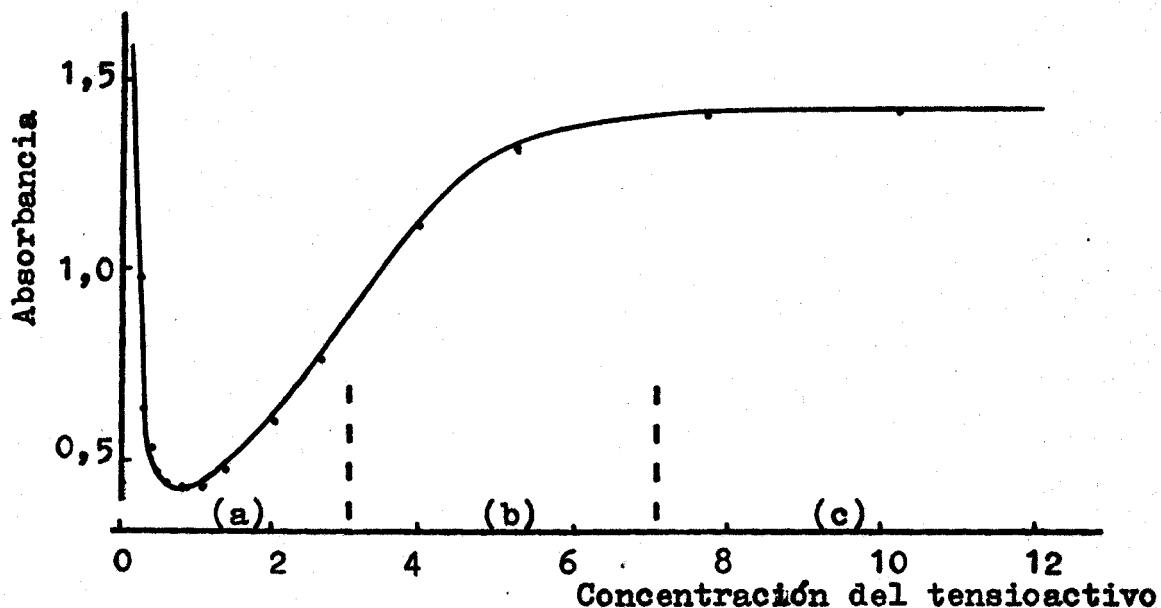
Las rectas, correspondientes a la representación semilogarítmica, que definen el valor de la CCM, se ajustan según el método de los mínimos cuadrados. Las características de estas rectas, tanto en el caso del ejemplo propuesto como en los demás casos estudiados, se encuentran detallados en la Tabla XIII.

4.1.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS A PARTIR DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G.

En el caso de estas medidas, al igual que ocurre con las medidas de la tensión superficial y considerando el mismo ejemplo seguido hasta el momento, la representación directa de la absorbancia de la Rodamina 6-G en las disoluciones acuosas del tensioactivo frente a la concentración de este último, como se puede observar en la Figura 11-A, no proporciona una variación lo suficientemente brusca en la zona (b), comprendida entre las de existencia de los monómeros (a) y de existencia de las micelas (c), como para permitir la determinación precisa de la CCM.

Así pues, se recurre a una representación de la absorbancia frente a la concentración del tensioactivo en escala semilogarítmica. En este caso, aparecen también líneas rectas en las zonas premicelar (a) y micelar (c), como se puede observar en la Figura 11-B. Dichas rectas determinan, en su intersección, el valor de la CCM (b). Estas rectas, representativas de las zonas premicelar y micelar, se ajustan según el método de los mínimos cuadrados. Sus características, tanto en

FIGURA 11 - A



el caso del ejemplo propuesto como en el de los demás casos es estudiados, aparecen reflejadas en la Tabla XIV.

4.1.6. COMENTARIOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS RECTAS QUE DEFINEN LOS VALORES DE LA CCM.

En las Tablas XII, XIII, XIV y XV, se proporcionan las características, ordenada en el origen y pendiente, de las rectas que permiten el cálculo de los valores de la CCM del n-do decilsulfato sódico en disolución acuosa. Las tablas se encuentran clasificadas según el método de medida utilizado para obtener los resultados experimentales: en la Tabla XIII se expresan las características de las rectas ajustadas a las medidas experimentales de tensión superficial; en la Tabla XIV, las ajustadas a las de la absorbancia de la Rodamina 6-G y en las

FIGURA 11 - B

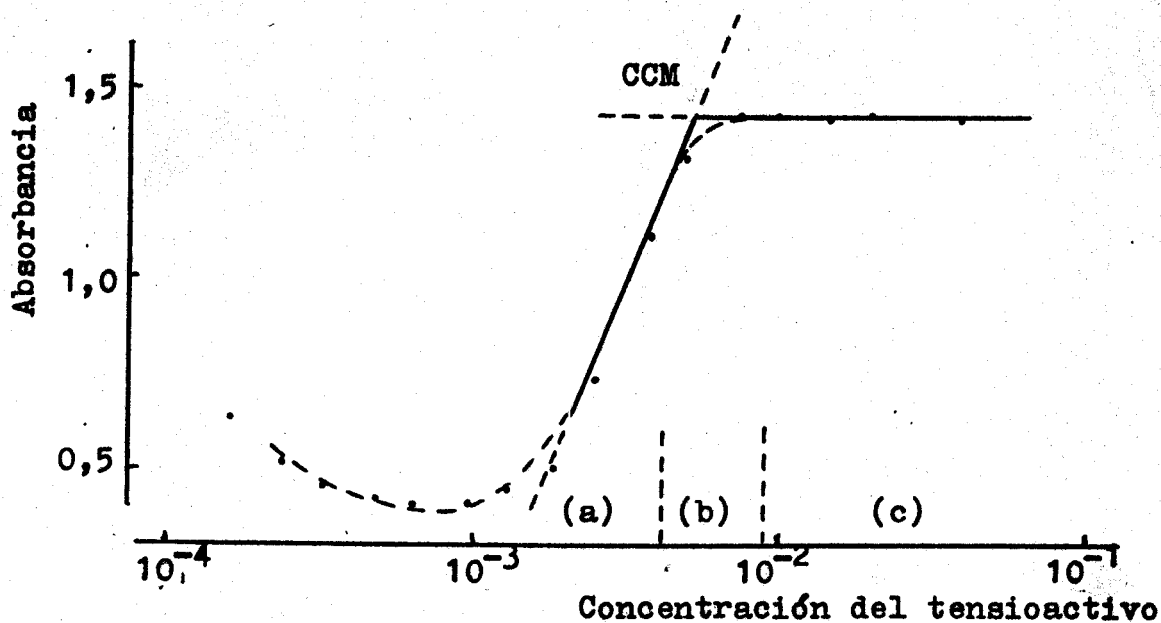
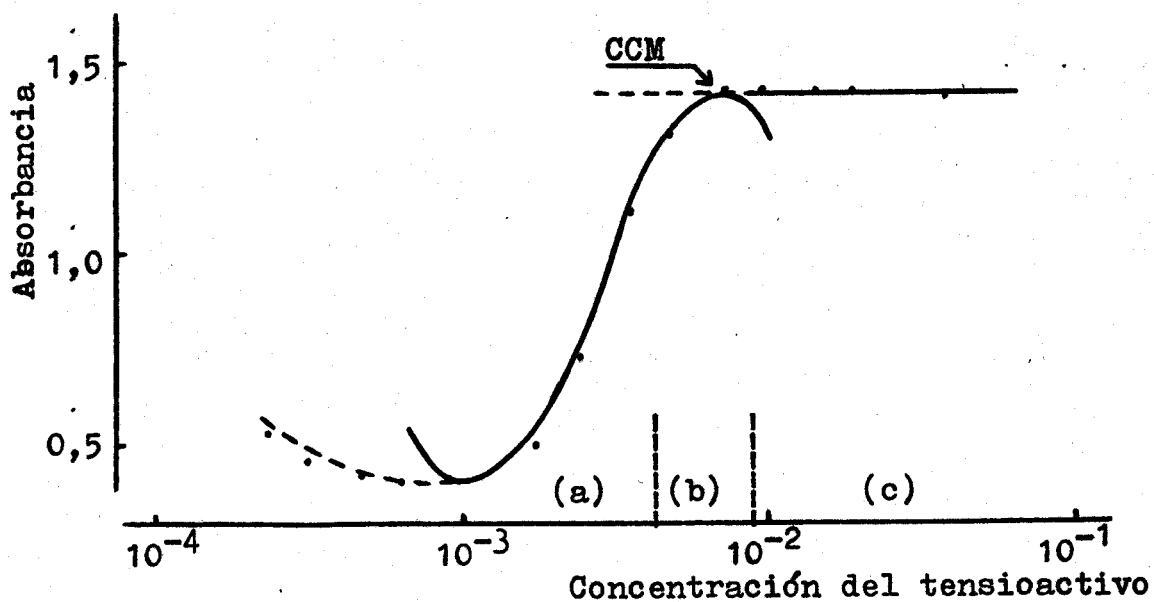


FIGURA 11 - C



Tablas XII y XV, las ajustadas a las de la conductividad específica.

En estas tablas se dan, asimismo, los límites de confianza de la ordenada en el origen y de la pendiente y, en su caso, los de los valores experimentales medios de cada una de estas rectas. Estos límites de confianza han sido determinados, en función del número de datos a los que se ajustan las rectas, para una $P = 0,05$.

Hay que resaltar que todas las rectas que aparecen en las tablas, tanto las correspondientes a la zona premicelar como las correspondientes a la zona micelar de concentraciones del tensioactivo y salvo aquellas que se indican al pie de cada una de la tablas citadas, presentan unos niveles de significación, calculados en base al número de datos disponibles y al coeficiente de correlación, inferiores a una milésima ($P < 0,001$).

4.1.7. CONSIDERACIONES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

En las tablas siguientes se ofrecen las características de las dos rectas, la correspondiente a la zona premicelar, de existencia mayoritaria de monómeros del tensioactivo, y la correspondiente a la zona micelar, que ajustadas a los datos experimentales permiten la determinación de la CCM.

En el caso correspondiente a las medidas de la conductividad específica, tanto en las tablas en las que se expresa su variación con la concentración salina a 20°C (tabla XII)

como en las de su variación con la temperatura (tabla XV), la línea correspondiente a la zona premicelar tiene una pendiente mayor que la correspondiente a la zona micelar, aunque sus coeficientes de correlación son del mismo orden.

En el caso relativo a las medidas de la tensión superficial (tabla XIII), la zona premicelar está caracterizada por una línea recta descendente. En la zona micelar de concentraciones del tensioactivo la recta que representa los valores de la tensión superficial es horizontal, es decir, tiene un valor constante de ordenada (tensión superficial) y se representa en las tablas de las características de estas rectas por este valor constante, tomado como media de los datos de tensión superficial correspondientes a esta zona.

En la zona micelar de la representación de los valores de la absorbancia de la Rodamina 6-G en la disolución acuosa del tensioactivo (Tabla XIV), el valor de la absorbancia es constante y la recta representa la variación de la absorbancia con la concentración del tensioactivo es horizontal o, lo que es lo mismo, de pendiente nula.

Caso distinto es el de la zona premicelar de concentraciones del tensioactivo. Para concentraciones más bajas que la CCM, la Rodamina 6-G se encuentra formando una sal con los monómeros del tensioactivo, como se discutió con anterioridad.

El cambio estructural que se produce desde la sal colorante - monómero hasta la micela (con el colorante incorporado en ella) es muy brusco en la representación semilogarítmica de los valores de absorbancia frente a la concentración del tensioactivo. La línea recta que representa la zona premicelar

próxima a la formación micelar posee una verticalidad muy acusada, por lo que en algunos casos excepcionales los marcados con el indicativo (!) en la Tabla XIV, se dispone de sólo dos datos para determinar las características de estas rectas.

Llegados a este punto conviene indicar que los valores de la CCM del tensioactivo obtenidos a partir de las medidas de la absorbancia de la Rodamina 6-G, vistos los inconvenientes que supone el ajuste de los datos experimentales de absorbancia en la zona premicelar de concentraciones del tensioactivo a una recta, se han intentado evaluar en base a la intersección de una línea recta, correspondiente a la zona micelar de concentraciones del tensioactivo, y una línea curva de grado tres ($y = a.x^3 + c.x + d$) ajustada a los datos experimentales correspondientes a la zona premicelar, como puede observarse en la Figura 11-C.

Sin embargo, esta segunda forma de determinación de los valores de la CCM no aporta ninguna ventaja sustancial con respecto a la forma primitiva, puesto que una curva del tipo citado, perfectamente regular, es más difícil de ajustar a los datos experimentales y, por tanto, puede conducir a interpretaciones más alejadas de la realidad.

Asímismo, se ha estudiado el punto de inflexión de la curva de grado tres, sin alcanzar resultados aceptables.

TABLA XII

GARACTERÍSTICAS DE LAS RECTAS QUE DEFINEN LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LA SAL INORGÁNICA PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDAS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA, Y SUS LÍMITES DE CONFIANZA PARA $P = 0,05$.

SAL	C_{SAL} (meq/l)	ZONA PREMICELAR		ZONA MICELAR	
		Ordenada origen	Pendiente	Ordenada origen	Pendiente
SIN SALES		0,4 ± 0,2	6000 ± 100	28 ± 2	2300 ± 100
CLL1	1,00	8,8 ± 0,1	5800 ± 50	35 ± 2	2250 ± 50
	3,16	27,0 ± 0,1	5800 ± 100	51 ± 2	2300 ± 100
	10,00	82,0 ± 0,1	5700 ± 50	103 ± 1	2285 ± 5
	31,62	276,1 ± 0,2	4000 ± 100	283 ± 1	2250 ± 50

TABLA XII (Cont.)

BrNa	1,00	11,5 ± 0,1	5900 ± 50	38 ± 2	2300 ± 100
	3,16	35,3 ± 0,1	5800 ± 100	58 ± 2	2300 ± 100
	10,00	104,4 ± 0,2	5500 ± 100	119 ± 2	2100 ± 100
	31,62	318,0 ± 0,1	4800 ± 100	324 ± 1	2000 ± 50
	100,00	957,8 ± 0,1	3500 ± 500 (●)	960 ± 1	1900 ± 50
INa	1,00	10,0 ± 0,1	5800 ± 100	36 ± 2	2200 ± 100
	3,16	30,8 ± 0,1	5750 ± 50	54 ± 2	2200 ± 100
	10,00	97,9 ± 0,1	5100 ± 100	112 ± 2	2200 ± 100
	31,62	300,6 ± 0,1	4700 ± 100	307 ± 1	2050 ± 50
	100,00	887,9 ± 0,1	8500 ± 100 (○)	895 ± 1	1700 ± 100
SO ₄ Na ₂	1,00	11,2 ± 0,1	5650 ± 50	38 ± 1	2060 ± 10
	3,16	33,5 ± 0,1	5400 ± 50	55 ± 2	2200 ± 100
	10,00	98,6 ± 0,1	5000 ± 100	112 ± 2	2100 ± 100
	31,62	281,7 ± 0,1	5100 ± 100	289 ± 1	2050 ± 50
	100,00	787,5 ± 0,1	5500 ± 500 (●)	790 ± 1	1960 ± 10

TABLA XII (Cont.)

CLNa	1,00	11,0 ± 0,1	5800 ± 50	37 ± 1	2250 ± 50
	3,00	32,6 ± 0,1	6200 ± 50	57 ± 1	2200 ± 50
	10,00	105,1 ± 0,1	5800 ± 100	124 ± 1	2050 ± 10
	30,00	300,2 ± 0,2	5200 ± 100	308 ± 1	2000 ± 10
	100,00	927,0 ± 0,5	6000 ± 1000 (●)	930 ± 5	1500 ± 500 (o)
CLK	1,00	13,5 ± 0,1	5700 ± 50	38 ± 2	2200 ± 100
	3,16	41,6 ± 0,1	5750 ± 50	60 ± 2	2200 ± 100
	10,00	130,6 ± 0,1	4750 ± 50	140 ± 1	1850 ± 10
Cl ₂ Mg	1,00	10,8 ± 0,1	5800 ± 50	33 ± 2	2200 ± 100
	3,16	32,7 ± 0,1	5600 ± 100	44 ± 2	2500 ± 500 (x)
	10,00	99,0 ± 0,1	5600 ± 100	101 ± 2	1400 ± 50

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ salvo en los casos: (●) en los que $P < 0,01$; (o) en los que $P < 0,02$ y (x) en los que $P < 0,05$

TABLA XIII

CARACTERÍSTICAS DE LAS RECTAS QUE DEFINEN LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LA SAL INORGÁNICA PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDAS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL, Y SUS LÍMITES DE CONFIANZA PARA P = 0,05.

SAL	C _{SAL} (meq/l)	ZONA PREMICELAR		ZONA MICELAR	
		Ordenada origen	Pendiente	Valor medio de Tensión superficial	
SIN SALES		+ 4,0 ± 0,1	- 14,7 ± 0,1	36,2 ± 0,2	
CLLi	1,00	+ 1 ± 1	- 17 ± 3	39,1 ± 0,1	
	3,16	- 1 ± 1	- 17 ± 2	39,6 ± 0,2	
	10,00	- 9 ± 1	- 18 ± 2	39,9 ± 0,4	
	31,62	- 18,0 ± 0,5	- 20 ± 1	39,1 ± 0,3	
	100,00	- 30 ± 1	- 22 ± 4 (●)	39,0 ± 0,5	

TABLA XIII (Cont.)

ClNa	1,00	+ 4,0 ± 0,5	- 15 ± 11	39,0 ± 0,5
	3,00	+ 0,5 ± 0,5	- 15,5 ± 0,5	38,3 ± 0,3
	10,00	- 7 ± 1	- 17 ± 3	37,5 ± 0,4
	30,00	- 19,0 ± 0,5	- 19 ± 1	36,4 ± 0,3
	100,00	- 32, ± 1	- 20 ± 4 (●)	34,1 ± 0,2
ClK	1,00	+ 2,5 ± 0,5	- 16 ± 1	38,5 ± 0,5
	3,16	- 8,5 ± 0,5	- 19 ± 2	37,8 ± 0,4
	10,00	- 16,0 ± 0,5	- 18 ± 1	36,1 ± 0,3
	31,62	- 31 ± 1	- 22 ± 4 (●)	33,5 -
	100,00	_____	_____	_____
Cl ₂ Mg	1,00	- 18,0 ± 0,5	- 20,0 ± 0,5	38,5 ± 0,5
	3,16	- 21,0 ± 0,5	- 20,0 ± 0,5	37,9 ± 0,4
	10,00	- 35,0 ± 0,5	- 23 ± 2	37,3 ± 0,1
	31,62	- 29,0 ± 0,5	- 20 ± 1	36,0 ± 0,4
	100,00	_____	_____	_____

TABLA XIII (Cont.)

BrNa	1,00	- 7,5 ± 0,5	- 20 ± 1	39,3 ± 0,4
	3,16	- 5,5 ± 0,5	- 19 ± 2	39,0 ± 0,3
	10,00	- 8,0 ± 0,5	- 18 ± 2	38,2 ± 0,4
	31,62	- 19,5 ± 0,5	- 20 ± 1	36,6 ± 0,4
	100,00	- 26,5 ± 0,5	- 20 ± 1	34,8 ± 0,3
INa	1,00	- 9 ± 1	- 22 ± 4	39,6 ± 0,2
	3,16	- 5 ± 1	- 19 ± 3	38,5 ± 0,4
	10,00	- 10,5 ± 0,5	- 19,5 ± 0,5	37,8 ± 0,3
	31,62	- 19,0 ± 0,5	- 21 ± 2	36,7 ± 0,3
	100,00	- 18,5 ± 0,5	- 18,5 ± 0,5	34,8 ± 0,3
SO ₄ Na ₂	1,00	- 10 ± 1	- 22 ± 4 (●)	39,2 ± 0,3
	3,16	- 19,0 ± 0,5	- 25 ± 3 (●)	38,8 ± 0,4
	10,00	- 13,0 ± 0,5	- 21 ± 1	38,1 ± 0,4
	31,62	- 7,5 ± 0,5	- 16,9 ± 0,2	37,0 ± 0,5
	100,00	- 16,0 ± 0,5	- 17 ± 1	35,5 ± 0,3

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ salvo en los casos:
 (●) en los que son $P < 0,01$.

TABLA XIV

CARACTERÍSTICAS DE LAS RECTAS QUE DEFINEN LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LA SAL INORGÁNICA PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDAS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G, Y SUS LÍMITES DE CONFIANZA PARA

P = 0,05.

SAL	C _{SAL} (meq/l)	ZONA PREMICELAR		ZONA MICELAR	
		Ordenada origen	Pendiente	Valor medio de Absorbancia RHD 6-G.	
SIN SALES					
		6,38 ± 0,02	2,270 ± 0,005 (!)	1,390 ± 0,005	
	1,00	5,504 ± 0,001	1,845 ± 0,005	1,43 ± 0,01	
	3,16	5,80 ± 0,05	1,9 ± 0,2	1,436 ± 0,001	
CLL1	10,00	5,257 ± 0,001	1,650 ± 0,002	1,43 ± 0,01	
	31,62	5,2 ± 0,1	1,5 ± 0,5 (●)	1,410 ± 0,005	
	100,00	7,20 ± 0,05	2,0 ± 0,5 (●)	1,410 ± 0,005	

TABLA XIV (Cont.)

BrNa	1,00	5,40 ± 0,05	1,8 ± 0,2	(●)	1,43 ± 0,01
	3,16	5,75 ± 0,05	2,0 ± 0,5	(○)	1,43 ± 0,01
	10,00	5,00 ± 0,05	1,5 ± 0,5	(○)	1,27 ± 0,01
	31,62	2,85 ± 0,05	1,0 ± 0,5	(○)	0,71 ± 0,01
	100,00	1,00 ± 0,05	0,22 ± 0,01	(!)	0,350 ± 0,005
INa	1,00	4,20 ± 0,05	1,4 ± 0,2	(●)	1,125 ± 0,005
	3,16	2,50 ± 0,05	0,94 ± 0,02	(!)	0,42 ± 0,01
	10,00	0,945 ± 0,005	0,30 ± 0,05	(x)	0,170 ± 0,005
	31,62	0,175 ± 0,005	0,06 ± 0,01	(x)	0,029 ± 0,001
	100,00	0,30 ± 0,05	0,08 ± 0,02	(!)	0,040 ± 0,005
SO ₄ Na ₂	1,00	5,90 ± 0,05	1,99 ± 0,01	(!)	1,495 ± 0,005
	3,16	5,25 ± 0,05	1,7 ± 0,2	(●)	1,405 ± 0,01
	10,00	4,35 ± 0,02	1,3 ± 0,1		1,400 ± 0,005
	31,62	6,9 ± 0,1	2 ± 1	(≠)	1,47 ± 0,01
	100,00	5,46 ± 0,01	1,4 ± 0,1		1,380 ± 0,005

TABLA XIV (Cont.)

ClNa	1,00	7,10 ± 0,05	2,55 ± 0,01	(!)	1,430 ± 0,005
	3,00	5,55 ± 0,05	1,77 ± 0,01	(!)	1,410 ± 0,002
	10,00	6,20 ± 0,05	1,96 ± 0,01	(!)	1,410 ± 0,005
	30,00	6,45 ± 0,05	1,87 ± 0,01	(!)	1,40 ± 0,01
	100,00	5,55 ± 0,05	1,43 ± 0,02	(!)	1,415 ± 0,005
ClK	1,00	7,45 ± 0,05	2,63 ± 0,01	(!)	1,440 ± 0,005
	3,16	7,9 ± 0,1	3 ± 1	(x)	1,435 ± 0,005
	10,00	7,30 ± 0,05	2,35 ± 0,01	(!)	1,41 ± 0,01
Cl ₂ Mg	1,00	8,15 ± 0,05	2,57 ± 0,01	(!)	1,415 ± 0,005
	3,16	10,20 ± 0,05	3,13 ± 0,01	(!)	1,410 ± 0,005
	10,00	10,15 ± 0,05	2,98 ± 0,01	(!)	1,410 ± 0,005
	31,62	16,05 ± 0,05	4,69 ± 0,01	(!)	1,390 ± 0,005

NOTAS: - Las rectas señaladas con (!) se han obtenido por ajuste de dos datos experimentales solamente.

- Los niveles de significación de las rectas son $P < 0,001$ salvo en los casos: (o) en los que $P < 0,01$; (x) $P < 0,02$; (x) $P < 0,05$ y (x) $P < 0,1$.

TABLA XV

CARACTERÍSTICAS DE LAS RECTAS QUE DEFINEN LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, EN FUNCIÓN DE LAS SALES PRESENTES EN LA DISOLUCIÓN, DE SU CONCENTRACIÓN Y DE LA TEMPERATURA, OBTENIDAS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA, Y SUS LÍMITES DE CONFIANZA PARA $P = 0,05$.

SAL	C ^{SAL} (meq/l)	T(°C)	ZONA PREMICELAR		ZONA MICELAR	
			Ordenada origen	Pendiente	Ordenada origen	Pendiente
SIN SALES	10		0,5 ± 0,2	6200 ± 100	33 ± 1	2200 ± 100
	20		0,4 ± 0,2	6000 ± 100	28 ± 2	2300 ± 100
	25		0,4 ± 0,2	6000 ± 100	27 ± 2	2400 ± 100
	30		0,4 ± 0,2	6000 ± 100	27 ± 2	2400 ± 100
	40		0,4 ± 0,2	6000 ± 100	28 ± 2	2600 ± 100
	50		0,5 ± 0,2	6400 ± 100	30 ± 1	2800 ± 50

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	10	9,2 ± 0,1	6100 ± 50	39 ± 2	2200 ± 100
	20	8,8 ± 0,1	5800 ± 50	35 ± 2	2250 ± 50
1,00	25	8,7 ± 0,2	5900 ± 100	35 ± 2	2300 ± 100
	30	8,7 ± 0,2	5900 ± 100	35 ± 2	2300 ± 100
	40	8,8 ± 0,1	5900 ± 50	35 ± 2	2500 ± 50
	50	8,8 ± 0,1	6150 ± 50	38 ± 1	2650 ± 50
	10	27,9 ± 0,1	6000 ± 50	57 ± 1	2080 ± 20
	20	27,0 ± 0,1	5800 ± 100	51 ± 2	2300 ± 100
3,16	25	26,5 ± 0,2	5700 ± 100	50 ± 1	2300 ± 50
<u>CLL1</u>	30	26,4 ± 0,1	5700 ± 100	50 ± 1	2350 ± 50
	40	27,1 ± 0,2	5800 ± 100	51 ± 1	2500 ± 100
	50	26,8 ± 0,1	6100 ± 100	53 ± 1	2650 ± 50
	10	87,6 ± 0,1	5450 ± 50	109 ± 2	2200 ± 100
	20	82,0 ± 0,1	5700 ± 50	103 ± 1	2285 ± 5
	25	80,7 ± 0,1	5300 ± 50	99 ± 2	2300 ± 50
10,00	30	79,8 ± 0,1	5200 ± 100	97 ± 2	2300 ± 50
	40	81,5 ± 0,1	5510 ± 20	101 ± 2	2500 ± 100
	50	82,1 ± 0,1	5800 ± 100	104 ± 1	2600 ± 50

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	10	4,7 ± 0,1	6050 ± 50	42 ± 1	2200 ± 100
	20	11,0 ± 0,1	5800 ± 50	37 ± 1	2250 ± 50
1,00	25	10,9 ± 0,1	5850 ± 50	36 ± 1	2350 ± 50
	30	10,9 ± 0,1	5900 ± 100	36 ± 1	2400 ± 50
	40	10,9 ± 0,1	5900 ± 100	37 ± 1	2500 ± 50
	50	11,2 ± 0,3	6000 ± 100	39 ± 1	2650 ± 50
	10	34,2 ± 0,1	6000 ± 100	59 ± 1	2200 ± 100
	20	32,6 ± 0,1	6200 ± 50	57 ± 1	2200 ± 50
	25	31,7 ± 0,1	5900 ± 100	53 ± 2	2300 ± 100
3,00	30	31,7 ± 0,2	5900 ± 100	54 ± 1	2300 ± 100
	40	32,5 ± 0,1	5900 ± 50	54 ± 1	2500 ± 50
	50	32,7 ± 0,1	6150 ± 50	57 ± 2	2700 ± 100
	10	114,6 ± 0,1	5800 ± 100	134 ± 1	2000 ± 100
	20	105,1 ± 0,1	5800 ± 100	124 ± 1	2050 ± 10
	25	103,0 ± 0,1	5500 ± 100	120 ± 1	2100 ± 50
10,00	30	103,6 ± 0,1	5600 ± 50	121 ± 1	2150 ± 50
	40	104,1 ± 0,1	5500 ± 100	121 ± 1	2300 ± 100
	50	107,5 ± 0,1	5800 ± 100	126 ± 1	2500 ± 100

CLNa

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	10	14,9 ± 0,1	6220 ± 10	43 ± 2	2200 ± 100
	20	13,5 ± 0,1	5700 ± 50	38 ± 2	2200 ± 100
1,00	25	13,3 ± 0,1	5750 ± 50	37 ± 2	2300 ± 100
	30	13,5 ± 0,1	5850 ± 50	37 ± 2	2400 ± 100
	40	13,2 ± 0,2	5900 ± 100	37 ± 2	2500 ± 100
	50	13,3 ± 0,2	6000 ± 100	41 ± 2	2600 ± 100
	20	41,6 ± 0,1	5750 ± 50	60 ± 2	2200 ± 100
	25	41,5 ± 0,2	5700 ± 100	59 ± 2	2300 ± 100
	30	40,5 ± 0,1	5750 ± 50	58 ± 2	2400 ± 100
3,16	40	40,4 ± 0,1	5800 ± 50	60 ± 5	2400 ± 100
	50	40,4 ± 0,1	5900 ± 100	65 ± 5	2600 ± 100
	20	130,6 ± 0,1	4750 ± 50	140 ± 1	1850 ± 10
	25	125,6 ± 0,1	5500 ± 100	136 ± 1	1930 ± 10
10,00	30	123,8 ± 0,2	6000 ± 500	136 ± 1	1950 ± 50
	40	122,9 ± 0,5	6000 ± 500	139 ± 1	2000 ± 50
	50	124,1 ± 0,1	5800 ± 100	141 ± 2	2000 ± 100

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	10	11,6 ± 0,1	6070 ± 10	38 ± 2	2150 ± 50
	20	10,8 ± 0,1	5800 ± 50	33 ± 2	2200 ± 100
1,00	25	10,7 ± 0,1	5750 ± 50	32 ± 1	2250 ± 50
	30	10,6 ± 0,1	5800 ± 50	32 ± 1	2300 ± 50
	40	10,7 ± 0,1	5800 ± 100	32 ± 1	2400 ± 50
	50	10,9 ± 0,1	5900 ± 100	34 ± 2	2500 ± 100
	10	34,9 ± 0,1	6100 ± 100	51 ± 1	2370 ± 10
	20	32,7 ± 0,1	5600 ± 100	44 ± 2	2500 ± 500 (x)
	25	32,2 ± 0,1	6000 ± 500	45 ± 5	2500 ± 500 (x)
3,16	30	32,0 ± 0,1	5700 ± 100	43 ± 2	2400 ± 100
	40	31,8 ± 0,1	5950 ± 50	44 ± 2	2500 ± 100
	50	32,4 ± 0,1	5900 ± 100	45 ± 2	2600 ± 100
	20	99,0 ± 0,1	5600 ± 100	101 ± 1	1400 ± 50
	25	97,5 ± 0,1	6500 ± 100	102 ± 1	1400 ± 50
10,00	30	96,1 ± 0,1	5500 ± 100	102 ± 1	1400 ± 50
	40	96,1 ± 0,1	5500 ± 500	102 ± 1	1500 ± 500 (x)
	50	96,9 ± 0,1	7000 ± 500	107 ± 1	1500 ± 100

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ salvo en los casos: (x) en los que $P < 0,05$.

TABLA XV (Cont.)

	10	12,3 ± 0,1	6150 ± 50	41 ± 2	2200 ± 100
	20	11,5 ± 0,1	5900 ± 50	38 ± 2	2300 ± 100
	25	11,5 ± 0,1	5900 ± 100	37 ± 2	2300 ± 100
1,00	30	11,3 ± 0,1	5900 ± 50	37 ± 1	2400 ± 100
	40	11,4 ± 0,1	6000 ± 100	38 ± 1	2500 ± 100
	50	11,6 ± 0,1	6150 ± 50	41 ± 1	2600 ± 100
	10	37,7 ± 0,1	5900 ± 100	64 ± 1	2190 ± 10
	20	35,3 ± 0,1	5800 ± 100	58 ± 2	2300 ± 100
	25	34,9 ± 0,1	5750 ± 50	57 ± 2	2300 ± 100
3,16	30	34,0 ± 0,1	5900 ± 100	57 ± 1	2300 ± 50
	40	34,1 ± 0,1	5800 ± 100	57 ± 2	2500 ± 100
	50	35,0 ± 0,2	6000 ± 100	62 ± 1	2560 ± 10
	10	112,2 ± 0,1	5350 ± 50	129 ± 2	2050 ± 50
	20	104,4 ± 0,2	5500 ± 100	119 ± 2	2100 ± 100
	25	103,5 ± 0,1	5100 ± 100	117 ± 2	2200 ± 100
10,00	30	101,0 ± 0,5	5300 ± 100	115 ± 2	2200 ± 100
	40	99,6 ± 0,1	5200 ± 100	115 ± 2	2300 ± 100
	50	100,3 ± 0,2	5500 ± 100	120 ± 1	2350 ± 50

BrNa

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	10	10,7 ± 0,1	6000 ± 100	39 ± 2	2200 ± 100
	20	10,0 ± 0,1	5800 ± 100	36 ± 2	2200 ± 100
1,00	25	9,9 ± 0,2	5700 ± 100	35 ± 2	2200 ± 100
	30	9,7 ± 0,1	5700 ± 100	34 ± 2	2300 ± 100
	40	9,6 ± 0,1	5700 ± 100	35 ± 2	2400 ± 100
	50	9,8 ± 0,2	5900 ± 100	37 ± 2	2600 ± 100
	10	33,4 ± 0,1	5850 ± 50	60 ± 5	2100 ± 100
	20	30,8 ± 0,1	5750 ± 50	54 ± 2	2200 ± 100
	25	30,4 ± 0,1	5800 ± 50	53 ± 2	2200 ± 100
3,16	30	30,0 ± 0,1	5750 ± 50	50 ± 5	2300 ± 100
	40	29,7 ± 0,1	5700 ± 50	52 ± 2	2400 ± 100
	50	30,1 ± 0,2	5900 ± 100	55 ± 5	2500 ± 100
	10	105,1 ± 0,1	5400 ± 100	124 ± 1	2000 ± 10
	20	97,9 ± 0,1	5100 ± 100	112 ± 2	2200 ± 100
	25	97,5 ± 0,1	4900 ± 100	110 ± 2	2200 ± 100
10,00	30	95,1 ± 0,1	4700 ± 100	107 ± 2	2300 ± 100
	40	95,0 ± 0,1	4900 ± 100	108 ± 2	2400 ± 100
	50	96,0 ± 0,1	5100 ± 100	111 ± 2	2500 ± 100

INa

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

TABLA XV (Cont.)

	20	11,2 ± 0,1	5650 ± 50	38 ± 1	2060 ± 10
	25	11,2 ± 0,1	5500 ± 50	36 ± 1	2200 ± 50
1,00	30	11,0 ± 0,1	5500 ± 100	35 ± 1	2250 ± 50
	40	11,1 ± 0,2	5600 ± 50	36 ± 2	2400 ± 100
	50	11,3 ± 0,1	5750 ± 50	38 ± 2	2500 ± 100
	10	35,4 ± 0,1	5600 ± 50	61 ± 1	2050 ± 50
	20	33,5 ± 0,1	5400 ± 50	55 ± 2	2200 ± 100
	25	33,1 ± 0,2	5300 ± 100	55 ± 5	2200 ± 100
	30	32,8 ± 0,1	5400 ± 50	53 ± 2	2300 ± 100
	40	32,7 ± 0,1	5400 ± 100	54 ± 2	2400 ± 100
	50	33,4 ± 0,1	5500 ± 50	55 ± 2	2500 ± 100
	10	104,8 ± 0,1	4900 ± 100	121 ± 1	2100 ± 50
	20	98,6 ± 0,1	5000 ± 100	112 ± 2	2100 ± 100
	25	97,1 ± 0,2	5300 ± 100	111 ± 1	2150 ± 50
10,00	30	97,3 ± 0,2	4700 ± 100	110 ± 2	2200 ± 100
	40	95,8 ± 0,1	4900 ± 100	110 ± 1	2300 ± 50
	50	98,2 ± 0,2	5200 ± 100	114 ± 1	2450 ± 50

SO₄Na₂

3,16

10,00

NOTA: Los niveles de significación de estas rectas son $P < 0,001$ en todos los casos.

4.1.8. DATOS DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACION DE MICELAS DEL N-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA.

Los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, con o sin la presencia de sales inorgánicas en la disolución, vienen dados en las Tablas XVI, XVII, XVIII y XIX. En la primera de ellas (Tabla XVI) se encuentran reflejados los datos de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa en función del tipo y concentración de sal inorgánica presente en la disolución, determinado a 20°C según el método de medidas de la conductividad específica. En la Tabla XVII, se encuentran los obtenidos por medidas de la tensión superficial. En la Tabla XVIII, los hallados por el método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G. Por último, en la Tabla XIX, se expresan los datos de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa según el tipo y concentración de sal inorgánica presente en la disolución, determinados según el método de medida de la conductividad específica, en función de las temperaturas a las que se realizan dichas medidas.

4.1.9. ERRORES DE LOS VALORES DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PA RA LA FORMACIÓN DE LAS MICELAS.

Los datos de la CCM se obtienen, en los tres métodos de medida que se han estudiado, a partir de la intersección de dos líneas rectas ajustadas a los datos experimentales por el método de los mínimos cuadrados.

La utilización de estas dos rectas introduce ciertos errores inherentes al proceso de cálculo. Estos errores se deben a dos factores: el mayor o menor ajuste de las rectas a los datos experimentales y los límites de confianza exigidos a las rectas. Estos dos factores, según su magnitud, hacen fluctuar los valores de los parámetros de las rectas entre ciertos límites, con lo que los datos de la CCM varían entre unos límites, dependientes de los primeros, y que constituyen el error absoluto de los valores de la CCM.

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio se ha realizado aplicando en todos los casos el correspondiente valor de t para $P = 0,05$.

En la Tabla XX se expresan los errores de los valores de la CCM del n -dodecilsulfato sódico en disolución acuosa según el tipo y concentración de sal inorgánica presente en la disolución, a 20°C según el método de medida de la conductividad específica. En la Tabla XXI, se expresan los errores de los datos de CCM obtenidos a partir del método de medida de la tensión superficial. En la Tabla XXII, se dan los errores de los datos de CCM encontrados según el método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G. En la Tabla XXIII, se expresan según el método de medida de la conductividad específica en función de la temperatura a la que se realizan las medidas.

Cuando el método utilizado para la medida de la CCM ha sido el de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G hay que hacer una distinción:

- Hay datos de la CCM calculados por la intersección de las dos rectas (premicelar y micelar), cada una de las cuales

posee un número suficiente de datos experimentales. En este caso los errores son muy elevados para $P = 0,05$.

- Cuando la recta representativa de la zona premicelar posee una pendiente muy elevada no ha sido posible incluir muchos datos experimentales, en cuyo caso el error que se especifica es el propio de las medidas experimentales realizadas, aunque ello no sea realmente representativo de lo que sucede en el proceso de medida.

Aún reconociendo que esta forma de operar experimentalmente no es correcta, se mantienen los datos para su estudio puesto que se trata de comparar los métodos de medida de la CCM, aunque esto vaya en detrimento del método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G.

TABLA XVI

DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS (en milimoles/l) DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDOS SEGUN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

SAL	C _{SAL} (meq/l)					
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
—	7,6	—	—	—	—	—
CLLi	—	7,3	6,9	6,1	3,9	—
CLNa	—	7,3	6,1 (●)	5,0	2,5 (●)	0,8
CLK	—	6,9	5,3	3,2	—	—
CL ₂ MG	—	6,2	3,5	1,2	—	—
BrNa	—	7,1	6,3	4,5	2,2	1,2
INa	—	7,2	6,4	4,9	2,3	1,1
SO ₄ Na ₂	—	7,6	6,6	4,7	2,2	0,8

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el CLNa son 3,00 y 30,00 meq/l.

TABLA XVII

DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS (en milimoles/l) DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDOS SEGUN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

SAL	C _{SAL} (meq/l)					
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
-	6,5	-	-	-	-	-
ClLi	-	5,5	4,0	2,5	1,5	0,5
ClNa	-	5,0	4,0 (●)	2,5	1,5 (●)	0,5
ClK	-	5,0	3,5	2,5	1,0	-
Cl ₂ Mg	-	1,5	1,0	0,5	0,5	-
BrNa	-	5,0	4,5	3,0	1,5	1,0
INa	-	5,5	4,5	3,5	2,0	1,0
SO ₄ Na ₂	-	5,5	4,5	4,0	2,5	1,0

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el ClNa son 3,00 y 30,00 meq/l.

TABLA XVIII

DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS (en milimoles/l) DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A 20°C, EN FUNCIÓN DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LA DISOLUCIÓN Y DE SU CONCENTRACIÓN, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G.

SAL	C _{SAL} (meq/l)				
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62
--	6,6	-	-	-	-
CLLi	-	6,6	5,6	4,5	2,3
CLNa	-	5,6	4,5 (●)	3,4	2,2 (●)
CLK	-	5,5	4,4	3,3	-
CL ₂ Mg	-	2,2	1,2	1,1	0,1
BrNa	-	5,6	5,6	4,4	2,2
INa	-	5,6	5,6	4,5	2,3
SO ₄ Na ₂	-	6,6	5,6	4,5	2,2
					100,00

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el CLNa son 3,00 y 30,00 meq/l.

TABLA XIX

DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS (en milimoles/l) DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, EN FUNCIÓN DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LA DISOLUCIÓN, DE SU CONCENTRACIÓN Y DE LA TEMPERATURA, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

<u>C_{SAL} (meq/l)</u>	<u>T (°C)</u>					
	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>	<u>40</u>	<u>50</u>
SIN SALES	8,3,	7,6	7,4	7,4	7,9	8,4
1,00	7,8	7,3	7,2	7,3	7,8	8,4
3,16	7,3	6,9	7,0	7,1	7,3	7,6
10,00	6,6	6,1	6,0	6,0	6,6	7,0

CLORURO DE LITIO

TABLA XIX (Cont.)

CLOURO DE SODIO

1,00	7,8	7,3	7,2	7,3	7,6	8,3
3,00	6,6	6,1	5,9	6,1	6,3	7,1
10,00	5,2	5,0	4,9	5,1	5,4	5,6

CLOURO DE POTASIO

1,00	7,0	6,9	6,9	6,9	7,0	8,2
3,16	-	5,3	5,2	5,2	6,1	6,9
10,00	+	3,2	2,9	3,1	4,0	4,7

CLOURO DE MAGNESIO

1,00	6,6	6,2	6,1	6,2	6,5	6,8
3,16	4,2	3,5	3,4	3,3	3,4	3,8
10,00	+	1,2	1,2	1,3	1,4	1,8

TABLA XIX (Cont.)

BROMURO DE SODIO

1,00	7,3	7,1	7,3	7,8	8,3
3,16	7,1	6,3	6,4	6,9	7,9
10,00	5,0	4,5	4,8	5,4	6,3

YODURO DE SODIO

1,00	7,4	7,2	7,3	7,8	8,0
3,16	7,0	6,4	6,3	6,9	7,1
10,00	5,6	4,9	4,9	5,0	6,6

SULFATO DE SODIO

1,00	+	7,6	7,4	7,8	8,3
3,16	7,3	6,6	6,5	7,0	7,4
10,00	5,5	4,7	4,9	5,4	5,7

TABLA XX

ERRORES ABSOLUTOS (en milimoles/l) DE LOS DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA A 20°C, PARA UNA P = 0,05, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

SAL	C _{SAL} (meq/l)					
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
—	0,4	—	—	—	—	—
CLLi	—	0,3	0,4	0,1	0,5	—
CLNa	—	0,3	0,1 (●)	0,1	0,1 (●)	0,4
CLK	—	0,3	0,2	0,1	—	—
CL ₂ Mg	—	0,3	0,4	0,1	—	—
BrNa	—	0,3	0,3	0,3	0,5	1,1
INa	—	0,4	0,3	0,3	0,3	0,7
SO ₄ Na ₂	—	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el CLNa son 3,00 y 30,00 meq/l.

TABLA XXI

ERRORES ABSOLUTOS (en milimoles/l) DE LOS DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA A 20°C, PARA UNA P = 0,05, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

SAL	C _{SAL} (meq/l)				
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62
—	0,5	—	—	—	—
CLLi	—	5,2	2,3	1,9	0,8
CLNa	—	1,6	0,6 (●)	2,3	0,5 (●)
CLK	—	1,9	1,9	0,8	1,7
CL ₂ Mg	—	0,4	0,2	0,5	0,3
BrNa	—	1,6	2,2	2,1	0,5
INa	—	5,1	3,4	0,7	1,4
SO ₄ Na ₂	—	5,2	3,4	1,1	0,2

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el CLNa son 3,00 y 30,00 meq/l.

TABLA XXII

ERRORES ABSOLUTOS (en milimoles/l) DE LOS DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA A 20°C, PARA UNA P = 0,05, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA ABSORBANCIA DE LA RODAMINA 6-G.

SAL	C _{SAL} (meq/l)					
	0,00	1,00	3,16	10,00	31,62	100,00
--	0,1 (!)	-	-	-	-	-
CLLi	-	0,1	3,1	0,1	4,6	1,9
CLNa	-	0,1 (!)	0,1 (!)(●)	0,1 (!)	0,1 (!)(●)	0,1 (!)
CLK	-	0,1 (!)	0,1 (!)	0,1 (!)	-	-
CL ₂ Mg	-	0,1 (!)	0,1 (!)	0,1 (!)	0,1 (!)	-
BrNa	-	4,0	4,4	3,7	4,7	0,1 (!)
INa	-	3,9	0,1 (!)	0,8	3,2	0,1 (!)
SO ₄ Na ₂	-	0,1 (!)	4,5	1,7	2,2	0,4

(●). Las concentraciones a las que se encuentra presente el CLNa son 3,00 y 30,00 meq/l.
 (!). Estos errores se deben a la existencia en la región premicelar de concentraciones del tensioactivo de sólo dos puntos experimentales, lo que invalida el método normal de determinación de los errores.

TABLA XXIII

ERRORES ABSOLUTOS (en milimoles/l) DE LOS DATOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA, A DISTINTAS TEMPERATURAS, PARA UNA $P = 0,05$, OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA ESPECÍFICA.

<u>C_{SAL}</u> (meq/l)	<u>T</u> (°C)					
	10	20	25	30	40	50
SIN SALES	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3
1,00	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1
3,16	0,2	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3
10,00	0,4	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4

CLORURO DE LITIO

TABLA XXIII (Cont.)

CLORURO DE SODIO

1,00	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,6
3,00	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
10,00	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,5

CLORURO DE POTASIO

1,00	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5
3,16	-	0,2	0,3	0,2	0,4	0,5
10,00	+	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3

CLORURO DE MAGNESIO

1,00	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4
3,16	0,2	0,4	0,7	0,3	0,3	0,3
10,00	+	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2

TABLA XXIII (Cont.)

BROMURO DE SODIO

1,00	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
3,16	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
10,00	0,2	0,3	0,3	0,6	0,3	0,4

YODURO DE SODIO

1,00	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,6
3,16	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
10,00	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4

SULFATO DE SODIO

1,00	+	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
3,16	0,2	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5
10,00	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3

4.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

La discusión de los resultados obtenidos para la CCM se realiza en base a dos puntos fundamentales:

- Presencia de sales inorgánicas en la disolución.
- Efecto de la temperatura.

Ambos puntos están relacionados en todo momento con el método experimental seguido para la determinación de los valores de la CCM.

4.2.1. EFECTO DE LA PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS EN LA DISOLUCIÓN SOBRE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

Las variaciones del valor de la CCM, como puede observarse en las Tablas XVI, XVII y XVIII, presentan dos dependencias: una que está relacionada con la propia naturaleza de la sal inorgánica presente en la disolución del tensioactivo, es decir, con el tamaño y carga del catión y del anión de la sal, y otra, relacionada con la concentración a la que se encuentra presente la sal en la disolución. Por otra parte, la variación de los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico con la naturaleza y concentración de la sal inorgánica presente en la disolución es diferente según sea el método que se utilice en la determinación de los valores de la CCM.

4.2.1.1. Naturaleza de la sal inorgánica.

Independientemente de la concentración a la que se encuentre presente la sal inorgánica añadida a la disolución del tensioactivo, y del método seguido en la determinación de los valores de la CCM, ésta disminuye al aumentar el tamaño del catión de la sal inorgánica presente en la disolución acuosa del tensioactivo.

En la comparación de ClLi con Cl_2Mg (Tabla III), por los tres métodos seguidos en la determinación de la CCM, se observa que los valores de esta concentración disminuyen de forma muy significativa al aumentar la carga del catión de la sal presente en la disolución, lo cual confirma la bibliografía consultada.

El efecto del tamaño del anión de la sal inorgánica no se puede deducir con rigurosa exactitud en general, puesto que varía con el método utilizado en la determinación de la CCM y la concentración a la que se encuentra presente la sal inorgánica en la disolución del tensioactivo. Ello puede deducirse de la comparación de los valores obtenidos para la CCM en presencia de ClNa , BrNa y INa (Tabla III).

En resumen, el único método que proporciona una información de tipo cualitativo a cerca de la variación de la CCM con el tamaño del anión salino es el de medida de tensión superficial.

Para estudiar el efecto de la carga del anión de la sal inorgánica presente en la disolución acuosa del tensioactivo se comparan los valores de la CCM correspondientes a la presencia de INa y SO_4Na_2 , sales que, teniendo un tamaño de anión prácticamente idéntico (Tabla III), difieren en el valor de su

carga.

Al igual que ocurría con el aumento del tamaño del anión de la sal presente en la disolución, en este caso, aún sobre la base de sólo dos aniones, no se deduce una dependencia, a lo largo de todo el intervalo de concentraciones a las que se encuentran presentes las sales en la disolución del tensioactivo, con la carga del anión de la sal presente.

4.2.1.2. Efecto de la concentración de sal inorgánica.

De todas las posibles expresiones que relacionan la CCM de los tensioactivos en disolución acuosa, en la que se encuentren presentes sales inorgánicas, con la concentración de estas sales, (35)(70) (71) (107) (108) (109), la que mejor se ajusta a la variación de los valores obtenidos para la CCM del n-dodecilsulfato sódico, a 20°C, es la siguiente:

$$CCM = a. \left(\frac{CCM + C_{sal}}{c} \right)^b \quad /10/$$

Donde C_{sal} es la concentración de la sal inorgánica y "a" y "b" son coeficientes dependientes de la naturaleza de la sal inorgánica y del método utilizado en la determinación de los valores de la CCM, siendo "b" un coeficiente adimensional, mientras que "a" tiene dimensiones de concentración al igual que "c", una constante unitaria con dimensiones de concentración que se introduce en la expresión /10/ a fin de hacerla correcta dimensionalmente.

Los valores de los coeficientes "a" y "b" se encuentran tabulados, en función de la naturaleza de la sal presente en la disolución del tensioactivo y según los métodos utilizados en la determinación de los valores de la CCM del n-dodecilsul

fato sódico, en la Tabla XXIV. Estos valores corresponden a la ordenada en el origen y a la pendiente, respectivamente, de la representación de la concentración crítica para la formación de micelas del n-dodecilsulfato sódico frente a la concentración iónica de la disolución (suma de las concentraciones del tensioactivo y de la sal presente en la disolución) expresada por la relación /10/ en representación logarítmica.

En la mayoría de los casos, el coeficiente de correlación es superior a 0,99, que corresponde a una $P < 0,001$.

Un hecho general, deducible del estudio de la Tabla XXIV, es que el valor de la CCM del n-dodecilsulfato sódico disminuye al aumentar la concentración de sal presente en la disolución del tensioactivo, como indica la circunstancia de que el exponente b de la expresión /10/ es siempre negativo, independientemente de que esta disminución sea más o menos acusada según el tipo de la sal presente en la disolución acuosa del tensioactivo.

La magnitud de tal descenso relativo de los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico dependerá, tanto de la concentración a la que se encuentre presente la sal en la disolución acuosa del tensioactivo como de la naturaleza de dicha sal y, por supuesto, del método seguido en la determinación de los valores de la CCM, como demuestra el que el coeficiente b sea distinto para cada una de las sales estudiadas y cada uno de los métodos de determinación utilizados.

4.2.1.3. Efecto del catión de la sal ($ClLi$, $ClNa$, ClK y Cl_2Mg)

Los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa en la que se encuentran presentes sales inorgáni

cas, obtenidos a partir de los métodos de medida de la tensión superficial y de la absorbancia de la Rodamina 6-G, indican que el descenso de los valores de la CCM a medida que aumenta el tamaño del catión salino se mantiene prácticamente constante a medida que aumenta la concentración de la sal presente en la disolución del tensioactivo, es decir, que la concentración de la sal no afecta al descenso relativo de la CCM producido por el aumento del tamaño del catión salino.

En cambio, los valores determinados por el método de medida de la conductividad específica, en función de la concentración salina de la disolución, indican que existe una potenciación del efecto del tamaño del catión salino sobre el descenso del valor de la CCM a medida que aumenta la concentración de la sal en la disolución; es decir que a medida que aumenta la concentración salina se hace mayor el descenso relativo de los valores de la CCM debido posiblemente al efecto del aumento del tamaño del catión salino.

Así pues, la magnitud de tal descenso de los valores de la CCM del tensioactivo dependerá tanto de la concentración a la que se encuentre presente la sal correspondiente en la disolución, como de la naturaleza de la citada sal y, por supuesto, del método seguido en la determinación.

La representación de los valores de la CCM del n-dodecil sulfato sódico frente a la concentración iónica de la disolución, para el caso de que aumente la carga del catión salino presente en la disolución del tensioactivo, es decir al comparar el efecto de ClLi y Cl_2Mg , es radicalmente distinta según sea el método seguido en la determinación de los valores de la CCM.

TABLA XXIV

CONSTANTES DE LA EXPRESIÓN /10/ Y SUS LÍMITES DE CONFIANZA, PARA $P = 0,05$; EN FUNCIÓN DE LA SAL PRESENTE EN LA DISOLUCIÓN Y DEL MÉTODO SEGUIDO EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS DEL n-DODECILSULFATO SÓDICO.

<u>Método de medida</u>	<u>SAL</u>	<u>a ($\times 10^4$)</u>	<u>b</u>	<u>Niveles de significación</u>
Tensión superficial.	CLi	$1,4 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,2$	$< 0,01$
	ClNa	$1,2 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,1$	$< 0,001$
	ClK	$0,6 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,2$	$< 0,02$
	Cl ₂ Mg	$1,4 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,2$	$< 0,05$
	BrNa	$2,2 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$
	INa	$3,5 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,1$	$< 0,001$
	SO ₄ Na ₂	$3,3 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$
Conductividad específica.	CLi	$9,5 \pm 0,5$	$-0,4 \pm 0,1$	$< 0,02$
	ClNa	$1,2 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,1$	$< 0,001$
	ClK	$0,1 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$	$> 0,1$
	Cl ₂ Mg	$10^{-4} \pm 10^{-4}$	-3 ± 3	$> 0,1$
	BrNa	$2,1 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,1$	$< 0,001$
	INa	$1,8 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$	$< 0,001$
	SO ₄ Na ₂	$0,9 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$	$< 0,001$
Absorbancia Rodamina 6-G.	CLi	$4,0 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$
	ClNa	$3,0 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,01$
	ClK	2 ± 1	$-0,6 \pm 0,1$	$> 0,1$
	Cl ₂ Mg	$1,4 \pm 0,2$	$-0,5 \pm 0,2$	$< 0,05$
	BrNa	$3,1 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$
	INa	$3,0 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$
SO ₄ Na ₂	$3,1 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,1$	$< 0,001$	

4.2.1.4. Efectos del anión de la sal (ClNa, BrNa, INa y SO_4Na_2)

En este caso concreto no es posible definir una influencia general de las variaciones del tamaño y de la carga del anión de la sal presente en la disolución del tensioactivo sobre los valores de la CCM, a lo largo de todo el intervalo de concentraciones de las sales.

Ahora bien, cabe admitir la existencia de una potenciación de este efecto al aumentar la concentración de la sal en la disolución. Es decir, la disminución relativa de los valores de la CCM con el descenso del tamaño del anión salino se hace tanto mayor cuanto mayor sea la concentración de la sal que se encuentra presente en la disolución acuosa del tensioactivo.

4.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

La acción que ejerce la temperatura sobre la CCM hace que ésta sufra una variación característica con el aumento de la temperatura. Esta variación está también influenciada por la presencia de las distintas sales inorgánicas en las disoluciones del tensioactivo. De esta forma, se hace conveniente dividir el estudio emprendido en tres apartados: la variación con la temperatura en ausencia de sales y, cuando éstas se encuentren presentes en la disolución, con el tipo y concentración de la sal.

Conviene resaltar que este estudio sólo se ha realizado por medida de la conductividad específica.

4.2.2.1. Efecto de la temperatura en ausencia de sales inorgánicas en la disolución.

Los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa para las distintas temperaturas de medida, en ausencia de sales en la disolución, expresados en la Tabla XIX, indican que la variación de ésta con la temperatura es la típica de los tensioactivos del tipo aniónico. Conviene destacar que el punto de Krafft del n-dodecilsulfato sódico corresponde a una temperatura próxima a los 15°C, habiéndose realizado medidas de la CCM por debajo de tal temperatura. Este hecho se justifica en función del efecto del campo eléctrico alterno aplicado para la medida de la conductividad.

4.2.2.2. Efecto de la temperatura en presencia de sales inorgánicas en la disolución.

Estudiando la Tabla XIX, en la que se expresan los valores de la CCM en función de la temperatura y de la concentración de sal en la disolución acuosa del tensioactivo, en el caso de que estas sales sean los ClLi, ClNa, ClK y Cl₂Mg, puede observarse que, para todas las temperaturas se mantiene la dependencia, previamente descrita, de tales valores con la naturaleza (tamaño y carga) y la concentración del catión salino presente en la disolución. Es decir, en toda la gama de temperaturas la CCM desciende al aumentar la concentración de la sal presente en la disolución del tensioactivo, siendo este descenso tanto mayor cuanto mayores sean el tamaño y la carga del catión de dicha sal.

Si se estudia la influencia que tienen la naturaleza y la concentración del catión de la sal sobre la función que representa la variación de la CCM con la temperatura, puede observarse que, a medida que aumenta la concentración de la sal en la serie ClLi, ClNa y ClK, es decir, al aumentar el tamaño del

cación salino, la curva representativa se hace cada vez más pronunciada; en otras palabras, se hacen más acusados tanto el descenso (para las temperaturas bajas) como el aumento (en las temperaturas elevadas) de los valores de la CCM al aumentar la temperatura. Sin embargo, no se produce ningún desplazamiento del mínimo de la curva.

Al aumentar la concentración de la sal en la disolución del tensioactivo en la serie $ClLi$ y Cl_2Mg , el efecto que producen las variaciones de la temperatura sobre la CCM es el inverso al anterior. Es decir, la curva representativa de esta variación se hace más abierta, con lo que tanto el descenso (para las temperaturas bajas) como el aumento (en las temperaturas elevadas) de la CCM frente a la temperatura se hacen más suaves. Tampoco en este caso se producen desplazamientos del mínimo de la curva.

Así pues, el aumento del tamaño del catión de la sal presente en la disolución acuosa del tensioactivo hace que la CCM del tensioactivo se haga más sensible a los cambios de temperatura, y tanto más sensible cuanto mayor sea la concentración de la sal en la disolución. En cambio el aumento de la carga del catión de la sal hace que la CCM se haga menos sensible a los cambios de la temperatura, tanto menos cuanto mayor sea la concentración de la sal en la disolución.

Estudiando los valores de la CCM para las distintas temperaturas de operación, en el caso de que se encuentren presentes en la disolución las sales $ClNa$, $BrNa$, INa y SO_4Na_2 , es decir, cuando existen variaciones del tamaño y carga del anión de la sal, en función de la concentración de estas sales en la disolución, tal y como se expresa en la Tabla XIX, se puede observar que la variación de la CCM con la temperatura, concentración y

naturaleza (tamaño y carga) del anión de la sal presente en la disolución es del mismo tipo en todos los casos y sin que existan variaciones significativas entre ellas. Esto indica que sólo están afectadas por la concentración de la sal en la disolución, aunque la concentración de la sal no afecta en absoluto a la naturaleza de la variación, sino solamente a la situación del valor del mínimo de la curva que representa esta variación.

5.- INTERPRETACIÓN DE
LOS RESULTADOS.

Tanto la presencia de sales inorgánicas en las disoluciones del n-dodecilsulfato sódico como las variaciones de la temperatura provocan fluctuaciones en el valor de la CCM del tensioactivo, debido a la distinta forma en que dichos factores actúan sobre las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas que se dan entre las cadenas lipófilas y grupos polares del tensioactivo y cuyo equilibrio determina la formación de las micelas.

5.1. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS CON LA PRESENCIA DE SALES.

Los iones, en una extensión dependiente de su tamaño y carga, causan una modificación de la estructura del agua, cuando se añaden a ésta. Es decir, provocan una ordenación distinta de las moléculas de agua cercanas a los mismos.

Como quiera que los iones inmovilizan de alguna forma a las moléculas del agua, éstas no estarán disponibles para estructurarse alrededor del grupo hidrofóbico del tensioactivo con lo cual, al no producirse en el seno del agua los "huecos" que necesitan estos grupos hidrofóbicos, la tendencia debida a la interacción hidrofóbica aumenta, lo que se traduce en un fuerte aumento de la fuerza impulsora del proceso de la micelización.

Por otro lado, la presencia de iones en las disoluciones acuosas hace que la constante dieléctrica de la disolución sea más baja que la del agua pura, tanto más baja cuanto mayor sea la concentración de los iones. Este descenso de la

constante dieléctrica hace que las interacciones de tipo electrostático se hagan más débiles, favoreciendo así el proceso de la micelización.

Así pues, la presencia de electrólitos en las disoluciones del tensioactivo favorecen el proceso de micelización, es decir disminuyen el valor de la CCM del tensioactivo, por aumentar la fuerza impulsora del proceso, la interacción hidrofóbica, y disminuir la fuerza opuesta a él, la interacción hidrofílica. Así pues, cabe esperar que, puesto que estas dos tendencias se potencian al aumentar la concentración del electrólito en la disolución, cuando esto suceda, descienda aún más la CCM. Hecho éste último que experimentalmente ocurre.

Por otra parte, la disminución de los valores de la CCM al aumentar el tamaño y carga del catión de la sal presente en la disolución, puede interpretarse en función de las modificaciones inducidas sobre el tercer tipo de interacciones de las existentes en el proceso de micelización, el enlace micela - ion contrario. En efecto, en la atmósfera iónica que rodea a la micela, los iones contrarios pueden ser sustituidos por los cationes salinos, por tener el mismo signo y tratarse de un proceso dinámico. Puesto que estos iones están hidratados, el que logre acercarse más a la superficie de la micela, ejercerá de una forma más efectiva un efecto "pantalla" sobre las fuerzas repulsivas existentes entre los grupos hidrófilos cargados negativamente. De esta forma, al disminuir la repulsión de los extremos cargados del tensioactivo, se favorece el proceso de micelización, y la CCM desciende.

Así pues, una disminución del tamaño del catión salino hidratado, o, lo que es lo mismo, un aumento del tamaño del ca

ti \acute{o} n salino, puesto que conduce a una mayor penetraci \acute{o} n en la atm \acute{o} sfera i \acute{o} nica de la micela y a un mayor efecto de "pantalla" entre los grupos hidr \acute{o} filos, hace que se produzca un descenso de los valores de la CCM.

Lo mismo ocurre en el caso de un aumento de la carga del cati \acute{o} n salino, ya que la efectividad de los cationes divalentes, frente a los monovalentes, es mucho mayor en cuanto al efecto de "pantalla" se refiere, con lo que es esperable que se produzca un descenso de la CCM al aumentar la carga del citado cati \acute{o} n salino.

En cambio las variaciones de los valores de la CCM frente a las del tama \acute{n} o y carga del an \acute{i} on de la sal presente en la disoluci \acute{o} n, por no tener car \acute{a} cter cuantitativo, parecen indicar que la capacidad de retenci \acute{o} n de agua por estos iones es pr \acute{a} cticamente la misma en todos los casos (con lo que los efectos estructurales que afectan a la interacci \acute{o} n hidrof \acute{o} bica y los de disminuci \acute{o} n de la constante diel \acute{e} ctrica que afectan a la interacci \acute{o} n hidrof \acute{i} lica son semejantes) siendo el proceso de micelizaci \acute{o} n afectado en la misma forma y, por tanto, la CCM var \acute{i} a de manera similar con cada una de las sales en las que var \acute{i} a el tama \acute{n} o y carga del an \acute{i} on.

5.2. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS CON LA TEMPERATURA.

Una explicación de la variación de los valores de la CCM frente a la temperatura, se puede realizar en base a los efectos que la temperatura, en presencia del campo eléctrico alterno utilizado para la medida de la conductividad, ejerce sobre cada una de las interacciones, hidrofóbica e hidrofílica, que conducen a la formación de las micelas. En efecto, un aumento de la temperatura provoca:

- Un descenso de la constante dieléctrica de las disoluciones acuosas.
- Una ruptura de la estructura del agua que rodea a los grupos hidrófobos, debido a la mayor agitación térmica de las moléculas del agua.

El primero de los dos efectos, similar al conseguido por adición de sales a la disolución, hace que las interacciones electrostáticas se debiliten en el seno de la disolución. De esta forma, se debilitan las fuerzas que se oponen a la micelización, con lo que ésta se ve favorecida y, por tanto, disminuye la CCM.

El segundo de los efectos, motivado por la mayor agitación térmica de las moléculas del agua, se traduce en una mayor resistencia de éstas a situarse en estructuras rígidas alrededor del grupo hidrófobo del tensioactivo, con lo que la interacción hidrofóbica aumenta y, con ello, la fuerza impulsora de la micelización. Sin embargo, aumenta la cantidad de agua no asociada con moléculas distintas de ella con lo cual es necesario aumentar la concentración de tensioactivo

para alcanzar la CCM.

Es la magnitud relativa de estos efectos, al aumentar la temperatura, la que determina el aumento o descenso de la CCM, Así, para temperaturas bajas, predomina aquel que produce un descenso de la CCM. En cambio, para temperaturas elevadas, el efecto predominante produce el aumento de la CCM.

5.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE MICELAS.

5.3.1. CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE LAS PROPIEDADES ESTUDIADAS.

La conductividad específica es una propiedad físico-química de las disoluciones de los electrólitos, que en el presente caso es un tensioactivo, y, como tal, su variación refleja directamente lo que ocurre en el interior de la disolución. Es decir, la variación de los valores de la conductividad específica de las disoluciones de tensioactivo al producirse la micelización, señala la presencia del fenómeno desde el punto de vista del interior de la disolución.

La tensión superficial es una propiedad físico-química de las interfaces líquido-aire de las disoluciones. Así pues, en el caso de disoluciones de tensioactivo, la variación de la tensión superficial de la disolución al producirse la micelización ofrece una imagen de dicho fenómeno observado desde el punto de vista de la interfase, es decir, proporciona información del proceso de la micelización según éste se refleja en la interfase.

Para que se verifique el cambio de coloración de la Rodamina 6-G es necesario que ésta se introduzca en el interior de la micela, el proceso de la micelización está observado según este método desde un punto de vista situado en el interior de las micelas.

De esta forma, los tres métodos de determinación de los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico "ven" el proceso de la micelización desde puntos de vista diferentes: uno desde

la interfase de la disolución; otro desde el interior de la disolución; y el último desde el interior de la micela. Sentadas estas bases, no resulta extraño el que las determinaciones de los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa conduzcan a valores distintos según el método empleado en la determinación, puesto que cada uno de ellos refleja un aspecto del proceso tal y como éste se observa desde sus respectivos puntos de vista. De estos tres puntos de vista el más adecuado, al menos en principio, parece ser el del método de la medida de la conductividad específica, puesto que refleja directamente el proceso de la micelización.

En general, de los casos estudiados, el método de la medida de la conductividad específica es el que conduce a los valores más elevados de CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, a 20°C, mientras que el método de medida de la tensión superficial es el que origina los valores más bajos y el de la absorbancia de la Rodamina 6-G proporciona valores intermedios entre los dados por los otros dos métodos.

5.3.2. CARACTERÍSTICAS OPERATIVAS DE LOS MÉTODOS.

Por características operativas de cada uno de los métodos de determinación de la CCM, basados en la variación de ciertas propiedades con la concentración del tensioactivo, se entienden la facilidad en realizar las medidas de estas propiedades, la rapidez con que se realicen, la reproducibilidad de las medidas y la economía y sencillez de los medios empleados para poder realizar estas medidas.

5.3.2.1. Facilidad de medida.

En este sentido, el método que presenta más dificultad es el de la medida de la tensión superficial, puesto que una vez preparadas las muestras se ha de esperar a que se establezca la superficie de las mismas antes de poder realizar la medida. Hay que proceder con sumo cuidado para que la superficie no se desestabilice por agitación, lo que provocaría el desequilibrio de la muestra y el error en la medida. El método de la medida de la absorbancia implica un cuidado especial, pues las muestras a medir han de ser recientes, sobre todo las muy diluidas, ya que se puede producir una precipitación del complejo tensioactivo en forma monomérica-"colorante". La medida de la conductividad específica no presenta dificultades.

5.3.2.2. Rapidez en la medida.

Al considerar esta característica hay que señalar el inconveniente de las medidas de la tensión superficial. En efecto, si se consideran no sólo el tiempo que necesitan las muestras para su estabilización, varias horas en algunos casos, sino también la estabilización de la propia medida, que oscila entre los treinta minutos y las tres horas, y se compara con los otros dos métodos, que precisan apenas de minutos para llevar a cabo las medidas, se puede comprender que, si el número mínimo de medidas necesarias para la determinación de un sólo valor de CCM es de dieciséis, la velocidad de la determinación de estos valores es de un orden muy inferior según el método de medida de la tensión superficial en comparación con la de los otros dos, cuyas velocidades de determinación son prácticamente idénticas.

5.3.2.3. Reproducibilidad de las medidas de las propiedades.

En este aspecto, los tres métodos de medida estudiados se equiparan, pues las medidas proporcionadas por los aparatos utilizados, dentro de las limitaciones propias de estos aparatos, se reproducen con el mismo orden de error relativo, que oscila en torno al 0,5 % como se expresa en la Tabla V.

5.3.2.4. Economía y sencillez de medios.

Si se atiende a la sencillez de los medios utilizados, los tres métodos vienen a ser iguales, puesto que lo único de lo que precisan, aparte del propio aparato de medida, bastante sencillo en todos los casos, es el equipo auxiliar de laboratorio.

Desde el punto de vista de la economía hay que señalar que el aparato menos costoso, de los utilizados, es el de la medida de la conductividad específica. Desde otro punto de vista, dentro de este mismo apartado, hay que indicar que el método de medidas de la absorbancia necesita un reactivo más que los otros dos, justamente el colorante, la Rodamina 6-G.

5.3.3. EXACTITUD DE LOS MÉTODOS.

Los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa obtenidos por cada uno de los métodos de determinación están sujetos a unos errores, derivados de la forma en que se realizan las determinaciones de los valores de la CCM a partir de las medidas efectuadas por cada método, que se encuentran expresados en las Tablas XX, XXI, XXII y XXIII.

Los errores absolutos que afectan a los valores de la CCM

del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, a 20°C, en la que se encuentran presentes sales inorgánicas, obtenidos a partir del método de medida de la conductividad específica oscilan entre $\pm 0,1$ y $\pm 0,5$ milimoles /l.

Los errores absolutos que afectan a los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, a 20°C, en la que se encuentran presentes sales inorgánicas, obtenidos a partir del método de medida de la tensión superficial oscilan entre $\pm 0,3$ y $\pm 2,1$ milimoles/l.

Por último, los errores absolutos que afectan a los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, a 20°C, en la que se encuentran presentes sales inorgánicas, obtenidos a partir del método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G oscilan entre $\pm 1,0$ y $\pm 4,0$ milimoles /litro, en el caso en que los datos de CCM se hayan obtenido a partir de varios datos en la zona de concentraciones del tensioactivo correspondiente a la región premicelar.

Así pues, con la salvedad indicada para el método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G, es posible deducir que el método de la medida de la conductividad específica es el más exacto de los tres. La explicación de este hecho se puede basar en el tipo de representación a partir de la cual se obtienen los valores de la CCM. En efecto, la representación de la tensión superficial y de la absorbancia de la Rodamina 6-G de las disoluciones frente a la concentración del tensioactivo es una curva transformable en dos rectas al ir a una representación de tipo semilogarítmico, a partir de las cuales es posible calcular los valores de la CCM. Los valores así obtenidos vienen afectados por unos errores más elevados que en el caso

de los obtenidos a partir de las medidas de la conductividad específica.

Esto tiene una gran importancia ya que la variación de los valores de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, a 20°C, en la que se encuentran presentes sales inorgánicas, con la naturaleza (tamaño y carga) del anión y catión salinos, obtenida a partir de los métodos de medida de la tensión superficial y de la absorbancia de la Rodamina 6-G, está dentro del intervalo de errores absolutos que acompañan a los valores de la CCM determinados por estos dos métodos, por lo que no es posible deducir ninguna conclusión, en el sentido de una variación de carácter general, a partir de los datos proporcionados por estos dos métodos.

Así pues, todas las variaciones de tipo general que se han establecido hasta el presente momento han de apoyarse en las medidas realizadas por el único método que, de los tres empleados, ofrece garantías, el método de medida de la conductividad específica.

6.- CONSIDERACIONES FINALES
Y CONCLUSIONES.

6.1. SOBRE LOS EFECTOS QUE PROVOCAN LAS SALES.

La presencia de sales en las disoluciones de tensioactivo provoca dos efectos que conviene separar: uno, sobre los valores de la CCM del tensioactivo, y otro, sobre los métodos de medida utilizados en la determinación de estos valores.

Atendiendo al primero de estos efectos, se deduce:

6.1.1. La CCM disminuye, en el caso de los tensioactivos aniónicos, cuando en la disolución del tensioactivo se encuentran presentes sales inorgánicas. Esta disminución es tanto mayor cuanto mayor sea la concentración a la que se encuentre presente la sal en la disolución.

6.1.2. Teniendo en cuenta el número de sales inorgánicas ensayadas en la presente memoria, el descenso del valor de la CCM de los tensioactivos aniónicos, debido a la presencia de sales en sus disoluciones, es tanto mayor cuanto mayor sea el tamaño del catión de las sales (es decir, del ion de la sal que tiene el mismo signo que el ion contrario del tensioactivo) presentes en la disolución.

Asimismo, se confirma que el aumento de la carga del catión de la sal presente en la disolución del tensioactivo provoca un mayor descenso de los valores de la CCM, en el caso de los tensioactivos aniónicos.

6.1.3. Respecto a las variaciones que, sobre el valor de la CCM de los tensioactivos aniónicos, pudieran producir los aumentos del tamaño y carga del anión de la sal presente en sus disoluciones, no es posible establecer ninguna generalización

debido a que los tres métodos utilizados proporcionan informa
ción distinta y, a veces, contradictoria.

Si se atiende al segundo de los efectos, es decir, a la influencia que la presencia de las sales ejercen sobre los mé
todos de medida utilizados en la determinación de la CCM, se deduce.

6.1.4. Los valores de la CCM obtenidos mediante el uso del método de medida de la conductividad específica son los más sensibles a la presencia de las sales en las disoluciones del tensioactivo, ya que al aumentar la concentración de éstas, su tendencia a disminuir es mayor que la de los valores obteni
dos por los otros dos métodos dándose el caso de que, para concentraciones de sal en la disolución elevadas, llegan a ser más pequeños que los obtenidos por los otros métodos.

6.1.5. Los aumentos de tamaño y carga de los cationes y anio
nes de las sales añadidas a la disolución no afectan de forma significativa a los valores de la CCM por su efecto sobre los métodos de medida, en el caso de que estos métodos sean los de medida de la tensión superficial y de la absorbancia de la Rodamina 6-G. En cambio, la tendencia expresada en el apartado anterior, en el caso del método de medida de la con
ductividad específica se ve potenciada con los aumentos de ta
maño y carga del catión de la sal y no se afecta por los au
mentos de tamaño y carga del anión de la sal.

6.2. SOBRE LOS EFECTOS DE LA TEMPERATURA.

Ya en la introducción se indicó que el n-dodecilsulfato sódico presenta el punto de Krafft a 10°C para una concentración aproximada de 2 g/l (6,9 milimol/litro).

El estudio de la influencia de los efectos de la temperatura, como ya queda reflejado, se ha realizado por el método de medida de la conductividad específica, es decir sometiendo la disolución a medir a la acción de un campo eléctrico alterno. Ello puede provocar una disgregación de las unidades de sólido hidratado (fases mesomorfas) que constituyen una posible fase dispersa en la disolución y transformarlas en unidades mucho más pequeñas y de distinta estructura cuyo comportamiento sea similar al de las micelas, aún estando en condiciones de temperatura por debajo del punto de Krafft. De esta forma, en base a los datos de CCM obtenidos mediante la utilización del método de medida de la conductividad específica, se puede concluir lo siguiente:

6.2.1. La variación de la CCM del n-dodecilsulfato sódico en disolución acuosa, en función de la temperatura, es la típica de los tensioactivos aniónicos. El mínimo de la línea que representa esta variación se encuentra en las proximidades de los 25°C.

6.2.2. La presencia de electrólitos en la disolución del tensioactivo altera la variación de la CCM con la temperatura. Las alteraciones que introduce esta presencia de sales en la disolución depende de la naturaleza de la sal.

6.2.3. Los aumentos del tamaño del catión de la sal presente en la disolución del tensioactivo hacen que la CCM se haga más sensible a las fluctuaciones de la temperatura, es decir, la curva que representa la variación de la CCM frente a la temperatura se hace más pronunciada. Lo contrario ocurre en la disolución del tensioactivo, es decir, la curva representativa de la variación de la CCM frente a la temperatura se linealiza, se hace menos acusada.

6.2.4. Los aumentos del tamaño y la carga del anión de la sal presente en la disolución del tensioactivo solamente producen un desplazamiento del mínimo de la curva representativa de la variación de la CCM frente a la temperatura, en el sentido de las temperaturas decrecientes.

6.2.5. Todos los efectos anteriormente citados se potencian al aumentar la concentración de la sal presente en la disolución del tensioactivo.

6.3. SOBRE LOS MÉTODOS DE MEDIDA.

Las medidas de las propiedades de las disoluciones del tensioactivo, en las que se basan las determinaciones de la CCM, han sido realizadas, en todos los casos, sobre las mismas disoluciones de tensioactivo y en las mismas condiciones de operación. Ello permite comparar, sobre una misma base, los tres métodos de medida que han sido utilizados. Esta comparación lleva a las conclusiones siguientes:

6.3.1. A pesar de que las medidas experimentales realizadas por cada uno de los tres métodos de determinación de la CCM presentan errores del mismo orden de magnitud, debido a los diferentes tipos de representaciones de estas medidas experimentales a partir de la que se derivan los valores de la CCM, los errores que presentan estos últimos valores son distintos según el método de medida que se utilice.

Así, el método que proporciona los menores errores en los valores de la CCM y que, por lo tanto es el más exacto de los tres estudiados, es el de la medida de la conductividad específica. Los otros dos métodos de medida conducen a valores con errores más elevados, siendo mayores los errores que acompañan a los valores obtenidos según el método de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G que los obtenidos según el método de meda de la tensión superficial.

6.3.2. Según las características operativas de los métodos empleados, sencillez y rapidez de medida y facilidad de obtención de los datos de CCM a partir de las medidas experimentales, se puede establecer un orden, de mejor a peor, de estos métodos:

el de la medida de la conductividad específica, el de medida de la absorbancia de la Rodamina 6-G y el de medida de la tensión superficial.

6.3.3. En resumen, y a modo de conclusión final de este apartado, se puede expresar que el método de medida de la conductividad específica es, de los estudiados, el más conveniente en las determinaciones de la CCM de los tensioactivos aniónicos en disolución acuosa.

6.4 CONCLUSIONES

- 1ª.- El estudio de las variaciones con la concentración de tensioactivo de la conductividad electrolítica específica, de la tensión superficial y de la absorbancia de la Rodamina 6-G, presenta un cambio brusco indicativo de que dichas propiedades vienen afectadas por el fenómeno de micelización.
- 2ª.- Tanto en ausencia como en presencia de sales inorgánicas, los valores estimados para la CCM dependen del método utilizado para su determinación.
- 3ª.- En todos los casos, un aumento de la concentración de sal inorgánica provoca un descenso de los valores de la CCM.
- 4ª.- La forma de la curva de variación de la conductividad electrolítica específica con la concentración de tensioactivo a 10°C, temperatura inferior al punto de Krafft del n-dodecilsulfato sódico, es semejante a la obtenida a temperaturas superiores a dicho punto. Ello parece indicar un efecto del campo eléctrico alterno sobre los estados de agregación del tensioactivo en la disolución.
- 5ª.- Se confirma que, tanto el tamaño como la carga de los cationes de las sales inorgánicas presentes en la disolución, ejercen una influencia significativa sobre los valores de la CCM.
- 6ª.- El conjunto de los resultados obtenidos justifica el criterio de algunos investigadores, según el cual, es necesario revisar el concepto de CCM como una característica propia de los tensioactivos en disolución acuosa.

7.- REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS.

- (1). Shinoda, K.
J. Phys. Chem., 85, 3311 (1.981)
- (2). Colson, R.
"Les Surfactifs en Cosmétologie"
Ed. Eyrolles. Paris 1.974.
- (3). "Cleaning and Conditioning Agents. Their Impact on the
Enviroment in the E.E.C.". Pág. 22.
Ed: Graham & Trotman Ltd., London, 1.978.
- (4). "Cleaning and Conditioning Agents. Their Impact on the
Enviroment in the E.E.C.". Pág. 25.
Ed. Graham & Trotman Ltd., London, 1.978.
- (5). Ekwall, P. & Stenius, P.
"Agregation in Surfactant System"
Ed. Kerker, M.; Butterworth & Co. Ltd. London, 1.975.
- (6). Aniansson, E. A. G.
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 82, 981 (1.978).
- (7). Eckwall, P.
Acta Acad. Abo., 4, 1 (1.927).
- (8). Jones, E. & Bury, C.R.
Phylos. Mag., 4, 842 (1.927).
- (9). Hartley, G.S.
"Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts".
Herman Ed., Paris, (1.936).

- (10). Hutchinson, E. & Shinoda, K.
"Solvent Proprieties of Surfactant Solutions".
Ed. K. Shinoda; Marcel Dekker Inc., New York 1.967.
- (11). Williams, R.J.; Phillips, J.N. & Mysels, K.J.
Trans. Faraday Soc., 51, 728 (1.955).
- (12). Ribosa, P.; Condal, L. y Pascual, O.
"Consideraciones Físico-químicas sobre algunos Fenómenos
de Superficie". Sociedad Española de Químicos Cosméticos.
Agentes Tensioactivos. Barcelona, marzo 1.960.
- (13). McBain, J.W.
"Ciencia de los Coloides".
Ed. Gili, Barcelona, 1.956.
- (14). Harkins, W.D.
"The Physical Chemistry of Surface Films"
Ed. Reinhold; New York, 1.952.
- (15). Debye, P. & Anaker, E. W.
J. Phys. Chem, 55, 644 (1.951).
- (16). Goodman, J.F. & Walker, T.
"Colloid Science". Cap. 5.
- (17). Lawrence, A.S.C.
"Surface Activity and Detergency". Cap. 7.
Ed. Durham, K., Macmillan, London, 1.961.

- (18). Mandell, L.
"Surface Chemistry". Pág. 185.
Ed. Eckwall, Pl; Groth, K. & Runnstrom-Reio, V.,
Academic, New York, 1.965.
- (19). Goodman, J.F. & Walker, T.
"Micellization in Aqueous Solution", Cap. 5, pág. 235.
- (20). Tartar, H.V.
J. Phys. Chem., 59, 1195 (1.955).
- (21). Hayashi, S. & Ikeda, S.
J. Phys. Chem., 84, 744 (1.980).
- (22). Corkill, J.M.; Goodman, J.F. & Walker, T.
Trans Faraday Soc., 61, 583 (1.965).
- (23). Benjamin, L.
J. Phys. Chem., 70, 3790 (1.966).
- (24). Walker, T.
J. Colloid Interface Sci., 45, 372 (1.971).
- (25). Balmbra, R.R.; Clunie, J.S.; Corkill, J.M. & Goodman, J.F.
Trans. Faraday Soc., 58, 1661 (1.962).
- (26). Tartar, H.V. & Lelong, A.
J. Phys. Chem. 59, 1185 (1.955).

- (27). Balmbra, R.R.; Clunie, J.S.; Corkill, J.M. & Goodman, J.F.
Trans Faraday Soc., 60, 979 (1.964).
- (28). Robb, I.D. & Smith, R.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 70, 287 (1.974).
- (29). Ottewill, R.H. & Parreira, H.C.
142nd. Natl. Meeting, Am. Chem. Soc.; Sept., 1.962.
- (30). Nakagawa, T.; Kuriyama, K. & Inoue, H.
J. Colloid Sci., 15, 268 (1.960).
- (31). Aniansson, E.A.G.
J. Phys. Chem., 82, 2805 (1.978).
- (32). Aniansson, E.A.G. & Wall, S.N.
J. Phys. Chem., 78, 1024 (1.974).
- (33). Aniansson, E.A.G. & Wall, S.N.
J. Phys. Chem., 79, 857 (1.975).
- (34). Aniansson, E.A.G. & col.
J. Phys. Chem., 80, 905 (1.976).
- (35). Debye, P.
J. Phys. Chem., 53, 1 (1.949).
- (36). Reich, I.
J. Phys. Chem., 60, 257 (1.956).

- (37). Tanford, C.
J. Phys. Chem., 78, 2469 (1.974).
- (38). Ruckenstein, E. & Nagarajan, R.
J. Phys. Chem., 79, 2622 (1.975).
- (39). Tanford, C.
"The Hidrofobic Effect".
Ed. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1.973.
- (40). Bell, G.M. & Levine, S.
"Chemical Physic of Ionic Solutions". Pág. 409.
Ed. Conway, B.E. & Barradas, R.G., New York: Wiley, 1.966.
- (41). Oosawa, F.
"Polyelectrolytes".
Ed. Marcel Dekker, New York, 1.971.
- (42). Engström, S. & Wennerström, H.
J. Phys. Chem., 82, 2711 (1.978).
- (43). Mukerjee, P. & Mysels, K.J.
"Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants
Systems". NSRDS-NBS, 36. Washington D.C.: U.S. Governe
ment. Printing Office. 1.971.
- (44). Shinoda, K. y Col.
"Colloidal Surfactants. Some Physico-Chemical Proprieties!"
Academic. New York, 1.963.

- (45). Becher, P.
"Non Ionic Surfactants". Pág. 478.
Ed. Schick, M.J., New York: Dekker, 1.967.
- (46). Mblineux, P.; Rhodes, C.T. & Swarbrick, J.
Trans. Faraday Soc., 61, 1043 (1.965).
- (47). Evans, H.C.
J. Chem. Soc., 579 (1.956).
- (48). Vikingstad, E.; Skauge, A. & Hiland, H.
J. Colloid Interface Sci., 66, 240 (1.978).
- (49). Geer, R.D.; Eylar, E.H. & Anaker, E.W.
J. Phys. Chem., 75, 369 (1.971).
- (50). Greiss, W.
Gette, Seigen, Anstrichm. 57, 24, 168, 236 (1.967).
- (51). Götte, E. & Schwuger, M.J.
Tenside, 3, 131 (1.969).
- (52). Rosen, M.J.
"Surfactants and Interfacial Fenomena".
Ed. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1.978.
- (53). Lindman, B. & Wennerström, H.
"Micelles: Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution".
Pág. 9. Division of Physical Chemistry, Univ. of Lund,
Lund, Sweden. 1.979.

- (54). Klevens, H.B.
J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 74 (1.953).
- (55). Brashier, G.K. & Thornhill, C.K.
Proc. La. Acad. Sci., 31, 101 (1.968).
- (56). Miyamoto, S.
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 375 (1.960).
- (57). Mukerjee, P.; Mysels, K.J. & Kapauan, P.
J. Phys. Chem., 71, 4166 (1.967).
- (58). Meguro, K.; Kondo, T.; Yoda, O.; Ino, T. & Obba, N.
J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 80, 823 (1.956).
- (59). Mukerjee, P.
Advan. Colloid Interface Sci., 1, 241 (1.967).
- (60). Emerson, M.F. & Holtzer, A.
J. Phys. Chem., 71, 1.989 (1.967).
- (61). Muller, N.
"Micellization, Solubilization and Microemulsions".
Vol. 1, pág. 224. Ed. Mittal, K.L., New York: Plenum.
1.977.
- (62). Flockart, B.D.
J. Colloid Sci., 16, 484 (1.961).
- (63). Crook, E.H.; Fordyce, D.B. & Trebbi, G.F.
J. Phys. Chem., 67, 1987 (1.963).

- (64). Tori, K. & Nakagawa, T.
Kolloid-Z.Z.Polymer, 189, 50 (1.963).
- (65). Burn, T.S.; Hiland, H. & Vikingstad, E.
J. Colloid Interface Sci., 63, 89 (1.978).
- (66). Schick, M.J. & Fowkes, F.M.
J. Phys. Chem., 61, 1062 (1.957).
- (67). Schick, M.J. & Gilbert, A.H.
J. Colloid Sci., 20, 464 (1.965).
- (68). Schwger, M.J.
Ber. Bunsenes Ges. Phys. Chem., 75, 167 (1.971).
- (69). Herzfeld, S.H.; Corrin, M.L. & Harkins, W.D.
J. Phys. Chem., 54, 271 (1.950).
- (70). Corrin, M.L. & Harkins, W.D.
J. Am. Chem. Soc., 69, 684 (1.947).
- (71). Goddard, E.D.; Harva, D. & Jones, T.G.
Trans. Faraday Soc., 49, 980 (1.953).
- (72). Lange, H.
Kolloid-Z., 121, 66 (1.951).
- (73). Shinoda, K.; Yamaguchi, T. & Hori, R.
Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 237 (1.961).

- (74). Ray, A. & Nemethy, G.
J. Am. Chem. Soc., 93, 6787 (1.971).
- (75). Corkill, J.M.; Goodman, J.F. & Tate, J.R.
Trans. Faraday Soc., 60, 986 (1.964).
- (76). Tokiwa, F. & Ohki, H.
J. Phys. Chem., 71, 1343 (1.967).
- (77). Vikingstad, E.; Skauge, A. & Hiland, H.
Acta Chem. Scan., A33, 235 (1.979).
- (78). Mukerjee, P.; Mysels, K. J. & Dulin, C.L.
J. Colloid Sci., 16, 481 (1.961).
- (79). Shinoda, K. & Hirai, T.
J. Phys. Chem., 81, 1841 (1.977).
- (80). Mazer, N.A.; Benedek, G.B. & Carey, M.C.
J. Phys. Chem., 80, 1075 (1.976).
- (81). Lin, I.J.
Tenside Detergents, 17, 119 (1.980).
- (82). Stigter, D.; Williams, R.J. & Mysels, K.J.
J. Phys. Chem., 59, 330 (1.955).
- (83). Mysels, K.J. & Otter, R.J.
J. Colloid Sci., 16, 462 (1.961).

- (84). Eötvöts,
Ann. Physik, 27, 448 (1.886).
- (85). Van der Waals,
Z. Phys. Chem. 13, 716 (1.894).
- (86). Toral, M.T.
"Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos".
1º ed., pág. 31. Ed. Urmo, Bilbao, 1.973.
- (87). Gibbs; J.W.
"The Collected Works of J.W. Gibbs". Vol. 1, pág. 119.
Ed. Longmans, Green & Co., London, 1.928.
- (88). Moore, J.W.
"Química Física". 2º ed.
Ed. Urmo, Bilbao, 1.978.
- (89). Oko, M.U. & Venable, R.L.
J. Colloid Sci., 35, 53 (1.971).
- (90). Díaz Peña, M.E. y Roig Muntaner, A.
"Química Física". 2ª de., vol. 2.
Ed. Alhambra, Madrid. 1.978.
- (91). Harkins, A.
"Techniques of Organic Chemistry". 3º ed., vol. 1,
pág. 757.
Interscience Plublisher Inc., New Hork, 21.959.

- (92). Corrin, M.L.; Klevens, H.B. & Harkins, W.D.
J. Chem. Phys., 14, 480 (1.946).
- (93). Corrin, M.L. & Harkins, W.D.
J. Am. Chem. Soc., 69, 679 (1.947).
- (94). Harley, G.S.
J. Chem. Soc., 1968 (1.938).
- (95). Mcbain, J.W. & Green, A.A.
J. Am. Chem. Soc., 68, 1731 (1.946).
- (96). Lewschin, W.L.
Acta Physicochim. U.R.S.S., 1, 685 (1.924).
- (97). De Venditis, E.; Palumbo, G.; Parlato, G. & Bochini, V.
An. Biochem., 115, 178 (1.971).
- (98). Mukerjee, P. & Mysels, K.J.
J. Am. Chem. Soc., 77, 2937 (1.955).
- (99). Hiskey, C.F. & Downey, T.A.
J. Phys. Chem., 58, 835 (1.954).
- (100). Harkins, W.D.; Mattoon, R.W. & Corrin, M.L.
J. Am. Chem. Soc., 68, 220 (1.946).
- (101). Harkins, W.D.; Mattoon, R.W. & Corrin, M.L.
J. Colloid Sci., 1, 105 (1.946).

- (102). Eyring, H.
"Physical Chemistry: an Advanced Treatise", Vol. IXA.
Ed. Academic Press Inc., 1.970.
- (103). Bird, R.B.; Stewart, W.E. & Lighfoot, E.N.
"Fenómenos de transporte". pág. 1-16.
Ed. Reverté. Barcelona 1.980.
- (104). Bockris, J.O. & Reddy, A.K.N.
"Electroquímica Moderna". Vol. 1, pág. 402.
Ed. Reverté. Barcelona 1.978.
- (105). Bockris, J.O. & Reddy, A.K.N.
"Electroquímica Moderna". Vol. 1, pág. 63.
Ed. Reverté. Barcelona 1.978.
- (106). Bockris, J.O. & Reddy, A.K.N.
"Electroquímica Moderna". Vol. 1. pág. 270.
Ed. Reverté. Barcelona 1.978.
- (107). Anacker, E.W. & Ghose, H.M.
J. Phys. Chem., 67, 1713 (1.963)
- (108). Mysels, K.J. & Princen, L.H.
J. Phys. Chem., 63, 1698 ($\frac{1}{2}$, 1959)
- (109). Schick, M.J.
J. Phys. Chem., 68, 3585 (1.964).

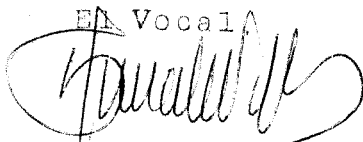
UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS


Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Enrique J. Acostales de la Ossa Ferrández
titulada Comportamiento de metales de transición de la concentración
crítica para la formación de micelas en presencia de sales inorgánicas,
uso de ácidos de transición en presencia de conductividad electrostática específica,
y síntesis de la red de tipo G-G.
y acordó otorgarle la calificación de

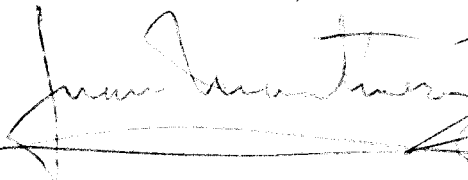
SOBRESALIENTE CON LAUDE

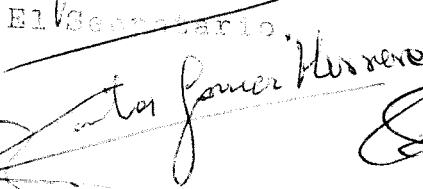
Sevilla, a de Junio 1982

El Vocal


El Vocal


El Vocal


Presidente,


El Secretario,


El Doctoral,
