

Titular del Receptado de Tesis.

Pilar López

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

+
531

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUIMICA EN
SISTEMAS MICELARES INVERSOS**



Memoria presentada por la licenciada
M^e del Pilar López Cornejo para optar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Pilar López

Sevilla, Abril 1994

Dña. M^a LUISA MOYA MORAN Y Dña. M^a AMALIA RODRIGUEZ
RODRIGUEZ, profesoras titulares del Departamento de Química
Física de la Facultad de Química de la Universidad de
Sevilla,

CERTIFICAN:

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



Fdo: M^a Luisa Moyá Morán



Fdo: M^a Amalia Rodríguez Rodríguez

D. JOSE HIDALGO TOLEDO, director del Departamento de
Química Física de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

que la Tesis Doctoral titulada “ ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUIMICA
EN SISTEMAS MICELARES INVERSOS ”, presentada por Dña. M^a del Pilar
López Cornejo para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas, se
ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de las
profesoras Dña. M^a Luisa Moyá Morán y Dña. M^a Amalia Rodríguez Rodríguez.

Sevilla, 28 de Abril de 1994



Fdo: José Hidalgo Toledo

AGRADECIMIENTOS:

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las profesoras Dña. M^a Luisa Moyá Morán y Dra. Dña. M^a Amalia Rodríguez Rodríguez por su dirección y constante estímulo.

Al profesor D. Carlos Gómez Herrera con el que mantuve enriquecedoras discusiones que, sin duda, mejoraron sensiblemente el trabajo.

Al profesor D. Francisco Sánchez Burgos por apoyar la realización del presente trabajo, así como por sus interesantes sugerencias en la discusión de resultados.

A los profesores D. Cayetano Durán y Dr. D. Alfredo Maestre por su ayuda, así como por las facilidades prestadas durante la realización de las experiencias calorimétricas.

A todos los miembros del Departamento, y muy especialmente al grupo de investigación de cinética homogénea "Julián Rodríguez Velasco" por su desinteresada ayuda y apoyo moral.

Al Patronato de la Fundación Cámara de la Universidad de Sevilla por la concesión de una beca que me ha permitido llevar a buen término este trabajo.

A la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía y a la D.G.I.C.Y.T. por el soporte financiero de la parte experimental de este trabajo.

A mis padres y hermanos

A Pedro

1.-INTRODUCCION.....	1
1.1.- Tensioactivos: definición y clasificación	5
1.2.- Termodinámica de los sistemas micelares.....	10
1.2.1.- Fuerzas intermoleculares.....	10
1.2.2.- Concepto unificador de Winsor.....	14
1.2.3.- Teoría de Orden Cero: el parámetro del tensioactivo.....	21
1.2.4.- Diagrama de fase.....	34
1.3.- Microemulsiones de fase acuosa en fase orgánica.....	37
1.3.1.- Relación entre la estabilidad de las microemulsiones w/o, en función de su capacidad para solubilizar agua, y la naturaleza de sus componentes.....	40
1.3.1.1.- Fase orgánica.....	40
1.3.1.2.- Tensioactivo.....	43
1.3.1.3.- Cotensioactivo.....	44
1.3.1.4.- Concentración salina presente en la fase acuosa.....	47
1.3.2.- Dependencia del tamaño de las gotas con la relación molar W	49
1.3.3.- Efecto de la temperatura sobre las microemulsiones w/o.....	52
1.3.4.- Situación del agua en el interior de las gotas de una microemulsión w/o.....	54
1.3.5.- Localización de los reactivos en las microemulsiones w/o.....	58
1.3.6.- Leyes de distribución de los solutos en microemulsiones.....	61

INDICE

1.3.7.- Procesos dinámicos en microemulsiones w/o: intercambiode solutosentregotas.....	64
1.3.8.- El pH en microemulsiones w/o.....	68
1.4.- Reactividad Química en Microemulsiones w/o	73
1.5.- Objetivos del trabajo	87
2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	89
2.1.- Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	91
2.2.- Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	94
2.3.- Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	98
2.4.- Reacción $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	99
2.5.- Reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	100
3.- PARTE EXPERIMENTAL	106
3.1.- Reactivos	107
3.2.- Medidas de densidad	115
3.2.1.- Método experimental.....	115
3.2.2.-Resultados.....	116
3.3.- Medidas cinéticas	119
3.3.1.- Método experimental.....	122
3.3.2.- Mecanismos de reacción	125
3.3.3.-Resultados.....	132
3.4.- Medidas calorimétricas	143
3.4.1.- Método experimental.....	143

INDICE

3.4.2.- Resultados.....	152
4.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	157
4.1.- Estudio estructural.....	162
4.2.- Estudio cinético.....	167
4.3.- Estudio calorimétrico.....	203
5.- CONCLUSIONES.....	208
6.- BIBLIOGRAFIA.....	213

1.-INTRODUCCION

INTRODUCCION

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

En 1912, McBain¹ denominó electrólitos coloidales, hoy conocidos con el nombre de tensioactivos, a las especies resultantes de la sustitución de uno de los iones de un electrólito por iones anfifílicos. Este autor consideró como requisito previo para la formación de sistemas coloidales en medios acuosos a partir de tensioactivos que el grupo polar de cada molécula quede expuesto hacia la disolución acuosa, mientras que las porciones hidrófobas de las mismas eviten el contacto con la disolución, reuniéndose en el interior de los agregados coloidales o micelas. McBain, que en un principio postuló la existencia de un solo tipo de agregado coloidal en las disoluciones acuosas de un tensioactivo dado, pronto tuvo que admitir que los datos obtenidos en estudios de sedimentación y electroforesis no podían explicarse más que considerando la existencia de diferentes tipos de

INTRODUCCION

agregados micelares que difieren en tamaño, forma y composición. En particular propuso dos tipos de agregados, las llamadas *micelas casi neutras o laminares* y *micelas iónicas esféricas*.

Reychler fue el primero que, en 1913, propuso la existencia de agregados esféricos, coincidiendo con las ideas de Adams². Por su parte, Lawrence³ indicó que, en el seno de una fase orgánica los agregados micelares propuestos por McBain deben aparecer invertidos, esto es, con las cadenas de las moléculas de los electrólitos coloidales en contacto con dicha fase orgánica. A este respecto, Marsden obtuvo en el laboratorio de Stanford confirmación experimental de la existencia de este tipo de micelas invertidas en una disolución de laurato de trietanolamina en benceno seco.

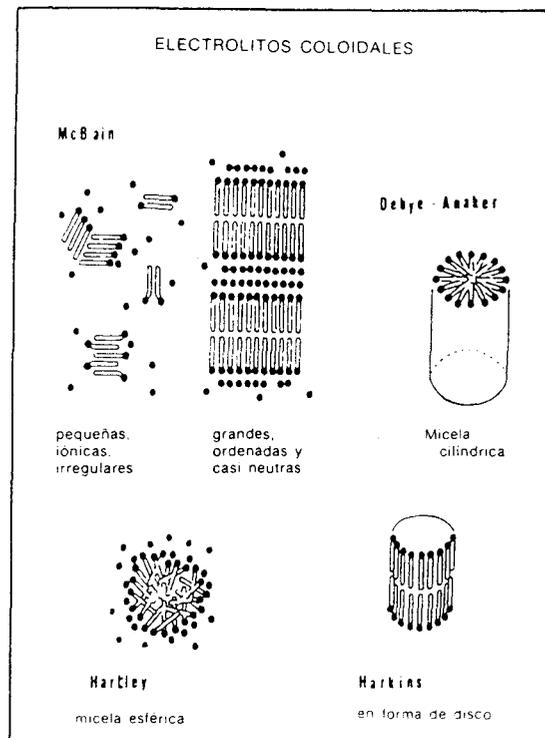


Figura 1.1

INTRODUCCION

Las propiedades de las disoluciones de los tensioactivos se explicaron, en un principio, proponiendo una estructura micelar esférica⁴. No obstante, este modelo presentaba un problema en relación con la geometría del sistema. Si se suponía que las cabezas polares estaban estrechamente empaquetadas, en el interior no quedaría espacio más que para una parte de las cadenas lipófilas. Si, por el contrario, se suponía que eran dichas cadenas que se encontraban estrechamente empaquetadas, las cabezas polares no podrían cubrir más allá de una cuarta parte de la superficie del volumen del agregado micelar. Klevens⁵ y Harkins⁶ propusieron un modelo más alargado, elíptico o cilíndrico, para el que no existían estos problemas geométricos. En la figura 1.1 aparecen representadas estructuras y formas de los distintos agregados micelares propuestos por diversos autores.

En nuestros días se acepta la idea de McBain de que las moléculas de tensioactivo se agregan en disolución acuosa o polar, formando agregados denominados micelas, por encima de una concentración llamada *concentración micelar crítica* (c.m.c.).

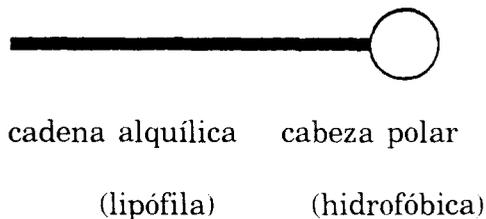
Si bien los sistemas micelares son termodinámicamente estables, no hay que olvidar que los agregados presentes en los mismos tienen un tiempo de vida finito. Según Winsor "los agregados micelares tienen naturaleza estadística y es importante no considerarlos como entidades persistentes". De hecho, se encuentra que el tiempo de residencia de una molécula o de un ion de tensioactivo en un agregado micelar es del orden de 10^{-8} a 10^{-6} s, mientras que el tiempo de vida de un agregado micelar es del orden del microsegundo, lo que pone de manifiesto el carácter dinámico de los sistemas micelares. Por otra parte, también es cierto que

INTRODUCCION

el número de moléculas o iones de tensioactivo que forman las micelas no es el mismo para todos los agregados micelares presentes en el sistema. Existe una distribución de números de agregación. No obstante, esta distribución es una campana de Gauss estrecha alrededor del número medio de agregación, lo que a efectos prácticos permite considerar al sistema como formado por un número determinado de micelas de iguales características. Esto ha permitido la utilización de los modelos de pseudofases que consideran las micelas como una fase distinta e independiente de la fase continua, en la que se encuentran dispersas. Precisamente, se utiliza el nombre de pseudofase y no el de fase para poner de relieve que las micelas no son una verdadera fase, con un tiempo de vida infinito, sino que las micelas tienen un tiempo de vida finito.

1.1.- TENSIOACTIVOS: DEFINICION Y CLASIFICACION

Los tensioactivos, o electrólitos coloidales como los denominó McBain, son moléculas constituidas generalmente por una cadena alquílica, lineal o ramificada, no polar y una cabeza iónica o polar. Un esquema ilustrativo de su estructura química podría ser:



INTRODUCCION

A las moléculas que contienen una parte lipófila y otra hidrófila se las denomina *anfipáticas* o *anfifílicas*. Esta doble naturaleza es la responsable de los fenómenos de actividad superficial y agregación molecular que presentan los tensioactivos. En el interior de una disolución y a partir de una concentración de tensioactivo determinada, c.m.c., tiene lugar la formación de agregados moleculares, de tamaño coloidal, los cuales se encuentran en equilibrio con los monómeros adsorbidos o en disolución.

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

-Tensioactivos aniónicos



-Tensioactivos catiónicos



-Tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos



-Tensioactivos no iónicos



Los grupos lipófilos suelen ser cadenas alquílicas, más o menos largas, de hidrocarburos, aunque también pueden estar compuestos por cadenas

INTRODUCCION

fluorocarbonadas y de siliconas. Diferentes grupos lipófilos que podemos encontrar en este tipo de moléculas son:

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

En la tabla 1.1 aparecen distintos tipos de tensioactivos, así como su c.m.c. a temperatura ambiente y su número de agregación (número medio de moléculas de tensioactivo que forman las micelas presentes en un sistema dado).

Una parte de la producción industrial de tensioactivos se encuentra orientada hacia el mercado de detergentes y jabones de uso industrial o doméstico, mientras que otra parte está destinada a otros sectores como cosmética, agroquímica, pinturas, lubricantes, etc. Las materias primas para la síntesis industrial de este tipo de moléculas se obtiene fundamentalmente a partir de grasas y aceites, lignina y derivados del carbón y del petróleo.

Uno de los tensioactivos, más utilizados en el estudio de los sistemas micelares es el *Aerosol-OT* ó *AOT* (1,2-bis(2 etilhexiloxycarbonil)etanosulfonato sódico ó bis 2-etilhexilsulfosuccinato sódico). Su estructura se muestra a

TABLA 1.1: Parámetros micelares de diversos tipos de tensioactivos en disolución acuosa a temperatura ambiente

Tensioactivo	c.m.c.	Número de Agregación	Nombre
Aniónico			
SD	$1.5 \cdot 10^{-2}$	56	Laurato sódico
SDeS	$3.3 \cdot 10^{-2}$	50	Decilsulfato sódico
SDS	$8.0 \cdot 10^{-3}$	62	Laurilsulfato sódico
Catiónico			
DTAC	$2.1 \cdot 10^{-2}$	56	Cloruro de dodeciltrimetilamonio
CATC	$1.4 \cdot 10^{-3}$	105	Cloruro de cetiltrimetilamonio
DPyC	$1.1 \cdot 10^{-2}$	86	Bromuro de dodecilpiridinio
Zwitteriónico			
DB	$2.0 \cdot 10^{-3}$	40	N-dodecil-N,N'-dimetilbetaina
Neutro			
Triton X-100	$2.6 \cdot 10^{-4}$	143	Polioxietilen(E9-10)t-octilfenol
Brij 35	$6.0 \cdot 10^{-5}$	40	Polioxietilen(E23)lauriléter

INTRODUCCION

continuación:

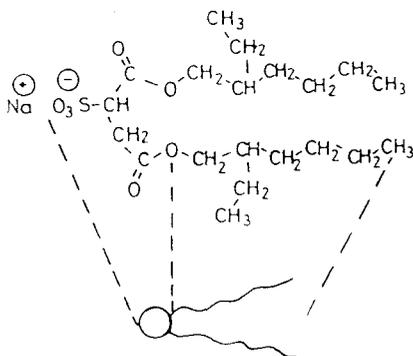


Figura 1.2: Estructura de la molécula de AOT

Una de las características más interesantes de este tensioactivo es que forma en el seno de un gran número de fases orgánicas micelas inversas, en cuyo interior pueden solubilizarse cantidades sustanciales de agua y otros disolventes polares.

El AOT en fase orgánica permanece como una mezcla de varios rotámeros en equilibrio. La distribución de equilibrio de estos isómeros rotacionales en un sistema depende de factores tales como la temperatura, la composición y naturaleza de la fase orgánica, los contraiones, etc⁷.

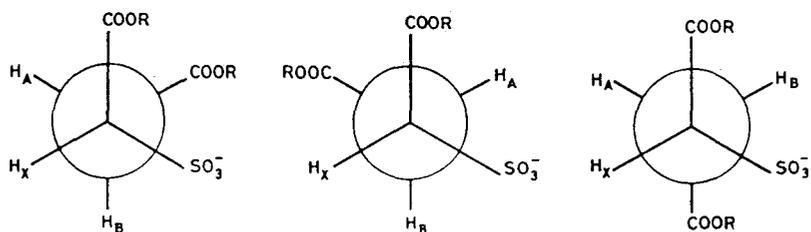


Figura 1.3: Conformaciones diferentes de la molécula de AOT

INTRODUCCION

1.2.- TERMODINAMICA DE LOS SISTEMAS TERNARIOS "FASE ACUOSA/TENSIOACTIVO/FASE ORGANICA"

1.2.1.- Fuerzas intermoleculares

Los sistemas formados por una fase orgánica, un tensioactivo y una fase acuosa, pueden presentar comportamientos muy distintos dependiendo de la naturaleza y cantidad de cada una de las fases presentes. Con idea de explicar esta diversidad de comportamientos, Winsor⁸ introdujo un concepto unificador basado en la magnitud relativa de las energías de interacción, o energías de cohesión en la terminología de Hildebrand⁹, entre el tensioactivo (c), la fase orgánica (o) y la fase polar (w), y que ha servido para explicar, al menos cualitativamente, muchos resultados experimentales. La fase polar (w) puede ser agua u otra sustancia distinta del agua (por ejemplo dimetilformamida), y el resto de componentes, c y o, pueden no ser puros. Así, por ejemplo, pueden utilizarse mezclas de tensioactivos. No obstante, antes de entrar en la consideración de la relación de Winsor, y para comprender mejor su significado, vamos a analizar brevemente cuales son las interacciones más importantes a que se ve sometida una molécula de tensioactivo que esté formando parte de una micela.

a) Fuerzas de Van der Waals

Existen tres tipos de interacciones que contribuyen a las fuerzas de Van

INTRODUCCION

der Waals. Todas ellas son atractivas y su promedio es inversamente proporcionales a la sexta potencia de la distancia entre las especies que interaccionan.

1.- Interacciones dipolo permanente-dipolo permanente. Estas interacciones aumentan cuando lo hacen los módulos de los momentos dipolares de las especies que interaccionan y la energía libre debida a ellas disminuye cuando aumenta la temperatura.

2.- Interacciones dipolo permanente-dipolo inducido. Son consecuencia de que cuando una molécula de una especie no polar se ve sometida a la influencia del campo originado por una molécula de una especie polar, se induce en la primera una alteración de la distribución electrónica apareciendo un dipolo inducido. Estas interacciones son proporcionales a la polarizabilidad de la especie no polar y a la magnitud del dipolo permanente de la especie polar y su promedio es independiente de la temperatura.

3.- Interacciones entre moléculas no polares. También se llaman fuerzas de London o fuerzas de dispersión y son las que se originan entre los dipolos inducidos en cada instante en una molécula no polar debido a las oscilaciones de los electrones alrededor del núcleo. Son proporcionales a la polarizabilidad de las especies que interaccionan, así como a sus potenciales de ionización. La energía libre debida a ellas no dependen de la temperatura.

b) Otras interacciones específicas

Dentro de este apartado se encontrarían englobadas las interacciones por formación de enlaces de hidrógeno, interacciones donador-aceptor de electrones...etc.

INTRODUCCION

En general, estas interacciones específicas de tipo químico suelen clasificarse en términos de asociación o de solvatación. Las primeras se refieren a la tendencia de algunas moléculas a formar estructuras, fundamentalmente a partir de enlaces de hidrógeno. Las segundas se refieren a la tendencia que presentan moléculas de distinta naturaleza para formar especies complejas.

c) Interacciones hidrofóbicas

Aquellos compuestos que son inmiscibles en agua se han venido llamando hidrofóbicos y se ha llegado a la conclusión de que el factor responsable de dicha inmiscibilidad es la disminución de entropía que acompaña a la mezcla de dichas especies con agua. Cuando un soluto no polar se disuelve en agua, los enlaces de hidrógeno que existen entre las moléculas de agua se ven muy poco alterados. Por ello, el término entálpico asociado a este proceso de disolución suele ser muy pequeño. No obstante, si bien la presencia del soluto no polar no debilita los enlaces de hidrógeno existentes, si que tiende a distorsionar la estructura del agua localmente, restringiendo la movilidad de sus moléculas de ésta. Esto supone que el proceso de disolución de una especie apolar en agua vaya acompañado por una disminución importante de la entropía, lo que explica por qué dicho proceso está desfavorecido termodinámicamente.

Desde este punto de vista, un aumento de la entropía es, fundamentalmente, el responsable de la actividad superficial de las especies anfifílicas, las cuales tienden a orientar su parte hidrófila hacia el agua de forma que la parte hidrófoba evita al máximo el contacto con la fase acuosa. De hecho, el proceso de formación de micelas es espontáneo gracias a las interacciones hidrofóbicas, responsables de que dicho

INTRODUCCION

proceso, el de eliminación del contacto con el agua, vaya acompañado de un importante aumento de entropía. Vemos pues, la importancia de este tipo de interacciones para entender el comportamiento de los sistemas micelares.

d) Interacciones ion-ion

Son bien conocidas este tipo de interacciones que pueden ser repulsivas o atractivas dependiendo si los iones son de igual o distinta carga. Son interacciones de largo alcance, mientras que las que hemos venido considerando hasta ahora son de corto alcance.

e) Fuerzas de repulsión

Cuando la distancia que separa dos moléculas es muy pequeña, se produce un solapamiento de las nubes electrónicas de las mismas, lo que origina la aparición de un término repulsivo. Una de las expresiones más comunmente utilizadas para tenerlas en cuenta es la expresión dada por Lennard-Jones, que incluye también las fuerzas de London consideradas en el apartado a.3.

f) Fuerzas de Van der Waals de largo alcance

Son las que existen entre dos objetos macroscópicos y para su cálculo es necesario considerar la suma de los diferentes términos de interacción existentes entre dos moléculas aisladas. Hamaker llevó a cabo su cálculo suponiendo que las fuerzas de dispersión entre las moléculas eran aditivas y que la distancia entre los dos objetos macroscópicos que interaccionan era grande respecto del tamaño de las moléculas que los forman. En un apartado posterior trataremos de nuevo estas interacciones.

INTRODUCCION

1.2.2 Concepto unificador de Winsor

Pasaremos ahora a considerar el concepto unificador de Winsor. En un principio Winsor introdujo la relación sencilla:

$$P = \frac{A_{co}}{A_{cw}} \quad (1.1)$$

con la idea de predecir cual iba a ser la estructura que presentaría un sistema micelar formado por tres componentes (fase polar, fase orgánica y tensioactivo). En esta expresión A_{co} se refiere a las interacciones entre el tensioactivo y la fase orgánica y A_{cw} a las interacciones entre el tensioactivo y la fase polar. Si $A_{cw} > A_{co}$ el sistema tenderá a separarse en dos fases y la mayor parte del tensioactivo quedará solubilizado en la fase polar. La separación en dos fases también depende de las interacciones existentes entre las fases polar y orgánica, aunque este término energético no es considerado en las relaciones de Winsor. Por el contrario, debe esperarse que cuando $A_{cw} < A_{co}$ la mayor parte del tensioactivo quede solubilizado en la fase orgánica. La reunión de los tres componentes en una sola fase se verá favorecida cuanto mayores y más parecidos entre sí sean ambos términos. Conviene aclarar en este punto que los términos A_j son energías y no energías libres, como se indicará más adelante.

Posteriormente, y para considerar el efecto de las interacciones entre las moléculas de la fase orgánica y las de la fase polar entre sí (A_{oo} y A_{ww} respectivamente), que se opondrán a la solubilización de las tres fases en una sola, se modificó la relación P en la forma:

INTRODUCCION

$$P = \frac{A_{co} - A_{oo}}{A_{cw} - A_{ww}} \quad (1.2)$$

Por último, y con el fin de tener en cuenta la influencia de las interacciones entre las cadenas lipófilas del tensioactivo, A_{ll} , y las interacciones entre las cabezas hidrófilas del mismo, A_{hh} , esto es, con la idea de considerar la influencia de la naturaleza del tensioactivo, se expresó P como:

$$P = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{ll}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{hh}} \quad (1.3)$$

Si se hace una distinción entre estos dos tipos de interacciones en el caso de A_{co} y A_{cw} , entonces puede escribirse:

$$P = \frac{A_{lco} + A_{hco} - A_{oo} - A_{ll}}{A_{lcw} + A_{hcw} - A_{ww} - A_{hh}} \quad (1.4)$$

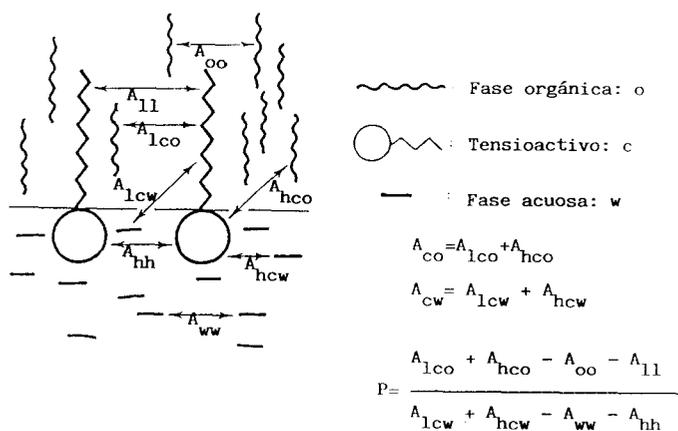


Figura 1.4

INTRODUCCION

Las distintas interacciones recogidas por los términos de la ecuación 1.4 aparecen representados en la figura 1.4. Los términos A_{ij} son las energías de cohesión entre las moléculas i y j y se calculan a partir de las energías potenciales resultantes de las interacciones consideradas anteriormente, pero cambiadas de signo. Esto supone que para una interacción atractiva el correspondiente término A tendría signo positivo. Además, estos términos sólo incluyen las interacciones correspondientes a las moléculas situadas en la interfase tridimensional y sus unidades son de energía por unidad de área. Así, a los términos A_{ico} , A_{oo} , A_{icw} y A_{il} contribuyen fundamentalmente las fuerzas de Van der Waals, en particular las de London, y las interacciones repulsivas de muy corto alcance, aunque también pueden estar presentes interacciones específicas. A los términos A_{hco} y A_{hcw} contribuyen las interacciones anteriores, teniendo ahora mayor importancia los términos relativos a la interacción dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. Si el tensioactivo es iónico habrá que considerar, además, las interacciones ion-dipolo e ion-dipolo inducido. Lo mismo puede decirse de los términos A_{hh} y A_{ww} . En el primero las interacciones determinantes serán las ion-ion en caso de que el tensioactivo sea iónico, y para el segundo las interacciones por formación de enlace por puente de hidrógeno serán una contribución importante si la fase polar es el agua.

Winsor propuso una correlación entre la curvatura de la interfase que separa las fases orgánica y acuosa, y P , lo que proporciona información sobre la estructura que presenta el sistema. Cuando $P < 1$, las moléculas o iones de tensioactivo tienden a interactuar en mayor medida con la fase acuosa que con la orgánica, por lo que se curvan de forma convexa hacia la primera dando lugar a microemulsiones de fase orgánica en fase acuosa (o/w), es decir, a microambientes de fase orgánica

INTRODUCCION

solubilizados en el interior de las micelas directas. A esta estructura se le llamó S_1 .

Cuando $P > 1$, el tensioactivo tiende a interactuar preferentemente con la fase orgánica, de manera que se curva de forma convexa hacia ella dando lugar a microemulsiones de fase acuosa en fase orgánica (w/o), es decir, a microambientes de fase acuosa solubilizados en el interior de las micelas inversas. A esta estructura se llamó S_2 .

Las estructuras S_1 y S_2 se engloban dentro del llamado sistema de Winsor IV, en el cual la microemulsión aparece como una fase isotrópica única, macroscópicamente homogénea pero heterogénea desde un punto de vista microscópico.

Los sistemas donde una microemulsión w/o coexiste con un exceso de fase acuosa son llamados sistemas de Winsor II, mientras que aquellos en los que coexiste una microemulsión o/w con un exceso de fase orgánica son los sistemas de Winsor I.

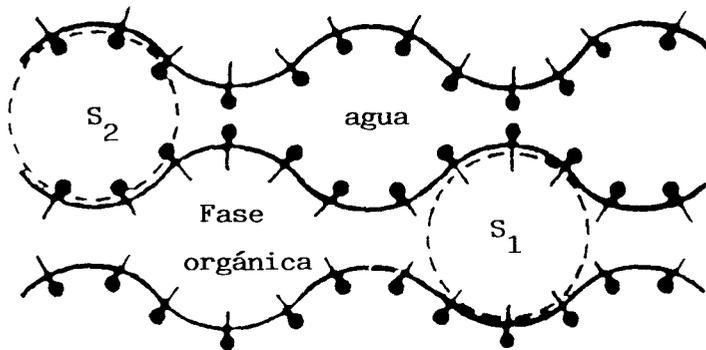
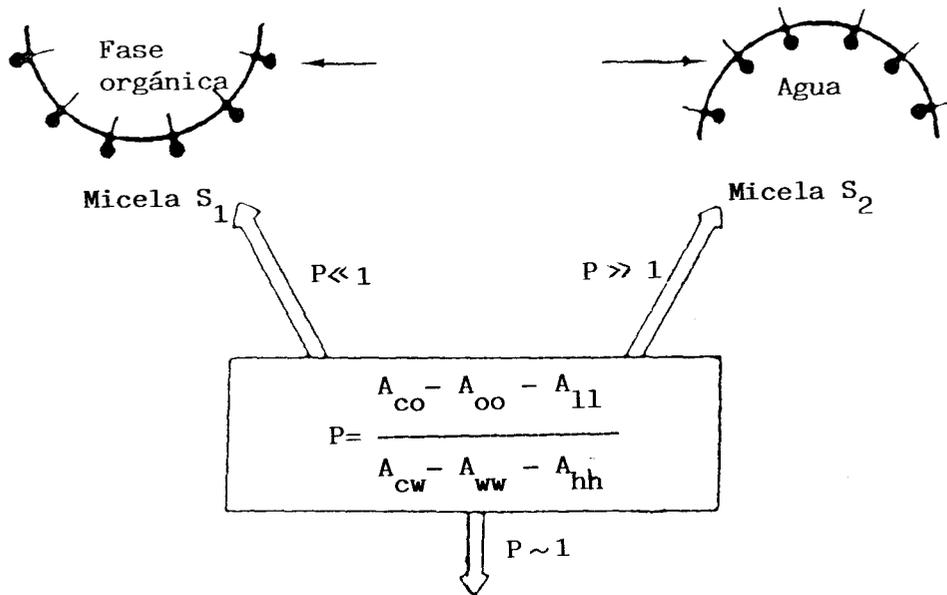
Cuando $P \approx 1$, las interacciones lipofílicas e hidrofílicas de tensioactivo con las otras dos fases tienen magnitudes similares. Esta situación corresponde a la fase de Winsor III. Para este sistema pueden considerarse fundamentalmente dos tipos de estructuras: una laminar y otra fluctuante. La estructura laminar consistiría en capas de tensioactivo situadas de forma más o menos paralela y que permiten la solubilización de agua y fase orgánica alternativamente. Estas estructuras o micelas laminares suelen ser rígidas, dando lugar a cristales y geles. En este sentido, la magnitud de los términos A_{ll} y A_{hh} está relacionada con la posible obtención de geles o cristales líquidos, o incluso con la precipitación del tensioactivo. La existencia de una estructura fluctuante fue propuesta por Sairen¹⁰ como un sistema en el cual las capas de tensioactivo fluctúan dando lugar a sistemas S_1 y S_2 , y así sucesivamente.

INTRODUCCION

La estructura del sistema que se encuentra experimentalmente viene pues determinada por P (figuras 1.5 a y b). Si queremos para un sistema micelar dado pasar de una estructura a otra distinta, tendremos que modificar los términos energéticos responsables de la misma. Por otra parte, si tenemos la estructura deseada y queremos cambiar alguna de las variables, pretendiendo mantener dicha estructura, tendremos que modificar alguna otra variable de forma que el balance energético deseado se mantenga.

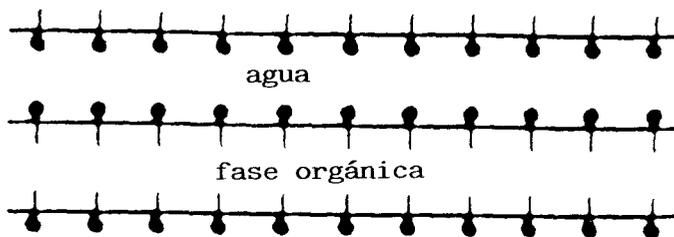
La relación de Winsor, P , relaciona las energías de interacción entre la interfase, c , y las fases polar, w y orgánica, o . Dado que no considera términos entrópicos, no proporciona una descripción termodinámica, es decir, rigurosa, del sistema micelar, lo que origina que en ocasiones la estructura observada para un sistema micelar dado no coincida con la esperada de acuerdo con este parámetro. Por ello, sería más interesante preguntarse que relación existe entre P y la energía libre del sistema. Esta pregunta aún no ha sido contestada satisfactoriamente, aunque si se ha llegado a una importante conclusión: si se consideran únicamente las energías de cohesión, tomando como base un modelo sencillo que se tratará posteriormente, se llega a la conclusión de que la interfase adquiriría una curvatura, que se denomina natural o intrínseca y es igual a $1/R_N$, siendo R_N el radio natural de curvatura, que está relacionada cualitativamente con la relación de Winsor P . No obstante, dado que otros términos contribuyen a la energía libre real del sistema, la interfase adquiere una curvatura que es distinta a la curvatura natural. La diferencia entre ambas curvaturas es consecuencia de un término positivo de energía libre que se denomina término de curvatura o flexión. De la consideración de distintos modelos sencillos para el tratamiento termodinámico de los sistemas micelares, se llegó a la conclusión de

Figura 1.5 a



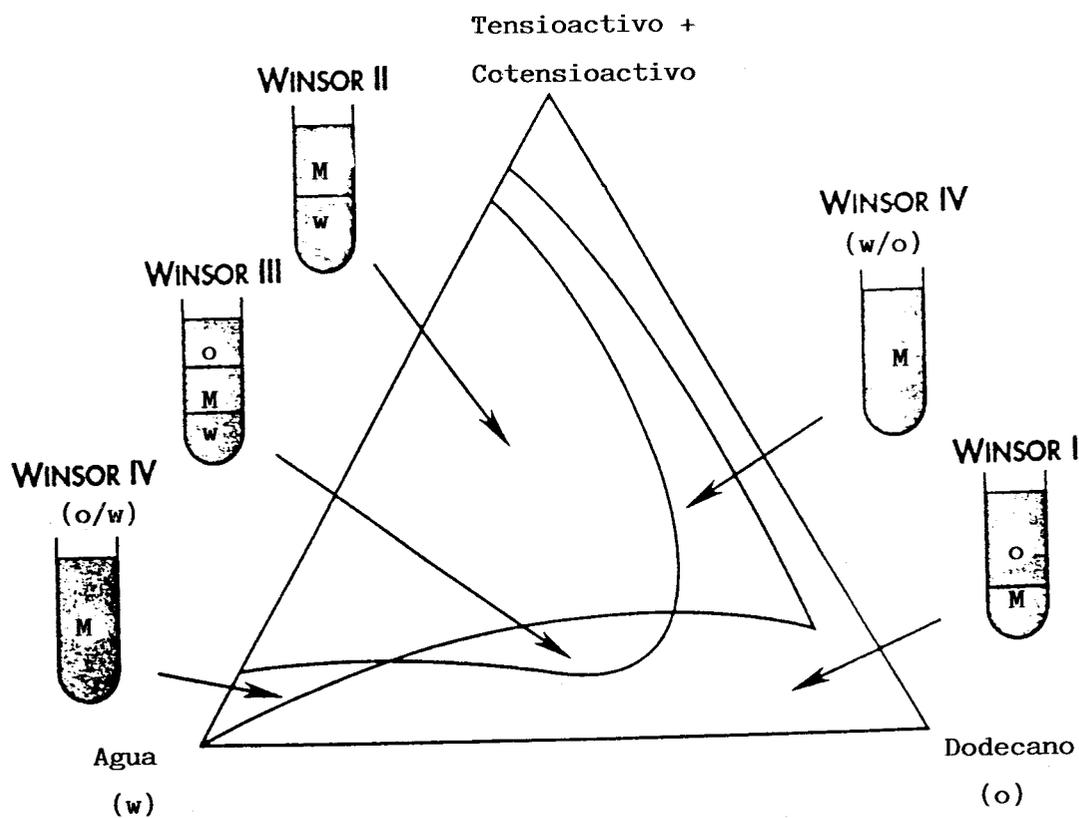
Estructura bicontínua y fluctuante

o



Estructura rígida: gels y cristales líquidos

Figura 1.5 b



Tensioactivo: P-octilbenceno sulfonato sódico
Cotensioactivo: Pentanol

INTRODUCCION

que si no se introduce un término de curvatura o tensión, el análisis resultante de la estabilidad de los mismos es erróneo. Se han desarrollado, pues, distintas formulaciones para calcular este término de tensión. En todas ellas puede definirse un radio natural de curvatura R_N (que se considerará más adelante) para el cual este término de tensión se anula y la energía libre del sistema es mínima. El término R_N está relacionado con P de forma que para $P = 1$ la interfase tiende a ser plana o lo que es igual, R_N tiende a infinito. Lo anterior nos muestra que, si bien no se ha obtenido aún una relación directa entre la energía libre de curvatura y P , el parámetro P tiene un claro significado termodinámico y sigue teniendo utilidad predictiva desde un punto de vista cualitativo.

A continuación vamos a considerar los modelos sencillos que más comúnmente se aplica para el estudio de la termodinámica de los sistemas micelares.

1.2.3.- Teoría de orden cero: el parámetro del tensioactivo

El proceso de agregación de un determinado número de moléculas o iones anfífilicos para formar micelas en el seno de una fase polar puede considerarse como equivalente a un proceso químico en el que se forma una especie compleja. Así:



Vamos a suponer que la concentración micelar es suficientemente baja para que no existan interacciones entre las distintas micelas y haremos la deducción para

INTRODUCCION

el caso de un sistema micelar directo, esto es, para un sistemas de micelas en el seno de una fase acuosa (u otra fase polar). El camino a seguir para el caso de micelas inversas es idéntico. Si llamamos X_N a la fracción molar de moléculas de tensioactivo incorporadas en las micelas (X_N/N será la fracción de micelas), X_1 a la fracción de las mismas que están como monómeros disueltos en la fase polar y N al número medio de agregación puede escribirse:

$$N\mu_1 = \mu_N \quad (1.6)$$

esto es:

$$\mu_1^\circ + kT \ln X_1 = \mu_N^\circ + kT/N \ln(X_N/N) \quad (1.7)$$

donde μ_1 es el potencial químico del tensioactivo monómero y μ_N el potencial químico de la micela. Reordenando obtenemos la expresión:

$$X_N = NX_1^N \exp\left[\frac{N(\mu_1^\circ - \mu_N^\circ)}{kT}\right] \quad (1.8)$$

En un principio pueden formarse micelas caracterizadas por distintos números de agregación, no obstante, para simplificar, se supone que por debajo de la concentración micelar crítica, c.m.c., no se forma ninguna micela, mientras que a concentraciones superiores a ésta las moléculas de tensioactivo pasarán a formar aquellas micelas para los que μ_N° (no μ) sea mínimo, esto es, para los que la energía libre estándar de formación sea mínima. Esto supone despreciar el término $(kT/N)\ln(X_N/N)$, lo que suele denominarse *aproximación de pseudofase*. De acuerdo con lo anterior, el potencial químico estándar de las micelas puede expresarse:

INTRODUCCION

$$\mu_N^o = \mu_N^B + \mu_N^S + \mu_N^C + \text{término de empaquetamiento} \quad (1.9)$$

donde:

μ_N^B (al cual se le llama término "bulk" y es el mismo para cualquier tipo de micela) es la energía libre de transferencia para llevar las cadenas lipófilas del tensioactivo desde agua pura (supuesto que la fase polar es agua) a una hipotética fase orgánica formada por todas las cadenas lipófilas en el interior de los núcleos de las micelas. Esto supone considerar que el núcleo de las micelas tiene las mismas propiedades quimicofísicas que una fase líquida orgánica y que no hay penetración de la fase polar en el interior de las micelas. Estas hipótesis son consistentes con las magnitudes experimentales de las energías libres de transferencia de una especie hidrófoba desde el agua al interior de los agregados micelares. También es consistente con la observación de que los volúmenes molares parciales de disoluciones acuosas de tensioactivo en presencia y ausencia de alcanos son muy similares. Varios estudios usando técnicas de rayos X y de RMN también han puesto de manifiesto que el núcleo interior de las micelas tiene un comportamiento semejante a un líquido.

A μ_N^S se le llama término superficial y su inclusión tiene en consideración el hecho de que las cadenas lipófilas del tensioactivo tienen algún contacto con la fase polar, debido a que el área ocupada por las cabezas polares no es suficiente para evitar dicho contacto. Este término puede igualarse al producto ($\gamma \cdot a$), donde γ es la tensión interfacial entre las fases polar y orgánica (se refiere a la fase orgánica que forma el interior micelar) y a es el área de interfase por molécula de tensioactivo, esto es, el área de interfase por cabeza polar de tensioactivo.

Además de este término, contribuyen a μ_N^S las interacciones repulsivas entre las cabezas polares de tensioactivo presentes en la interfase. Estas interacciones

INTRODUCCION

suelen ser preferentemente de tipo coulombiano.

μ_N^C es el término de curvatura que tiene en consideración que la interfase entre las fases polar y orgánica (no hay que olvidar que se refiere a la "fase orgánica" existente en el interior de las micelas, con lo que la interfase estaría formada únicamente por las cabezas polares del tensioactivo) no es plana sino curva.

El término de empaquetamiento tiene su origen en la hipótesis de que el interior de las micelas se comporta como una fase líquida. Ello supone admitir que no es compresible, esto es, que no pueden existir espacios vacíos en su interior. Esto nos lleva a la existencia de unos requerimientos o criterios de empaquetamiento, que en el caso de micelas esféricas y cilíndricas será que $R \leq l_c$, donde l_c es la llamada longitud crítica de la cadena hidrófoba del tensioactivo, que suele ser algo menor que la longitud de la misma cuando la molécula de tensioactivo está aislada (más adelante veremos como puede calcularse de forma aproximada). Este criterio de empaquetamiento es una simplificación, pero veremos a continuación su utilidad para predecir cualitativamente el tipo de agregados que esperamos encontrar para un determinado sistema micelar.

Supongamos que tenemos una disolución acuosa de tensioactivo, cuya concentración es mayor que la c.m.c.. En un principio pueden formarse agregados esféricos, cilíndricos, bicapas,..etc. Para predecir cual es el tipo de agregado que se forma, vamos a empezar suponiendo que una molécula de tensioactivo puede dividirse en dos zonas claramente diferenciadas: una cabeza polar y una cadena lipófila. Si v es el volumen de la cadena hidrófoba del tensioactivo, el volumen del interior del agregado micelar de número de agregación N será Nv .

Con respecto al radio de curvatura R , para su definición parece necesario tener

INTRODUCCION

primero claro que es lo que se considera como interfase. A este respecto, numerosos autores definen la interfase como la superficie que engloba el volumen ocupado por las cadenas lipofilas de las moléculas de tensioactivo que forman el agregado. De acuerdo con esto, y suponiendo micelas esféricas se cumplirá: $(4/3)\pi R^3 = Nv$ y para el área cubierta por las cabezas polares de tensioactivo $4\pi R^2 = Na$, donde a tiene el mismo significado anterior.

Si suponemos que las interacciones repulsivas entre las cabezas polares de tensioactivo en la interfase son únicamente de origen coulombiano, el término superficial puede escribirse en la forma:

$$\mu_N^S = \gamma \left[a + \frac{b}{a} \right] \quad (1.10)$$

Cuando se deriva esta expresión con respecto a a , se obtiene un valor mínimo para μ_N^S dado por: $2\gamma(b)^{1/2}$, donde $a(b)^{1/2} = a_0$ se le llama área óptima de interfase por cabeza polar de tensioactivo. Cuando se consideran otros tipos de interacciones además de las coulombianas, las expresiones matemáticas de este término superficial varían. No obstante, siempre puede definirse un área óptima por cabeza polar de tensioactivo para la cual esta contribución es mínima.

Por Teoría de Orden Cero se entiende aquella que supone $a = a_0$ independientemente del tamaño y forma del agregado micelar. Dado que el criterio de empaquetamiento exige para micelas esféricas que $R \leq l_c$, las dimensiones de los agregados esféricos estarían perfectamente definidas. Así, en este caso:

$$Nv/Na_0 = (4/3\pi R^3)/(4\pi R^2) \quad (1.11)$$

de donde:

INTRODUCCION

$$v/Ra_o = 1/3 \quad (1.12)$$

y según el criterio de empaquetamiento:

$$v/l_c a_o \leq 1/3 \quad (1.13)$$

Así, en general, para otras geometrías y considerando las condiciones impuestas por el criterio de empaquetamiento y la Teoría de Orden Cero, en el supuesto de que sólo estén presentes el tensioactivo y otra fase (polar u orgánica) tendremos:

$v/a_o l_c < 1/3$	Sólo se forman micelas directas esféricas cuando el tensioactivo se disuelve en fase polar
$1/3 < v/a_o l_c < 1/2$	Sólo se forman micelas directas alargadas cuando el tensioactivo se disuelve en la fase polar
$1/2 < v/a_o l_c < 2$	Fase laminar en agua o fase orgánica.
$2 < v/a_o l_c < 3$	Sólo se forman micelas inversas alargadas cuando el tensioactivo se disuelve en fase orgánica
$3 < v/a_o l_c$	Sólo se forman micelas directas esféricas cuando el tensioactivo se disuelve en fase orgánica

Al término $v/a_o l_c$ se le llama el parámetro del tensioactivo y puede calcularse de manera aproximada a partir de las siguientes expresiones¹¹:

INTRODUCCION

$$v = 27.4 + 26.9 n \quad (\text{\AA}^3) \quad (1.14)$$

$$l_c = 1.5 + 1.265 n \quad (\text{\AA}) \quad (1.15)$$

donde n es el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba del tensioactivo y l_c la longitud de dicha cadena extendida.

Conviene aclarar que la Teoría de Orden Cero supone admitir que los efectos de curvatura, así como los del bulk y empaquetamiento, son pequeños. Esta hipótesis no induce a grandes errores cuando el tamaño de los agregados micelares es grande, pero no siempre es aplicable. Además, los efectos de curvatura pueden originarse no sólo por las interacciones entre las cabezas del tensioactivo, sino también por interacciones existentes entre las cadenas lipófilas del mismo. En este caso, la hipótesis de que el área de interfase por cabeza polar es aproximadamente igual a la que tendría en una interfase plana¹² lleva a errores importantes (sobre todo cuando los agregados son de pequeño tamaño). Por ello, volvemos a insistir en el carácter cualitativo de las predicciones de la teoría anterior. Más adelante tendremos en cuenta brevemente todos aquellos términos energéticos que no se han considerado en ella.

Vamos a considerar ahora sistemas de tres componentes: fase orgánica, fase acuosa (aunque puede ser otra fase polar) y tensioactivo. En ausencia de tensioactivo, las fases acuosa y orgánica se suponen inmiscibles. Cuando se añade el tensioactivo a la mezcla de ambas, parte de las moléculas de éste se sitúan en la interfase agua-

INTRODUCCION

fase orgánica y bajan la tensión interfacial. Cuando se sigue añadiendo tensioactivo se pueden encontrar diferentes sistemas, pudiendo aparecer los agregados tanto en la fase orgánica como en la acuosa, dependiendo de la naturaleza y composición del sistema. Estos agregados pueden ser micelas conteniendo agua y dispersas en la fase orgánica, o al contrario, y una vez se forman los agregados, al añadir más tensioactivo no se produce variación apreciable en la tensión interfacial entre las fases acuosa y orgánica, sino que éste pasaría a formar nuevos agregados. Cuando se solubiliza todo el agua en el seno de la fase orgánica tenemos una microemulsión de agua en fase orgánica, mientras que, por el contrario, si se disuelve la fase orgánica en el seno del agua tenemos microemulsiones de fase orgánica en agua. El tratamiento termodinámico que hemos utilizado anteriormente para sistemas de dos componentes puede extenderse para tratar las microemulsiones. En el caso de microemulsiones de fase orgánica en agua se llega a la siguiente expresión para el potencial químico del tensioactivo en la micela:

$$\mu_{M,N}^S = \frac{M}{N} [\mu_o(bulk) - \mu_o] + \mu_N^B + \gamma \left[a + \frac{b}{a} \left(1 + \frac{D}{R_w} \right) \right] \quad (1.16)$$

donde M es el número de moléculas orgánicas presentes en el medio y μ_o el potencial químico de una molécula de fase orgánica en la microemulsión. Suele admitirse que éste último es igual a $\mu_o(bulk)$, es decir, igual al que tendría el disolvente orgánico puro. Por otra parte, μ_N^B es constante, luego, en realidad, los únicos términos importantes son los superficiales, como se encontró en el caso de sistemas de dos componentes. En tal caso, la expresión equivalente a la 1.10 será:

El significado de las variables a y R_w aparece en la Figura 1.6. Al igual que en

INTRODUCCION

$$\mu_{M,N}^S = \gamma \left[a + \frac{b}{a} \left(1 + \frac{D}{R_w} \right) \right] \quad (1.17)$$

el caso de sistemas de dos componentes, cuando se deriva la expresión anterior con respecto a a , se obtiene un valor mínimo para el término superficial para el que se define el área óptima de interfase por cabeza de tensioactivo a_0 .

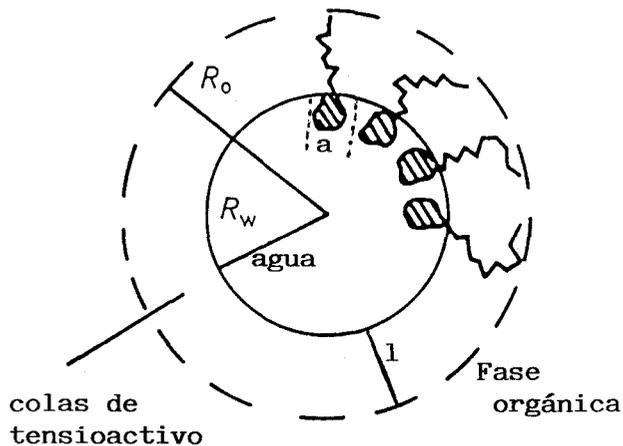


Figura 1.6

El mínimo de $\mu_{M,N}^S$ para un valor dado de a corresponde al valor más pequeño de R_w permitido por el empaquetamiento ($l \leq l_c$, con $l = R_o - R_w$). El mínimo para un valor dado de a corresponde al valor más pequeño de R_w permitido por el empaquetamiento. Esto corresponde a una gota con $l = l_c$ y sin interpenetración de la fase orgánica entre las cadenas lipófilas del tensioactivo.

Para $a = a_0$, se obtienen los parámetros óptimos del agregado micelar en función de $v/a_0 l_c$. Así:

INTRODUCCION

$$(4/3)\pi |R_w^3 - R_o^3| = Nv \quad (1.18)$$

$$|R_w - R_o| = l_c \quad (1.19)$$

$$4\pi R_w^2 = a_o N \quad (1.20)$$

donde:

$$3 \frac{v}{a_o l_c} = \frac{R_o^2 + R_o R_w + R_w^2}{3R_o^2} = 1 + x + x^2 \quad \text{con } x = \frac{R_o}{R_w} \quad (1.21)$$

cuya solución es:

$$x = \sqrt{\frac{3v}{a_o l_c} - \frac{3}{4} - \frac{1}{2}} \quad (1.22)$$

Así, el parámetro del tensioactivo determina x y por lo tanto R_o y R_w pueden obtenerse a partir de l_c , que se calcula como se indicó anteriormente. Dado que $R_o/R_w < 1$, para microemulsiones de fase orgánica en fase acuosa se tiene que $v/a_o l_c < 1$, mientras que para microemulsiones de fase acuosa en fase orgánica se obtiene $v/a_o l_c > 1^{13}$. Para el caso del AOT $v \approx 600 \text{ \AA}^3$, $l_c \approx 8 \text{ \AA}$ y $a_o \approx 60^2$, se obtiene un parámetro del tensioactivo $v/a_o l_c \approx 1.25 > 1$, lo que indica que un sistema AOT + fase acuosa + fase orgánica tiene tendencia a formar micelas inversas, con capacidad de solubilizar agua en su interior. De hecho, experimentalmente se observa una clara tendencia del AOT a formar microemulsiones de fase acuosa en fase orgánica.

1) Otros efectos

Hasta ahora se ha venido considerando un modelo muy sencillo para el tratamiento termodinámico de los sistemas micelares. Si se quiere llevar a cabo un cálculo que se acerque más al balance energético real hay que tener en cuenta otros

INTRODUCCION

términos. A continuación trataremos brevemente los más importantes.

Para considerar estos efectos, en el caso de una interfase flexible, puede definirse una longitud q_k tal que, un trozo de interfase q_{k2} pueda considerarse plana. Una vez definida esta longitud, podemos dividir el sistema tridimensional en cubos de aristas q_k , los cuales contendrán fase acuosa o fase orgánica. La fracción de cubitos rellenos de fase acuosa se representa como ϕ_w , o bien ϕ_o si lo están de fase orgánica. Si dos cubitos adyacentes son del mismo tipo no existirá interacción, pero si son de distinta naturaleza, existirá un término energético γq_k^2 , donde γ es la tensión interfacial existente entre las fases polar y orgánica. Para longitudes mayores que q_k , la interfase presenta arrugas, es decir, existirá un determinado intervalo, aleatorio, de curvaturas. Si bien este término energético no es muy importante, su consideración ha permitido explicar ciertas transiciones de fase observadas en algunos sistemas de tres componentes, al variar el porcentaje de los mismos presentes en el sistema. Desde luego, la descripción de la interfase dada anteriormente es muy simple, puesto que supone que ésta se comporta como un conjunto de superficies cubos. No obstante, este modelo sencillo nos permite considerar que si la interacción entre las caras adyacentes de dos cubos, γq_k^2 , es menor que αkT (donde α es un factor geométrico) tendríamos:

$$\gamma q_k^2 < \alpha kT \quad \Rightarrow \quad \alpha kT / q_k^2 = \gamma_c \quad (1.22)$$

siendo γ_c la tensión interfacial entre cubos de distinta naturaleza. Puede demostrarse que para $\gamma < \gamma_c$ es de esperar que el sistema forme una microemulsión w/o, mientras que para $\gamma > \gamma_c$ debe tener lugar una separación de fases.

Otros autores¹⁴ consideran un tipo de contribución entrópica, cuyo origen sería

INTRODUCCION

la existencia de penetraciones intermicelares, la cual es debida principalmente al cambio de conformación y configuración que sufren las moléculas de tensioactivo cuando tiene lugar el solapamiento de sus cadenas alifáticas. A esta contribución entrópica se la denomina *efecto de confinamiento del volumen* (volume restriction effect).

2) Efectos de curvatura: Rigidez y curvatura espontánea

La teoría de orden cero no considera los términos energéticos asociados a la curvatura de la interfase. Hay que tener en cuenta que para llevar a cabo un análisis correcto de la termodinámica de un agregado micelar (tampoco se han considerado hasta ahora posibles interacciones entre los diferentes agregados micelares, esto es, se han supuesto disoluciones muy diluidas), en la expresión de la energía libre del mismo debe aparecer un término de tensión o flexión. Este término no es importante cuando los agregados son grandes, esto es, cuando el radio de los mismos es grande, pero no puede ser despreciado para agregados pequeños como los que existen en las microemulsiones. Cuando no se incluye este término en la expresión de la energía libre de un agregado micelar aislado, su valor mínimo se obtiene para un radio determinado R_N que es el llamado radio natural o intrínseco de curvatura, que puede relacionarse con el parámetro de Winsor. P. Gibbs¹⁵ fue uno de los primeros autores que consideró la inclusión de un término de curvatura o flexión en la expresión de la energía libre del agregado micelar. Así, si dicho agregado presenta un radio dado R (o lo que es igual, una curvatura $1/R$), la contribución de la tensión o flexión de la interfase a la energía libre por unidad de area será¹⁶:

$$- \frac{K}{R_N R} + \frac{K}{2R_N^2} \quad (1.23)$$

donde $1/R_N$ representa la curvatura espontánea o natural del sistema. El parámetro K tiene dimensiones de energía y se denomina rigidez de la interfase (K^{-1} sería la flexibilidad). Dependiendo si el tensioactivo es iónico¹³ o no iónico¹⁷, existen diferentes modelos que permiten calcular K y R_N .

3) Interacciones de largo alcance:

Es de esperar que siempre que tengamos un sistema que no sea muy diluido, deban ser consideradas las interacciones de largo alcance. Cuando dos micelas esféricas de radio R se encuentran separadas por una distancia pequeña h , el término de atracción de Van der Waals viene dado por:

$$V(h) = - \frac{AR}{6h} \quad (h < R) \quad (1.24)$$

donde A es la constante de Hamaker, R es el radio de los agregados micelares y h es la distancia entre los centros de los agregados micelares que están interaccionando. A partir de técnicas de dispersión de luz¹⁸ y de dispersión rasante de neutrones¹⁹ puede obtenerse la compresibilidad osmótica (la compresibilidad osmótica es igual a $\partial C/\partial \Pi$ donde Π es la presión osmótica de la disolución micelar y C es la fracción en volumen de dichos agregados micelares en el sistema estudiado) que proporciona información sobre el término energético $V(h)$. En muchos casos, se ha encontrado que el valor de $V(h)$ es grande, sobre todo cuando el tamaño de los agregados es grande. Las interacciones entre las diferentes micelas favorecen la formación de estructuras

INTRODUCCION

de tipo laminar e incluso la fusión de las mismas para dar agregados más grandes.

1.2.4. Diagramas de fase

La mejor forma de representar un sistema general tensioactivo/fase acuosa/fase orgánica, es haciendo uso de un diagrama ternario conocido como diagrama de fases. Un ejemplo de éstos se muestra en la figura 1.7, en la cual se ponen de manifiesto las principales características del AOT como tensioactivo y su tendencia a formar micelas inversas o microemulsiones tipo w/o. En la bibliografía, se representa como zona L_2 las microemulsiones w/o, la zona w/o + w representa la llamada Winsor II, mientras que o/w + o representa la llamada Winsor I. La zona laminar es la de Winsor III.

En relación con la transición de una zonas a otras del diagrama de fases, consideraremos el fenómeno de la percolación¹⁸. Experimentalmente se observa que cuando la concentración de micelas en una microemulsión w/o aumenta, a partir de un cierto valor de la concentración del tensioactivo la conductividad eléctrica del sistema aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor límite. El sistema se comporta entonces como un medio continuo¹⁹ (figura 1.8). Estas observaciones van seguidas normalmente por una inversión de una microemulsión w/o a otra o/w y viceversa. El mecanismo mediante el que transcurre la percolación no está, aún, bien establecido. Se ha propuesto, por una parte, un proceso de fusión de micelas. Por otro lado, se ha hablado de la formación de estructuras entre micelas. En ambos casos aparecerían agregados de gran tamaño. Talman y Prager²⁰ propusieron un paso de un sistema o/w

INTRODUCCION

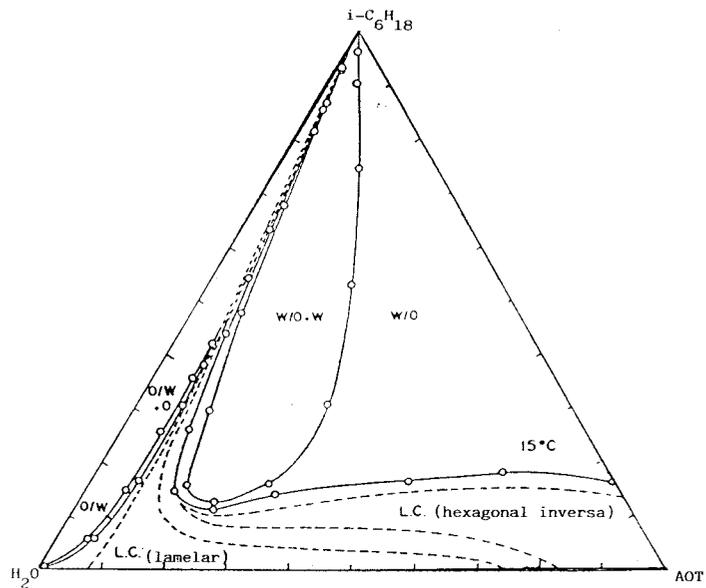


Figura 1.7: Diagrama de fase del sistema ternario AOT/isooctano/agua. $T^a=288K$

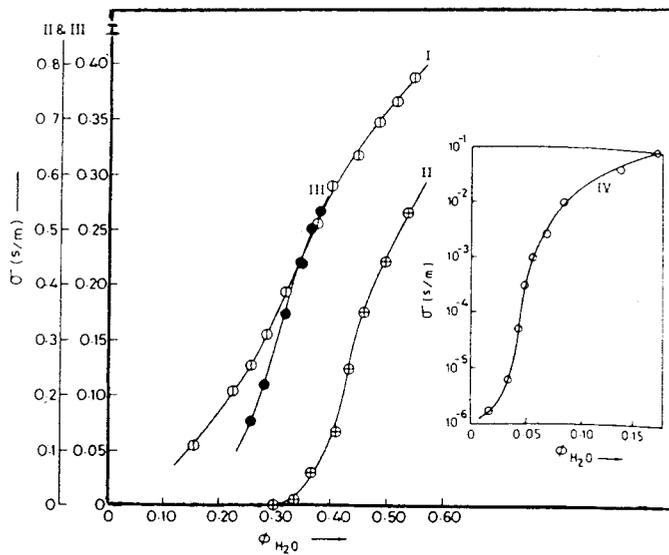


Figura 1.8: Representación gráfica de σ frente a ϕ_{H_2O} en diferentes sistemas microemulsivos: I) AOT/butanol/heptano/agua; II) SDS/hexilamina/heptano/agua; III) oleato potásico/butanol/tolueno/agua y IV) AOT/undecano/agua

INTRODUCCION

a otro w/o a través de estructuras bicontinuas como aparece en la figura 1.9. Un modelo más simple, de espacios o cubos rellenos fue propuesto por Taupin y De Gennes²¹. Datos experimentales han puesto de manifiesto la existencia de estructuras bicontínuas (estructura tipo laminar²²), especialmente en aquellos casos donde las microemulsiones se encuentran en equilibrio con un exceso de fase acuosa u orgánica. Más recientemente han sido propuestos otros tipos de estructuras como bicontinuas tubulares, espumas, etc²³.

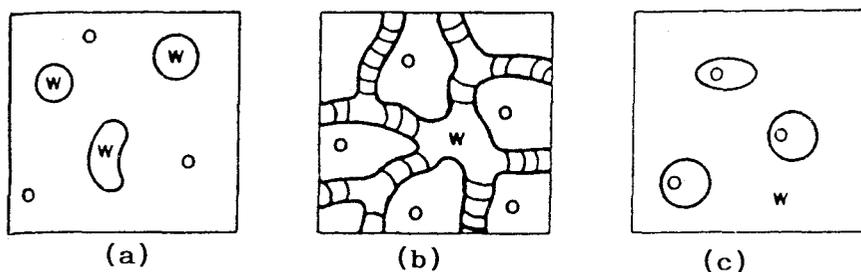


Figura 1.9: Estructura de las microemulsiones en función de la relación agua-fase orgánica ((w/o): a) micelas directas, b) estructura bicontinua y c) micelas inversas diferencia estos hipotéticos procesos.

INTRODUCCION

1.3.- MICROEMULSIONES DE FASE ACUOSA EN FASE ORGANICA

Antes de entrar en el estudio de las microemulsiones de fase acuosa en fase orgánica, conviene aclarar una serie de puntos en relación con la nomenclatura más frecuentemente utilizada. Las micelas inversas pueden formarse tanto en presencia como en ausencia de agua. Sin embargo, cuando el agua no está presente no se encuentra una concentración micelar crítica, c.m.c., bien definida y los agregados que se forman son pequeños y heterogéneos. Por ejemplo, si utilizamos el tensioactivo Aerosol-OT en el seno de una fase orgánica, las cadenas hidrófobas quedan orientadas hacia ella, mientras que las cabezas polares, muy empaquetadas, dejan un volumen vacío en el centro de la micela (radio = 4.4\AA), figura 1.10, que únicamente podría llenarse si añadimos agua u otra fase polar (por ejemplo dimetilformamida) al sistema.

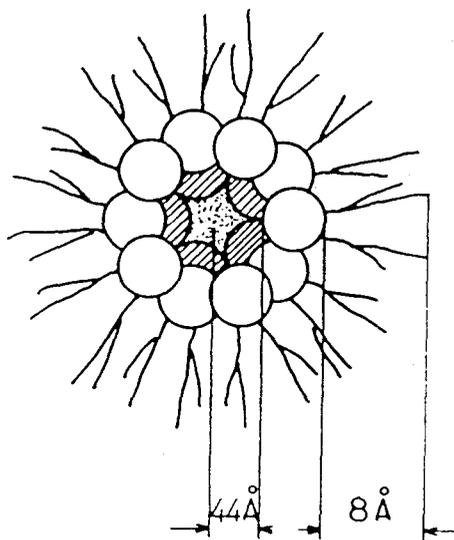


Figura 1.10

INTRODUCCION

Esto explica por qué la presencia de una fase polar es necesaria si queremos micelas de mayor tamaño. Incluso los tensioactivos no iónicos necesitan la presencia de agua para formar agregados grandes.

Cuando en el medio está presente una fase polar, los sistemas micelares inversos, con un microambiente de fase polar en su interior, se llaman también microemulsiones w/o. En realidad no existen diferencias claras entre las microemulsiones w/o y las llamadas swollen micelles (micelas hinchadas), aunque algunos autores utilizan este último término sólo para aquellos sistemas en los que la cantidad de fase acuosa es lo suficientemente pequeña como para considerar que todo el agua se encuentra inmovilizada por las cabezas polares. Si en el sistema está presente una cantidad grande de fase acuosa, existe otro tipo de agua que se encuentra en condiciones muy parecidas a las de un medio acuoso macroscópico. En la bibliografía se las llama bound (enlazada) y free (libre) respectivamente. Como ejemplo tenemos el sistema AOT/fase orgánica/fase acuosa, cuando $[H_2O]/[AOT] \geq 8^{13}$ puede considerarse que prácticamente todo el agua que se adiciona al sistema estará como agua libre (free water).

En cuanto a la estructura de las microemulsiones, existen un gran cantidad de estudios detallados²⁶⁻³⁰. La composición y las características geométricas de la misma pueden deducirse a partir de medidas hidrodinámicas y mediante dispersión de neutrones. A su vez, el estado del tensioactivo en la interfase puede conocerse mediante medidas de resonancia de espín electrónico (utilizando especies químicas que interaccionan con las moléculas de tensioactivo que forman la interfase y que tienen electrones desapareados, así como haciendo uso de tensioactivos en los cuales se ha introducido un grupo radical nitrosilo en las cadenas lipófilas del mismo), resonancia magnética nuclear y fluorescencia. Así, dentro de las diferentes técnicas podemos

INTRODUCCION

destacar:

-Dispersión rasante de neutrones: El uso de esta técnica está basado en la diferencia de las amplitudes de dispersión debidas al hidrógeno y al deuterio^{19,26-32}. A partir de la representación de la intensidad de la luz dispersada frente a la fracción H/D en la fase mayoritaria, orgánica o acuosa, se puede conocer la composición de la interfase.

-Experimentos hidrodinámicos: consisten en medir, por ejemplo, la movilidad de las micelas en la matriz orgánica. Esto puede llevarse a cabo mediante técnicas de sedimentación²⁶ o por colisión de fotones³¹, obteniéndose el llamado radio hidrodinámico R_{HS} (figura 1.11).

-Detectores locales en la interfase: En este sentido hay un gran número de posibilidades mediante el uso de colorantes. Se utiliza cualquier sustancia o marcador que pueda ser detectada mediante alguna técnica, con el fin de obtener la información deseada^{33,34}.

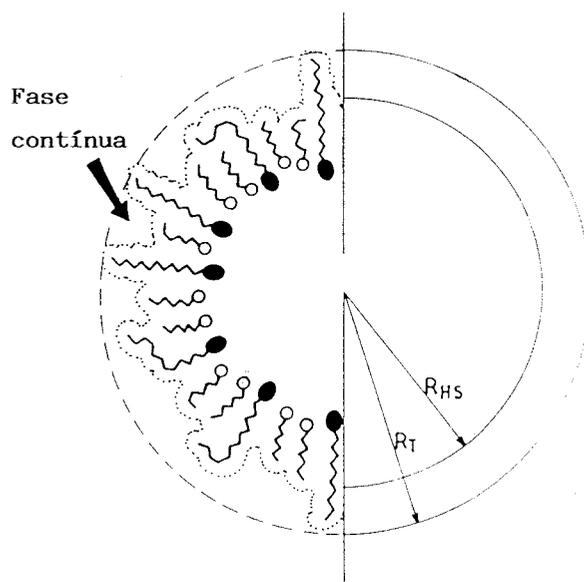


Figura 1.11

INTRODUCCION

1.3.1.-Relación entre la estabilidad de las microemulsiones w/o, en función de su capacidad para solubilizar agua, y la naturaleza de sus componentes.

A continuación vamos a centrarnos en el estudio de la influencia de la naturaleza de los distintos componentes de una microemulsión w/o sobre su estabilidad, entendida ésta como la capacidad de la misma para solubilizar la máxima cantidad de agua. Para ello veremos como afecta a las interacciones existentes en el mismo la naturaleza de sus componentes, así como otros factores como puede ser el añadir a la fase polar un electrólito de fondo.

1.3.1.1.- Fase orgánica

Puede decirse que, en general, la energía libre de una microemulsión w/o viene determinada fundamentalmente por la contribución entrópica de la dispersión de las micelas en la fase continua, la contribución interfacial (que incluye los efectos de curvatura) y la interacción entre las micelas³⁵. Entre todas éstas, cabe esperar que la naturaleza de la fase orgánica influya fundamentalmente en los efectos de curvatura de la interfase y en la interacción entre los agregados micelares³⁶.

Para microemulsiones w/o se encuentra que R_N , el radio natural de curvatura, aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena del disolvente orgánico³⁷. Si tenemos en cuenta que de acuerdo con el modelo sencillo utilizado anteriormente en el tratamiento termodinámico de la interfase, este radio corresponde al mínimo de energía libre de la micela, la existencia de agregados de mayor tamaño sería inviable, puesto que el sistema evolucionaría de forma espontánea hacia el mínimo de energía

INTRODUCCION

libre, lo que supone una separación en dos fases: una microemulsión w/o de micelas de radio R_N en equilibrio con el exceso de fase acuosa. El aumento del radio natural de curvatura al aumentar la longitud de la cadena de las moléculas de la fase orgánica está relacionado con los cambios en los términos energéticos A_{co} y A_{oo} que aparecen en la relación de Winsor. A medida que aumenta la longitud de la cadena, aumentan en mayor medida las interacciones fase orgánica–fase orgánica que las interacciones tensioactivo–fase orgánica (la penetración de las moléculas de la fase orgánica en la interfase es más difícil cuanto mayor sea su volumen molecular), aumentando la curvatura natural.

En algunos de los estudios realizados sobre las interacciones entre los agregados micelares, se considera la microemulsión como una mezcla binaria de esferas rígidas dispersas en una fase continua¹⁸, existiendo un potencial de atracción entre ellas. Estas interacciones aumentan, cuando aumenta el radio de las micelas (ver ecuación 1.24) y cuando la interpenetración entre las mismas es más fácil (puesto que ello supone que existe interacción para un mayor intervalo de distancias). Cuanto mayor es la longitud de la cadena de las moléculas de la fase orgánica, más difícil resulta la penetración de las mismas entre las colas lipófilas del tensioactivo que forma la interfase. Esta disminución de las interacciones entre las fase orgánica y la interfases de las micelas favorece las interacciones micela–micela, puesto que la interpenetración entre los agregados es más fácil, disminuyendo por tanto la estabilidad de la microemulsión^{38,39,42}. Teniendo en cuenta lo anterior, el sistema tendría menos capacidad de solubilizar fase acuosa y mantenerse estable a medida que aumenta la longitud de la cadena de la fase orgánica.

Dado que una mayor longitud de la cadena de las moléculas que forman la fase orgánica hace aumentar las interacciones entre las micelas, pero también hace

INTRODUCCION

aumentar el radio natural de curvatura R_N , la mayor capacidad de solubilizar agua corresponderá a una longitud de cadena intermedia, como de hecho se encuentra experimentalmente (figura 1.12)

Niham y colaboradores⁴⁰ han estudiado, en relación con la influencia de la naturaleza del disolvente orgánico sobre la estabilidad de microemulsiones w/o, las diferencias existentes entre alcanos y alquenos. Los resultados experimentales muestran que las microemulsiones w/o con alquenos son capaces de solubilizar menores cantidades de fase acuosa que cuando las moléculas que forman la fase orgánica son alcanos. Esto parece deberse a una mayor facilidad de penetración en la interfase por parte de los alquenos, debido a la presencia de los dobles enlaces. Esta mayor penetración es responsable de la disminución de R_N , lo que supone que el tamaño de los agregados estables termodinámicamente es menor y por lo tanto también será menor la capacidad de solubilizar agua.

Haciendo uso de técnicas de RMN de ^{13}C , Martin y Magid⁴¹ midieron los tiempos de relajación longitudinales y los desplazamientos químicos cuando se añadían diferentes cantidades de agua a distintas microemulsiones w/o de AOT. A partir de dichas medidas, se encontró que el poder de penetración de las moléculas de la fase orgánica en la interfase disminuía en el orden benceno>tetracloruro de carbono>ciclohexano. Experimentalmente se observa que los dos primeros disolventes forman microemulsiones w/o estables en presencia de una menor cantidad de fase acuosa, y en ellas las cadenas lipófilas del AOT muestran una estructura más abierta para permitir la penetración de la fase orgánica. En consecuencia, la capacidad de solubilizar agua es menor para estos dos disolventes debido a que las interacciones AOT-disolvente orgánico son más favorables, lo cual causa una disminución del radio natural de curvatura R_N .

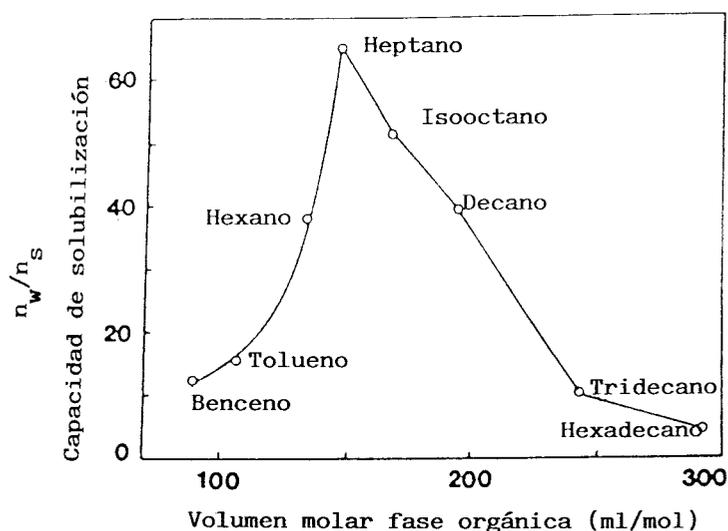


Figura 1.12: Representación de la capacidad de solubilización de agua de la microemulsión AOT/fase orgánica/agua frente al volumen molecular de la fase orgánica.

1.3.1.2.- Tensioactivo

La naturaleza del tensioactivo influye sobre el tamaño de las micelas presentes en la microemulsión⁴³. Así se encuentra que, para un W dado, los radios siguen la secuencia SDS>AOT>CTAB (SDS: dodecilsulfato sódico; CTAB: bromuro de cetiltrimetil amonio), aunque las diferencias dependen de la cantidad de cotensioactivo presente en el medio. Estas diferencias están íntimamente ligadas con las interacciones del tensioactivo con las fases acuosa y orgánica. Dado que el cotensioactivo altera este tipo de interacciones, su presencia influirá en el tamaño máximo que pueden tener las micelas sin que el sistema se inestabilice⁴⁴.

INTRODUCCION

La influencia de la longitud de la cadena del tensioactivo sobre R_N , o lo que es igual, sobre la capacidad de solubilizar agua, es la opuesta a la encontrada para las moléculas que forman la fase orgánica. Así, se observa experimentalmente que una disminución de la longitud de la cadena de tensioactivo supone un aumento del radio de curvatura, R_N , lo que parece deberse a una disminución de las interacciones entre las cadenas lipófilas del tensioactivo⁴⁵. Esto, por otra parte se traduciría en una interfase menos compacta, con más huecos entre las cadenas lipófilas, que permitiría un mayor solapamiento entre micelas. Este último efecto haría esperar que la capacidad de solubilizar agua disminuyese al disminuir la longitud de la cadena de tensioactivo. No obstante, parece ser la disminución de interacciones entre las cadenas lipófilas el factor dominante, ateniéndonos a lo observado experimentalmente.

1.3.1.3.- Cotensioactivo

La curvatura espontánea de la interfase depende de las interacciones presentes a ambos lados de la misma. Cuando añadimos un alcohol como cotensioactivo, las interacciones repulsivas entre cabezas y entre cadenas alquílicas del tensioactivo se ven afectadas³⁶. El cambio que tiene lugar en las interacciones entre las cabezas polares del tensioactivo será independiente del tipo de alcohol (sólo depende de la presencia del grupo hidroxilo -OH), pero no es así en el caso de las interacciones entre las colas lipófilas. Cuando la cadena del alcohol que actúa como cotensioactivo es pequeña, aparecen huecos o espacios vacíos entre las colas lipófilas de las moléculas del tensioactivo en la zona más cercana a la fase orgánica. Esto

INTRODUCCION

supone una disminución de las interacciones entre dichas colas lipófilas, lo que favorecería un aumento del radio natural de curvatura, o lo que es igual, supondría una mayor capacidad de solubilizar agua. Sin embargo, la presencia del cotensioactivo también afecta a las interacciones entre micelas. Para dos microemulsiones que tengan el mismo tamaño de micela, a temperatura constante, las interacciones entre gotas dependen fundamentalmente de la capacidad de solapamiento que tengan. A este respecto, cuando la cadena de cotensioactivo disminuye, quedan más espacios vacíos entre las zonas lipofílicas de las cadenas de tensioactivo, lo que favorece las interacciones micela-micela, inestabilizando el sistema.

Dado que ambos efectos van en sentido contrario, se espera que una cadena de alcohol de longitud intermedia sea la más adecuada para que el sistema tenga una capacidad elevada de solubilizar agua en el interior de los agregados micelares sin que éstos dejen de ser estables, como se observa en la figura 1.13.

Otro factor a tener en cuenta será la concentración del cotensioactivo presente en el medio. Para ilustrar su efecto disponemos de la figura 1.14.

Se observa que el sistema es capaz de solubilizar mayor cantidad de agua al aumentar la concentración de cotensioactivo. Esto puede explicarse si se considera que al aumentar dicha concentración, también aumenta el número de agregación del cotensioactivo en las micelas, lo que supondría un aumento del tamaño de las mismas (se supone que el número de agregación del tensioactivo no se altera) y con ello una mayor capacidad de solubilizar agua.

INTRODUCCION

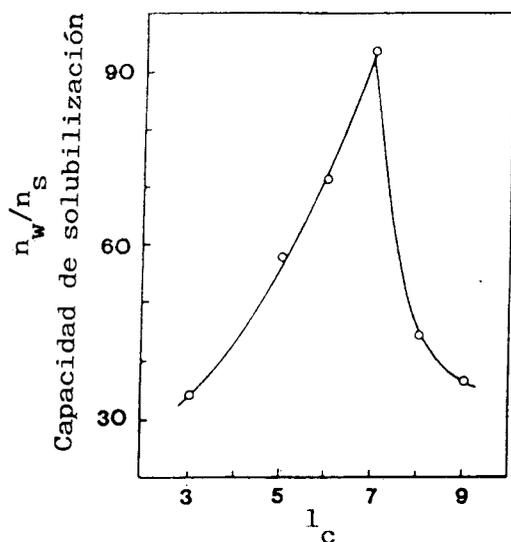


Figura 1.13: Influencia de la longitud de la cadena de cotensioactivo sobre la capacidad de solubilizar agua del sistema AOT/alcohol/decano/agua ([alcohol]/[AOT]=0.5).

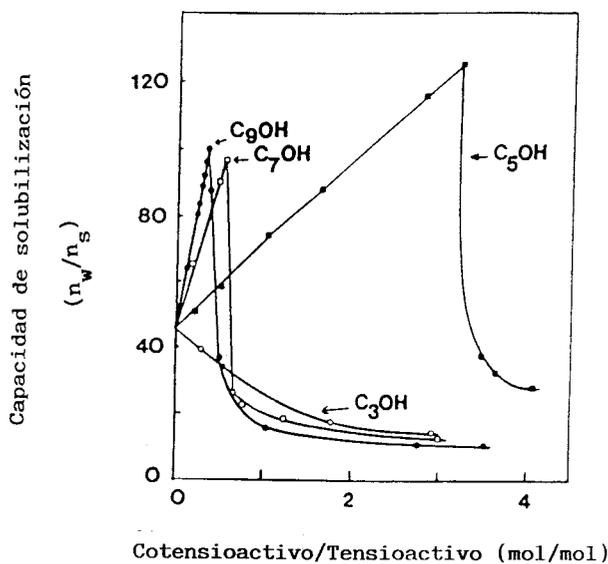


Figura 1.14: Variación de la capacidad de solubilizar agua en función de la concentración de diferentes cotensioactivos. Sistema AOT/alcohol/decano/agua.

1.3.1.4.- Concentración salina presente en la fase acuosa

Experimentalmente se observa una disminución de la capacidad de solubilización de agua de una microemulsión w/o dada conforme aumenta la concentración salina en la fase acuosa, a partir de un valor dado.

En este sentido, Ober y colaboradores¹⁹ demostraron que un aumento de la salinidad disminuye el grosor de la doble capa eléctrica debido a un mayor empaquetamiento de los grupos polares y de los contraiones. Esto se traduce en dos efectos contrapuestos. Por un lado se produce una alteración importante del término energético A_{hh} , que está relacionado con la energía libre asociada a la formación de la doble capa cargada (si suponemos que es un tensioactivo iónico). Este término es positivo y por tanto, A_{hh} es negativo. Dado que este incremento de energía libre disminuye cuando la fuerza iónica aumenta (aproximadamente, en disoluciones diluidas, es proporcional a $B/I^{1/2}$ ⁴⁵), A_{hh} aumenta y disminuye la capacidad de solubilizar agua. Además, la presencia de un electrólito se traduce en una menor ionización del tensioactivo (por lo que el término A_{cw} aumentará), lo que haría disminuir el radio natural de curvatura, es decir, disminuiría la capacidad de solubilizar agua. Por otra parte la interfase se hace más rígida, por lo que, al ser más difícil el solapamiento, la tendencia de las micelas a fundirse para formar estructuras de tipo laminar es menor, es decir, se favorece la estabilidad de la microemulsión respecto de otras estructuras que pudiera presentar el sistema. La existencia de estos dos efectos contrapuestos permite explicar por qué en muchos casos, al aumentar la salinidad, se encuentra un aumento inicial de la capacidad de solubilizar agua, seguido de una disminución de dicha capacidad cuando la concentración salina supera

INTRODUCCION

un determinado valor⁴².

Badwell⁴⁶ estudió el efecto de la salinidad en el sistema AOT/heptano/agua, encontrando que un aumento de la salinidad desde 0 hasta un 3% en peso en el sistema no produce ningún cambio en el mismo. Hay que tener en cuenta que el estudio se llevó a cabo con un sistema que contenía muy poca cantidad de agua (W=4-12) y un disolvente orgánico de pequeño volumen molecular, por lo que el empaquetamiento de las cabezas polares es grande, aún en ausencia de electrólito. Ello hace que el efecto de condensación de la doble capa, producido por la presencia de sal, origine una variación en el radio de los agregados micelares no detectable experimentalmente.

Leodides y Hatton⁴⁷ han desarrollado un modelo electrostático que permite predecir la distribución de diferentes cationes en un sistema en el que se encuentran en equilibrio una microemulsión w/o con un tensioactivo aniónico y una disolución acuosa. Se encontró que el sistema w/o admite una mayor cantidad de agua cuando el catión presente es monovalente que cuando es divalente. Lo mismo sucede cuando el radio del catión es mayor, para una carga dada. Estos resultados experimentales podrían explicarse considerando las interacciones entre los iones del electrólito y las cabezas polares del tensioactivo. Cuanto más fuertes sean éstas, más empaquetada estará la doble capa, disminuyendo el radio de curvatura, R_N , y con ello la capacidad de solubilizar agua.

Otro efecto de la presencia de un electrólito en la fase acuosa es la modificación de la estructura del agua al romper los enlaces por puente de hidrógeno de ésta. Este efecto se observa más claramente en el caso de tensioactivos no iónicos, para los que la contribución de las fuerzas electrostáticas de largo alcance no tienen que ser consideradas. En este caso, el término $A_{c,w}$ disminuye a medida que aumenta la

INTRODUCCION

energía libre de hidratación de las sales presentes, lo que supone una disminución del radio natural de curvatura y con ello de la capacidad de solubilizar agua.

Podemos resumir diciendo que la capacidad de solubilizar agua puede aumentarse tanto modificando la estructura de la interfase como la naturaleza del disolvente orgánico o de la fase polar. Esta máxima solubilización es el resultado del compromiso entre las distintas interacciones atractivas y repulsivas existentes en el sistema.

1.3.2.- Dependencia del tamaño de las micelas con la relación molar W

En microemulsiones w/o de AOT, se ha encontrado, a partir de estudios de dispersión rasante de neutrones (SANS)⁴⁸, que el tamaño de las micelas esféricas dispersas en el seno de la fase orgánica depende fundamentalmente de la relación molar $W=[H_2O]/[AOT]$, aumentando cuando ésta lo hace. El mismo resultado se ha encontrado también para otras microemulsiones w/o, formadas por tensioactivos iónicos distintos del AOT y no iónicos.

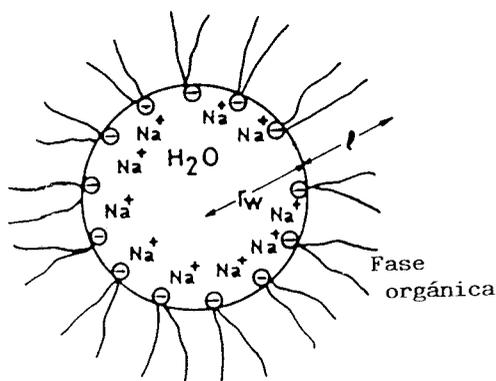


Figura 1.15

INTRODUCCION

La figura 1.15 muestra la posible estructura de estas micelas esféricas. En ellas existe un núcleo acuoso rodeado parcialmente por las moléculas de tensioactivo que forman la interfase y que separan la fase polar de la fase orgánica. Las cabezas polares del tensioactivo están hidratadas, formando parte de la fase polar, de forma que el radio del núcleo acuoso, r_w , las incluye.

Es posible predecir, de manera aproximada, la relación entre r_w y W considerando un modelo sencillo⁴⁹. La cantidad de agua en una microemulsión w/o en la cual las micelas son esféricas vendrá dada por la expresión:

$$\frac{4}{3} \pi (r_w - r_k)^3 \rho_w n \quad (1.25)$$

donde n es el número de gotas, r_k el radio de la cabeza polar del tensioactivo y ρ_w la densidad del agua en moles por unidad de volumen. Si se supone que todo el tensioactivo presente en el sistema está formando micelas, es decir, se encuentra localizado en la interfase, la cantidad total de tensioactivo será:

$$4 \pi (r_w - r_k)^2 \alpha_s n \quad (1.26)$$

siendo α_s la densidad del tensioactivo en la interfase en moles por unidad de área.

Así, W será igual a:

$$W = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_w - r_k)^3 \rho_w n}{4 \pi (r_w - r_k)^2 \alpha_s n} \quad (1.27)$$

de donde:

INTRODUCCION

$$W = \frac{\rho_w}{3\alpha_s} (r_w - r_k) \quad (1.28)$$

Se obtiene una relación lineal entre W y r_w en el caso de que ρ_w y α_s fueran independientes del tamaño de las micelas. Un ejemplo de los resultados experimentales aparecen en la figura 1.16⁵⁰. Se observa que para $W \geq 10$ existe una relación lineal entre el radio del núcleo acuoso y la relación molar, mientras que para valores de W pequeños aparecen desviaciones. Esto puede deberse al hecho de que para sistemas con muy poca cantidad de agua, ésta interacciona fuertemente con las cabezas polares de tensioactivo, de manera que ρ_w y α_s varían con el tamaño de la micela, es decir, con la cantidad de agua. De todas formas, las hipótesis realizadas suponen una simplificación del problema y el hecho de que los datos experimentales se adapten a un comportamiento lineal para $w \geq 10$ podría deberse a una cancelación de distintos errores provenientes de las aproximaciones realizadas.

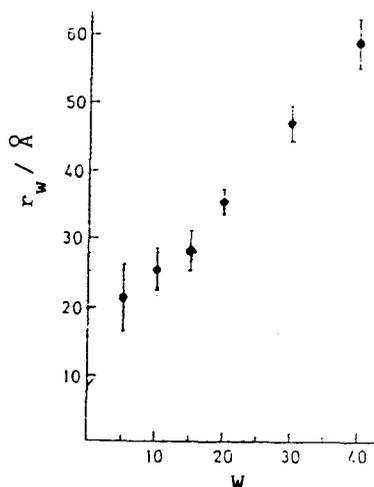


Figura 1.16: Representación gráfica del radio del núcleo acuoso en función de la relación molar W a 292 ± 1 K para un sistema AOT/heptano/agua $[AOT]=0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$

INTRODUCCION

Es importante poner de relieve el hecho de que, para un tensioactivo dado, el tamaño de las micelas depende poco de la concentración de dicho tensioactivo y de la naturaleza de la fase orgánica presente en el sistema micelar si W es constante^{50,51}.

1.3.3.- Efecto de la temperatura sobre las microemulsiones w/o

Toprakcioglu y colaboradores⁵² observaron una pequeña variación del radio de las gotas en microemulsiones AOT/fase orgánica/agua (con decano, undecano y dodecano) al disminuir la temperatura. Posteriormente, Zulauf⁵³ y Eicke⁵⁴ realizaron un estudio sobre la estabilidad de las microemulsiones AOT/isooctano/agua al variar la temperatura, a distintos valores de W . Para $W < 3.5$ no encontraron cambios apreciables en el tamaño de las micelas al aumentar la temperatura, lo cual se relacionó con la rigidez de los agregados micelares para estos valores tan bajos de W . Para valores más elevados de la relación molar W , se observó un decrecimiento inicial del tamaño de las micelas al aumentar la temperatura, seguido de un aumento posterior a partir de un determinado valor de T (~ 40 °C). La disminución inicial del radio micelar se ha relacionado con una disminución del número de agregación del tensioactivo, al aumentar la solubilidad del mismo en la fase orgánica cuando aumenta la temperatura. No obstante, un aumento de la temperatura también favorece el proceso de fusión de los agregados micelares, lo que daría lugar a la aparición de micelas más grandes. La existencia de estos dos efectos contrapuestos explica la variación del tamaño de las micelas observado al aumentar la temperatura, que vendrá determinada por cual de estos dos factores operativos es el determinante.

También se han realizado estudios sobre la influencia de la temperatura en el tamaño de los agregados micelares de las microemulsiones w/o cuando en el sistema

INTRODUCCION

se encuentra presente un cotensioactivo⁵⁴. Cuando los tensioactivos son AOT y SDS en presencia de diferentes cotensioactivos, se observa una disminución del tamaño micelar cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, en el caso de que el tensioactivo sea CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio), la variación del tamaño micelar con la temperatura depende de la naturaleza del cotensioactivo. Así, cuando el cotensioactivo es n-butanol se observa una disminución del radio micelar al aumentar T, mientras que si el cotensioactivo es n-hexilamina, no se observa variación apreciable del radio micelar al aumentar T. Estos resultados experimentales pueden explicarse teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura no sólo va a producirse una disminución del número de agregación del tensioactivo, sino que esta va acompañada por un aumento del número de agregación del cotensioactivo que está formando parte de la interfase. Este último efecto depende de la naturaleza del cotensioactivo y en el caso de la n-hexilamina es lo suficientemente importante como para superar la disminución de tamaño micelar producida al decrecer el número de agregación del tensioactivo.

Cuando el intervalo de temperatura estudiado es 60–80°C, para el caso de microemulsiones AOT/fase orgánica/fase acuosa y $W > 20$, se observa un aumento del radio micelar cuando aumenta la temperatura. Estos resultados se explican considerando que en este intervalo de temperaturas, y para valores de W suficientemente grandes, el factor determinante de la variación del tamaño micelar es el proceso de fusión entre las micelas, que se ve favorecido al aumentar T. A temperaturas suficientemente elevadas llega a producirse el fenómeno de la percolación, que supone un cambio importante de la estructura del sistema.

INTRODUCCION

1.3.4.-Situación del agua en el interior de las micelas de una microemulsión

w/o

Las propiedades del agua que se encuentra en el interior de las micelas de una microemulsión w/o son diferentes a las que se suele presentar en el seno de una disolución acuosa⁵⁵, siendo menores estas diferencias a medida que aumenta la cantidad de agua presente, es decir, W.

El núcleo acuoso de las micelas contiene diferentes tipos de agua, en rápido intercambio dinámico y caracterizados por distintos grados de movilidad y organización. Estas poblaciones se describen frecuentemente como formando parte de diferentes capas de un grosor fijo⁵⁶.

Se ha observado que, cuando el tensioactivo presente es el AOT, tanto la estructura como la dinámica de intercambio del agua, se ven afectadas por la presencia de los contraiones y los grupos carboxilatos esterificados, ejerciendo también cierta influencia las cabezas sulfónicas. Si el contraión es el sodio, la hidratación de estos cationes es parecida a la que tendrían en una disolución acuosa diluida, los dipolos del agua están fuertemente orientados por el campo creado por los iones sodio y la estructura de los enlaces de hidrógeno parcialmente rota. Debido a estas interacciones, existe una primera capa de agua muy cercana a la interfase, de alta viscosidad, que está firmemente unida a los contraiones Na^+ formando parte de su esfera de hidratación (la energía de hidratación $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$ es $-25 \text{ Kcal mol}^{-1}$)⁵⁷. En esta capa cercana a la interfase las moléculas de agua se ven sometidas a interacciones tipo ion-dipolo, dipolo-dipolo, ..., o unidas por enlaces de hidrógeno con las cabezas sulfónicas de las moléculas del tensioactivo. El resto de agua presente puede considerarse similar al agua del seno de una disolución acuosa macroscópica.

INTRODUCCION

Haciendo uso de técnicas de RMN, Wong y colaboradores⁵⁸ midieron los tiempos de relajación longitudinales y transversales del protón del agua para sistemas AOT/fase orgánica/agua. Estos tiempos de relajación están relacionados con el movimiento molecular a través del tiempo de correlación rotacional, τ_c . Los datos experimentales mostraron que cuando $W < 6$, el agua presente se encuentra altamente inmovilizada, correspondiéndole un tiempo de correlación rotacional muy elevado. Sin embargo, cuando la cantidad de agua aumenta, varía su movilidad de forma que para $W = 12$, el tiempo de correlación rotacional permanece aproximadamente constante y se aproxima al del agua normal, $\tau_c = 3.9 \cdot 10^{-12}$ s.

En relación con lo anterior, diversos autores^{58,59} estudiaron el estado del agua en los sistemas micelares inversos y propusieron el llamado Modelo de las Dos Fases (Two-Phases Model). Según este modelo, se pueden diferenciar dos fases acuosas distintas en el núcleo acuoso de un sistema micelar inverso: una primera fase localizada cerca de la interfase (bound water), cuyas propiedades difieren mucho de las del agua normal; y una segunda, en el interior del núcleo acuoso, de propiedades similares a las del agua convencional (free water). Trabajos posteriores⁶⁰⁻⁶² han propuesto un nuevo modelo, Modelo de las Tres Fases (Three-Phases Model). En este modelo se considera una primera capa de agua, más cercana a la doble capa, cuya estructura se encuentra muy distorsionada; a continuación una segunda capa con estructura parcialmente distorsionada en comparación con la de un tercer tipo de capa o fase acuosa que se asemeja a la del agua convencional. En la figura 1.17 se observa la variación teórica de la entalpía de dilución por mol de agua para una microemulsión w/o, cuyo comportamiento se ajuste a los dos modelos anteriores. Goto et al.⁶² hicieron una serie de medidas experimentales de los calores de dilución por mol de agua para sistemas AOT/n-heptano/agua, haciendo uso de técnicas

INTRODUCCION

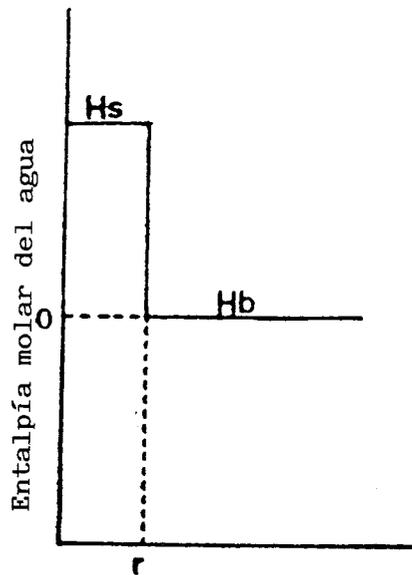
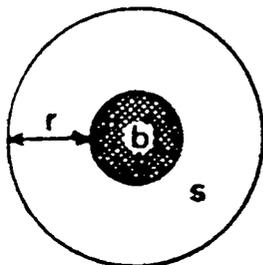
calorimétricas. Los resultados experimentales se ajustan a lo esperado según el Modelo de Tres Fases.

Resultados similares se han encontrado para tensioactivos diferentes del AOT, como son fosfolípidos⁶³ y tensioactivos catiónicos⁶⁴. La cantidad de agua presente en cada una de las fases depende de la naturaleza del tensioactivo. Para tensioactivos no iónicos, la capa de agua más distorsionada es más delgada que para tensioactivos iónicos, debido a que las interacciones electrostáticas de largo alcance no son operativas.

Diversas técnicas experimentales han sido utilizadas para medir la actividad del agua en microemulsiones. Así Kubik⁶⁵ obtuvo datos de la actividad del agua para el sistema H₂O/AOT/isooctano a partir de medidas de presiones de vapor. Más recientemente, Politi⁶⁶ ha conseguido información sobre las características del agua en el núcleo acuoso a partir de las propiedades y comportamientos de diferentes sustancias fluorescentes. Estos datos coinciden plenamente con los obtenidos por Higuchi⁶⁷ haciendo uso de medidas de presiones de vapor y que aparecen en la figura 1.18, donde se observa que, para un tensioactivo dado, la actividad del agua depende de W, siendo prácticamente independiente de la naturaleza de la fase orgánica. Para bajos contenidos de agua, a_w es bastante menor que la del agua normal, mientras que para $W=12$ a_w es aproximadamente igual a uno.

INTRODUCCION

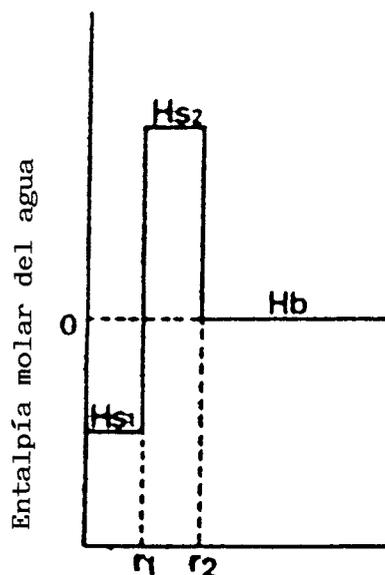
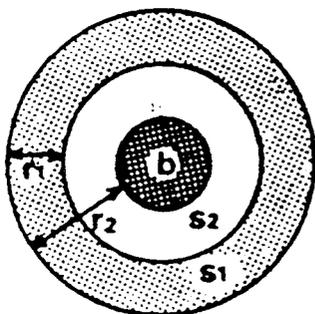
a)



b: fase de agua libre

s: fase de agua enlazada

b)



b: fase de agua libre

s1: fase de agua totalmente
distorsionada

s2: fase de agua parcialmente
distorsionada

Figura 1.17: Modelo de las dos fases (a) y modelo de las tres fases (b) de una disolución acuosa en el interior de una microemulsión inversa. Para ambos casos se ha supuesto una entalpía molar para la fase de agua libre igual a cero

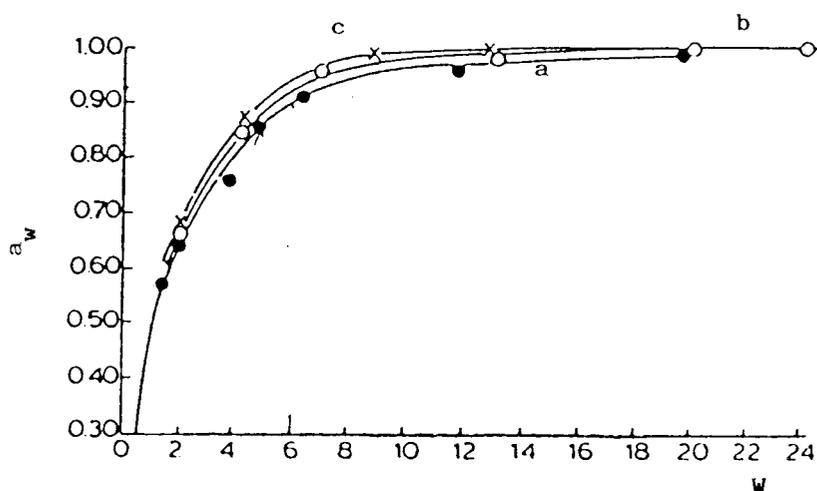


Figura 1.18.– Representación gráfica de la actividad del agua presente en el interior de los agregados micelares en diferentes microemulsiones w/o de AOT, en función de la relación molar w. a) Hexadecano; b) Dodecano; c) Octano

1.3.5.-Localización de los reactivos en las microemulsiones w/o

Aún hoy, el proceso de la solubilización de una especie química en el seno de una microemulsión w/o es un tema en el que quedan muchos puntos sin aclarar. Así, a cuestiones como cuánto se afecta la estructura de las micelas por la presencia de especies en su interior o cómo se produce el proceso de solubilización no puede darse una respuesta concreta⁵⁶. En la figura 1.19 aparecen todas las posibles localizaciones del soluto en un sistema micelar de este tipo.

Si el soluto es únicamente soluble en disolventes orgánicos (A), estará situado en la fase orgánica sin perturbar la estructura micelar. En este caso se espera que las

INTRODUCCION

propiedades del soluto sean las mismas que las correspondientes a una disolución de dicho soluto en esa determinada fase orgánica.

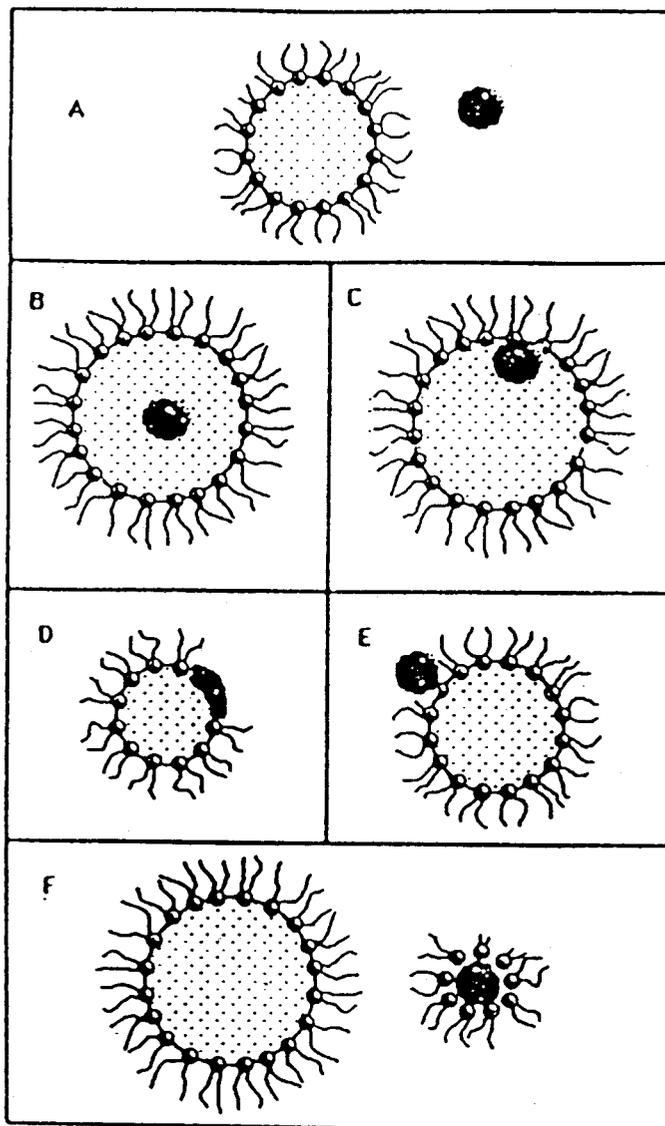


Figura 1.19: Posibles localizaciones de un soluto en micela inversa

Si el soluto se sitúa en la fase acuosa (B y C), es de esperar un comportamiento similar al que tendría en el seno de una disolución acuosa. En ambos casos, si el

INTRODUCCION

soluto es de gran tamaño, puede observarse un aumento del radio de la micela. Cuando el soluto se localiza en la interfase (D), actúa como un cotensioactivo, lo cual hace aumentar el área de la interfase y cambia las propiedades del sistema. Por último, si el soluto que se añade es polar y voluminoso en comparación con el núcleo acuoso puede inducir la adsorción del tensioactivo a su alrededor (F).

Uno de los métodos más utilizados para obtener información sobre la localización de un soluto en una microemulsión w/o es el uso de indicadores y el estudio de sus propiedades pH/pK_a. Menger y Saito⁶⁸ solubilizaron p-nitrofenol en sistemas AOT/fase orgánica/agua en los cuales los núcleos acuosos contenían diferentes tampones inorgánicos. El incremento del pK_a observado para el p-nitrofenol respecto del correspondiente al del seno de una disolución acuosa, se atribuyó a que dicha especie se encuentra adsorbida en la interfase. De hecho, cuando se añadió imidazol a la microemulsión w/o, se observó una disminución del pK_a para un pH dado, lo que se explicó por una competencia entre el p-nitrofenol y el imidazol por adsorberse en la interfase. No obstante, una posible influencia de la concentración de protones en el núcleo acuoso de las micelas (en un apartado posterior se considerará la problemática del pH en el núcleo acuoso de las micelas de las microemulsiones w/o), así como un cambio en la constante dieléctrica dependiendo de la zona del núcleo acuoso micelar, pueden ser también responsables de las variaciones observadas en el pK_a. Fletcher y colaboradores realizaron un estudio similar con el 3,4-dinitrofenol⁶⁹.

Existen otras muchas técnicas que pueden darnos información sobre la localización de los solutos. Así, técnicas de H-RMN⁷⁰, que además proporcionan información sobre el microambiente micelar en términos de viscosidad y rigidez, y técnicas de polarización de fluorescencia⁷¹. En muchos trabajos han sido utilizadas con éxito como sondas especies fluorescentes, cuya localización en el interior de las micelas

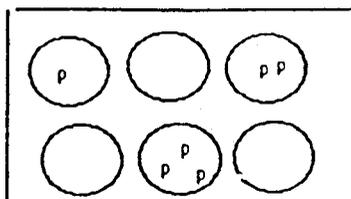
INTRODUCCION

dependerá de su hidrofobicidad. Dicha localización puede ser deducida de sus espectros de absorción y emisión, del estudio de procesos de desactivación molecular en que participan y de sus tiempos de vida media⁷². Una técnica mucho más reciente es el estudio de la constante de velocidad de procesos de desactivación molecular por quenching con participación de electrones hidratados⁷³. Dichas constantes de velocidad son función de r^{-3} si el soluto que actúa como quencher se localiza en el núcleo acuoso y de r^{-2} si lo hace en la interfase. Por otro lado, los complejos excitados (exciplejos) se caracterizan por tener frecuentemente un momento dipolar grande, de forma que sus espectros de emisión son muy sensibles a la polaridad del medio. Esto permite que del estudio de sus espectros de emisión pueda obtenerse información sobre la localización de los exciplejos en el seno de los agregados micelares⁷⁴.

1.3.6.- Leyes de distribución de los solutos en microemulsiones w/o

Diferentes modelos han sido propuestos para explicar la distribución de los solutos en las micelas de las microemulsiones w/o. En las figuras siguientes se pueden observar los distintos tipos de distribuciones en un sistema micelar:

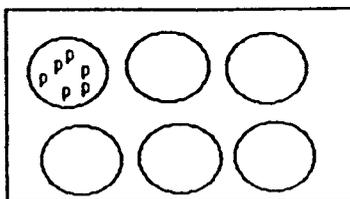
Distribución al azar:



en ella se supone que la solubilización del soluto no perturba la estructura micelar, y a medida que se va solubilizando mayor cantidad, la distribución se realiza al azar (distribución de Poisson⁷⁵).

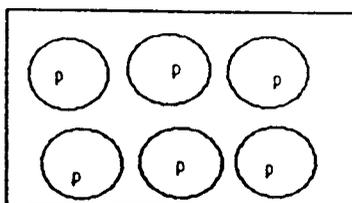
INTRODUCCION

Distribución cooperativa o atractiva:



supone que las moléculas de soluto entran preferentemente en aquellas micelas que ya contenían soluto.

Distribución repulsiva:



supone que la solubilización ocurre, preferentemente, en micelas que no contenían soluto.

En micelas inversas, al igual que en directas, la ley de distribución se puede deducir a partir del estudio de un proceso de desactivación molecular por quenching⁷⁶. La probabilidad de encontrar moléculas de desactivador o quencher por micela, P_j , viene dada por:

$$P_j = \frac{[M_j]}{[M]} \quad (1.29)$$

siendo $[M_j]$ la concentración de micelas que contiene j moléculas de quencher o desactivador y $[M]$ la concentración total de micelas en el sistema. El número medio de moléculas de quencher por micela será, en el supuesto de que se encuentre sólo en el interior de los agregados micelares:

donde $[Q]$ es la concentración de especie desactivadora. P_j está directamente

INTRODUCCION

$$n = \frac{[Q]}{[M]} \quad (1.30)$$

relacionada con la ley de distribución de los solutos. Si la distribución es al azar (Poisson):

$$P_j = \frac{n^j e^{-n}}{j!} \quad (1.31)$$

mientras que si la distribución es repulsiva⁷⁷:

$$P_j = \frac{n^j m!}{m^m (m-n)^j - m! (m-j)!} \quad (1.32)$$

donde m representa el número máximo de moléculas de quencher permitidas por micela.

Sea P_0 la probabilidad de encontrar una micela sin especie desactivadora en su interior. Dicha magnitud puede obtenerse a partir de la relación entre las absorbancias debidas a la especie excitada en presencia de diferentes cantidades de quencher y la correspondiente sin quencher. Por otro lado, si los solutos se distribuyen siguiendo una ley de Poisson, puede escribirse:

$$P_0 = \exp(-[Q]/[M]) \quad (1.33)$$

de forma que, al representar $\ln P_0$ frente a la concentración de quencher presente en el medio, debería obtenerse una línea recta de pendiente negativa y que pase por el origen. Esta predicción está de acuerdo con los resultados experimentales⁷⁸, lo que pone de manifiesto que los solutos se distribuyen siguiendo una ley de Poisson.

Entre las reacciones fotoquímicas que se han utilizado para la deducción de la ley de distribución de los solutos se encuentran aquellas en las que participan electrones hidratados, siendo la especie desactivadora los iones nitrato.

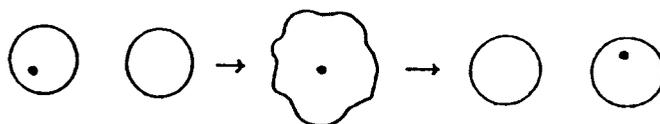
INTRODUCCION

1.3.7.- Procesos dinámicos en microemulsiones w/o: intercambio de solutos entre micelas

Existen diferentes modelos que permiten explicar los procesos dinámicos, intercambio de reactivos de una micelas a otras, en microemulsiones w/o. En un estudio detallado sobre la cinética de intercambio en microemulsiones w/o en las que el tensioactivo era el AOT, se investigó la influencia del tamaño micelar, la temperatura y la fase orgánica⁷⁹ sobre dichos procesos dinámicos. Se encontró que para distintos iones, k_{ex} (constante de velocidad del proceso de intercambio) no varía para un W dado. Esto, en principio, puede parecer sorprendente dadas las diferencias existentes de carga y tamaño de los solutos utilizados. Así, por ejemplo, el H^+ se transfiere con la misma velocidad que el $Fe(CN)_6^{4-}$, por lo que las características del soluto presente no influyen en el mecanismo de intercambio.

Se han propuesto dos tipos de mecanismos límites:

Mecanismo I:

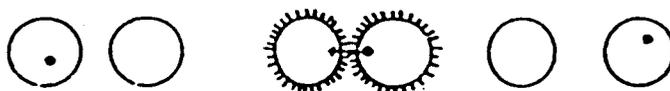


Considera la existencia de un paso en el cual ocurre la formación de una micela "dímera" mediante la fusión de dos agregados micelares. Durante el tiempo de vida de esta nueva micela dímica, el soluto se distribuirá al azar mediante difusión en el interior de esta micela. La nueva localización del soluto dependerá de la velocidad del proceso de fusión y del tiempo de vida media de la micela dímica. Las diferencias entre las probabilidades de intercambio del soluto antes y después del proceso de

INTRODUCCION

fusión serán menores cuanto menor sea el tiempo de vida de la micela dímica. Tabony⁸⁰ ha medido, haciendo uso de técnicas de dispersión cuasi-elástica de neutrones, el coeficiente de difusión del AOT y del H₂O en microemulsiones w/o. Así, para W=6 $D(\text{AOT})=610^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ y $D(\text{H}_2\text{O})=1.310^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Por otra parte, se ha estimado que el tiempo de vida de una micela dímica es del orden del microsegundo. Este último es suficientemente largo como para permitir que las especies contenidas en las micelas que se han fundido, puedan distribuirse al azar en el interior de la gota dímica mediante un proceso de difusión. Posteriormente, la gota o micela dímica se divide en dos micelas semejantes a las iniciales. Este proceso de fisión no se espera que sea "exacto", sino que se producen gotas de diferentes tamaños siguiendo una distribución estadística, originando un sistema polidisperso. Por otra parte, se espera que, en el proceso de fusión, parte del AOT pase a la fase orgánica dado que la relación área/volumen de la interfase disminuiría con la formación de micelas dímicas. Esto podría explicar la pequeña cantidad de AOT que aparece en estos sistemas formando micelas "secas".

Mecanismo II:



El mecanismo considera la difusión del soluto a través de la interfase doble, formada cuando dos micelas se ponen en contacto sin fundirse, con lo cual el tamaño y la carga del soluto influiría notablemente sobre k_{ex} .

Teniendo en cuenta los resultados experimentales observados, parece que el mecanismo operante es el I. Una prueba adicional proviene del estudio de la dependencia del proceso de intercambio con la temperatura. Los resultados obtenidos

INTRODUCCION

para el proceso de transporte de H^+ y de $Fe(CN)_6^{4-}$ se encuentran recogidos en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Entalpías y entropías de activación correspondientes al proceso de intercambio de solutos entre agregados micelares

W	H^+		$Fe(CN)_6^{4-}$	
	$\Delta H^*/kJmol^{-1}$	$\Delta S^*/Jmol^{-1}K^{-1}$	$\Delta H^*/kJmol^{-1}$	$\Delta S^*/Jmol^{-1}K^{-1}$
10	70±10	93±13	67±7	116±20
15	83±15	140±20	--	--
20	95±20	180±20	87±20	180±40
25	--	--	--	250±60

Si el proceso de intercambio estuviese controlado por el mecanismo II, se esperaría un valor de ΔH^* de acuerdo con la variación que experimenta la viscosidad de una fase orgánica (equivalente a la formada por las cadenas lipófilas del tensioactivo) con la temperatura, es decir, $\pm 20 kJ.mol^{-1}$. Los valores experimentales son mucho mayores, de acuerdo a lo esperado para un proceso de fusión en el que ocurre una reordenación importante. Los valores de ΔS^* obtenidos están también de acuerdo con el fenómeno de desplazamiento de algunas moléculas de tensioactivo desde la interfase a la fase orgánica.

Los procesos dinámicos en microemulsiones tienen gran importancia, pues son los responsables de que los sistemas estén en equilibrio y vengán caracterizados por

INTRODUCCION

un tamaño de micelas, un número de agregación del tensioactivo,..etc. Estos procesos se ven influidos por la naturaleza del tensioactivo. En estudios realizados haciendo uso de tensioactivos catiónicos y no iónicos⁵⁵, se encontraron constantes de intercambio mayores que las correspondientes a los sistemas formados por AOT. Parece ser que las microemulsiones w/o formadas por dicho tensioactivo presentan las constantes de intercambio más pequeñas encontradas, lo que se ha relacionado con la especial estabilidad de estos sistemas. Para las microemulsiones en las que el tensioactivo es AOT, la curvatura real y la intrínseca son muy similares, lo que supone que no exista una tensión de curvatura en la interfase de forma que las micelas son más estables y, por lo tanto, más resistentes a ser deformadas. La velocidad de intercambio es prácticamente independiente de la naturaleza de la fase orgánica.

Por su parte, se observa un aumento de la constante de intercambio cuando aumenta la temperatura. Esto se explica considerando el aumento en el número de choques entre las micelas cuando aumenta T, lo que facilita el proceso de fusión.

Todo esto tiene una especial importancia en relación con el estudio de reacciones químicas en microemulsiones. Así⁶⁹:

a) Reacciones que ocurren en la escala de tiempo del nanosegundo (experiencias de fluorescencia): en este caso, dado que no hay tiempo suficiente para que se produzca un proceso de intercambio, las micelas pueden considerarse como entidades aisladas durante el tiempo de reacción.

b) Reacciones en el intervalo del microsegundo al milisegundo: el proceso de intercambio puede o no ser el paso determinante de la reacción y las concentraciones de iones reactivos en las micelas tienen que ser considerados en cualquier análisis

INTRODUCCION

cinético.

c) Reacciones que ocurren en una escala de tiempo mayor que el milisegundo: la fase acuosa dispersa puede considerarse "continua", dado que los procesos de intercambio nunca serán determinantes en la velocidad del proceso.

Este hecho simplifica mucho los estudios cinéticos de reacciones lentas, dado que sólo hace falta considerar la concentración total de reactivos en la fase acuosa. En estos casos, los estudios cinéticos no proporcionan información sobre los procesos de intercambio, pero sí nos permitirán estudiar la influencia de las especiales características de la fase acuosa, confinada en las micelas, sobre la reactividad química.

1.3.8.- El pH en microemulsiones w/o

Los núcleos acuosos de las microemulsiones w/o han sido utilizados como microrreactores para distintas reacciones químicas (transferencias electrónicas, procesos fotoquímicos, sustitución de ligandos, reacciones enzimáticas, ...) y el conocimiento de sus características es de gran importancia para entender la reactividad en microemulsiones. Las características estructurales de las moléculas de agua en el núcleo acuoso de las micelas, y por tanto su capacidad de hidratación y reactividad, dependen fundamentalmente de la cantidad de agua contenida en el agregado micelar y de su localización en el interior de la misma, como ya hemos visto

INTRODUCCION

en apartados anteriores. El conocimiento del pH en el núcleo acuoso de las micelas es de gran interés para muchas reacciones, y, en particular, para la cinética enzimática. Precisamente, los sistemas que más nos interesan son aquellos que tienen bajo contenido en agua ($3 < W < 10$) por ser para los que se observan mayores efectos sobre la reactividad química. Para una concentración de ácido o de base dada en la fase acuosa del núcleo micelar, el pH resultante parece depender de la relación molar W , por lo que hay autores que prefieren considerar el pH en términos de transferencia protónica⁸¹. Por otra parte, no debemos olvidar que se ha encontrado, para varios tipos de microemulsiones, un cierto carácter tampón⁸².

Antes de comenzar a considerar los diferentes métodos utilizados para evaluar la acidez en el núcleo acuoso de las microemulsiones w/o, vamos a recordar ciertos problemas concernientes a aquellos sistemas que tienen como tensioactivo el AOT, como son las impurezas ácidas que contiene el AOT comercial y la hidrólisis de sus grupos ésteres. Con respecto a las impurezas, indicaremos que para bajos contenidos de agua ($W=5$) éstas pueden hacer que el pH del medio se encuentre en el intervalo 3-3.5, lo cual pone de manifiesto la necesidad de purificarlo cuando se va a estudiar una reacción dependiente del pH. Una experiencia llevada a cabo y que demuestra la existencia de impurezas fue la siguiente: se tomaron dos bases débiles, el benzimidazol (pH=5.3) y el 6-metoxi-5-sulfoquinolina (pH=4.16) y se disolvieron en un sistema AOT/fase orgánica/agua. El espectro de absorción permitió determinar el grado de protonación de ambas bases, encontrándose que, si el AOT comercial era de una cierta marca, ambas fases estaban protonadas, independientemente de la cantidad de agua. Sin embargo, si el AOT era de otra marca, se encontraban ambas en forma neutra. Esto ponía de manifiesto que el AOT de la primera marca contenía impurezas ácidas.

Un segundo problema tiene su origen en la naturaleza química del tensioactivo,

INTRODUCCION

ya que sus grupos ésteres pueden sufrir hidrólisis básica aun en el núcleo acuoso de las micelas⁸³. Así, por ejemplo, supongamos que queremos medir la acidez en el núcleo acuoso micelar utilizando un compuesto B, que reacciona según:



A medida que aparecen iones OH^- , la hidrólisis de los grupos ésteres del AOT puede ocurrir dado el gran exceso de tensioactivo presente en el medio (para $W = 5$, la concentración efectiva de éster es 11 mol dm^{-3} y decrece hasta 2.8 mol dm^{-3} para $W = 20$). A medida que se consumen iones OH^- en el proceso de hidrólisis del AOT, el equilibrio anterior se desplaza hacia la derecha, observándose una protonación cada vez mayor de B. Así, la posible medida de la acidez del núcleo acuoso es errónea. Esto parece ser una de las causas del efecto tampón antes mencionado.

Tres han sido, principalmente, los métodos utilizados para la determinación del pH en el interior acuoso de las micelas: determinación directa mediante el uso de un electrodo de vidrio, espectrometría ^{31}P -RMN e indicadores de pH.

Meyer y Yamada⁸⁴ midieron el pH en microemulsiones w/o de AOT en n-heptano utilizando un electrodo de vidrio y tampones fosfato y borato. Estos autores encontraron que cuando $W > 24$ la medida de pH daba un valor similar al del agua pura. Para contenidos pequeños de agua, las medidas no resultaban fiables por problemas de calibrado y de unión líquida, debido a fuerzas iónicas muy elevadas.

Otro método de medida se basa en la dependencia del desplazamiento químico ^{31}P que presentan algunos compuestos. Así, para microemulsiones con un tensioactivo aniónico pueden compararse los desplazamientos químicos de los tampones fosfatos

INTRODUCCION

en el núcleo acuoso de la micela y en el seno de una disolución acuosa, pudiéndose construir así una escala empírica de pH⁸⁵. No obstante, en este método se supone que el pK de los iones H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} es el mismo en el interior acuoso de la micela que en la masa de disolución acuosa. Esta hipótesis parece más o menos apropiada ya que se espera que, dada la carga negativa de estos iones, se localicen únicamente en el núcleo acuoso. No obstante, esto supone una limitación, puesto que en realidad nos da únicamente la medida de pH (entendido como la concentración de protones) de la capa acuosa que llamábamos libre (free water), lo que reduce su interés para muchas reacciones en las que la localización de los reactivos sea diferente.

El uso de indicadores ácido-base ha sido otra de las formas de estimación del pH. Una extensión de este método sería el utilizar compuestos fluorescentes que permitan determinar las proporciones de formas básica y ácida presentes, al analizar los espectros de emisión en función de la longitud de onda de emisión⁸³. En todos los casos se utiliza la expresión:

$$pH = pK_{ap} + \log \frac{[Ind]}{[HInd]} \quad (1.35)$$

donde $[Ind]/[HInd]$ se obtiene de los espectros y pK_{ap} se supone que tiene el mismo valor que en el agua. En ocasiones se calcula el pH por otro método, pudiéndose obtener así el pK_{ap} . En cualquier caso, lo que se encuentra es que, para indicadores cuyas formas ácida y básica son aniónicas y el tensioactivo también es aniónico, el pK_{ap} es prácticamente igual al de una disolución acuosa normal. Sin embargo, si el indicador tiene naturaleza hidrófoba (por ejemplo el paranitrofenol, el cual queda adsorbido en la interfase), la diferencia en el pK_{ap} entre el agua de la micela y el agua

INTRODUCCION

normal puede ser de 4 ó 5 unidades, dependiendo de la naturaleza y concentración del tampón⁸⁶.

El Seoud y colaboradores^{87,88} han intentado obtener el pH en la interfase con el fin de demostrar que éste era diferente al del núcleo acuoso (de nuevo se entiende pH como concentración de protones). Sin embargo, la hipótesis de partida, que consistía en dividir el interior de la micela en dos zonas bien delimitadas, no resulta adecuada. Parece que a medida que nos alejamos de la zona cercana a la doble capa hacia el centro de la micela, se produce una disminución gradual de la concentración de protones, siendo la diferencia de una a dos unidades, al igual que parece ocurrir con la concentración de iones sodio.

Precisamente, la presencia de iones provenientes del tensioactivo incluye un factor más a tener en cuenta en relación con el pH. A medida que disminuye la cantidad de agua, la fuerza iónica en el núcleo acuoso aumenta, y un determinado efecto salino sería de esperar.



INTRODUCCION

1.4.- REACTIVIDAD QUIMICA EN MICROEMULSIONES w/o

Los estudios de la reactividad química en sistemas micelares (micelas, microemulsiones, vesículas, geles, ...) presentan un gran interés, no sólo en relación con procesos inorgánicos, sino también con procesos bioquímicos. Con respecto a esto último, los sistemas micelares pueden servir como modelos para mimetizar reacciones de sustitución de ligandos y de transferencia electrónica que tienen lugar en de una biomembrana o en la interfase de una proteína globular. Por su parte, los núcleos acuosos de las micelas en las microemulsiones w/o, pueden considerarse como microrreactores a escala molecular. Se ha encontrado, a partir del estudio de diferentes reacciones en estos sistemas, que la velocidad de un proceso químico puede acelerarse o retardarse en varios órdenes de magnitud respecto de la que presenta en disolución acuosa macroscópica^{89,90}. Además, las microemulsiones w/o tienen importantes aplicaciones en la industria petrolífera, minería,... y en la síntesis de partículas de determinado tamaño, que está controlado por el tamaño del núcleo acuoso de los agregados micelares presentes en el sistema. A continuación, nos ocuparemos de los modelos que se utilizan más comúnmente en el estudio de la reactividad química en sistemas micelares, haciendo especial hincapié en las microemulsiones w/o que son los medios de reacción utilizados en el presente trabajo. Conviene indicar que hay numerosos estudios sobre reactividad enzimática en sistemas micelares w/o. No obstante, dada la gran cantidad de bibliografía al respecto, supondría dedicarle un apartado completo, lo cual no entra dentro de los fines de esta Memoria.

Uno de los modelos cinéticos más utilizados para explicar la reactividad química en sistemas micelares es el llamado Modelo de Pseudofase Micelar⁸⁹. Este

INTRODUCCION

modelo se utilizó inicialmente sólo para sistemas micelares directos, aunque posteriormente se amplió su aplicación a microemulsiones. No obstante, para una mejor comprensión del mismo, vamos a considerar primero un sistema micelar directo.

El Modelo de Pseudofase considera las micelas dispersas en una fase polar, como una fase independiente de ésta. Por consiguiente, una reacción que transcurre en un sistema micelar directo puede tener lugar, en principio, en dos fases distintas, la fase polar y la pseudofase micelar, entendiendo por pseudofase micelar la constituida por el tensioactivo que se encuentra formando parte de los agregados micelares y no de los monómeros disueltos en la fase polar (la utilización de la palabra pseudofase para el caso de los agregados micelares quiere indicar que estos tienen un tiempo de vida finito, como ya se indicó al comienzo de este apartado de introducción). No obstante, la o las fases en las que se da un proceso químico determinado dependerá de la distribución en el sistema micelar de los participantes en la reacción.

Menger y colaboradores⁹² fueron los primeros en desarrollar un tratamiento en el que consideraban el reparto de un reactivo entre las dos fases que constituyen el sistema micelar. Estos autores propusieron el esquema cinético que aparece en la figura 1.19 para una reacción unimolecular.

INTRODUCCION

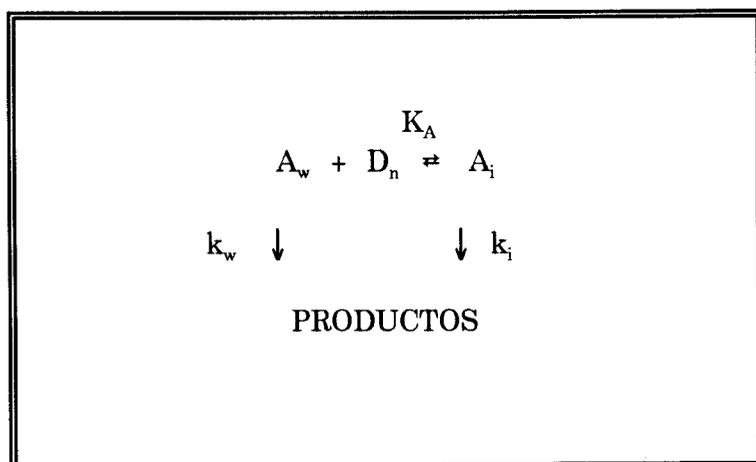


Figura 1.19

En esta figura los subíndices w e i representan las fases acuosa (puede tratarse también de otra fase polar) y micelar (también llamada frecuentemente en la bibliografía interfase) respectivamente, y D_n la concentración de tensioactivo micelizado, es decir, la concentración total de tensioactivo presente en el sistema menos la correspondiente a los monómeros de dicha especie disueltos en la fase polar y que no forma parte de la interfase (concentración micelar crítica, cmc). k_w y k_i son las constantes de velocidad del proceso en las fases acuosa y micelar respectivamente, mientras que K_A representa una constante de asociación o unión, llamada también *constante de enlace*, del reactivo con el tensioactivo micelizado (esta constante de asociación puede expresarse en función de la concentración de tensioactivo que forma las micelas⁹³, D_n , o de la concentración de dichas micelas⁹⁴, es decir, en función de la relación D_n/N_t , donde N_t es el número de agregación del tensioactivo en cuestión. Partiendo del esquema de reacción de la figura 1.19, podemos obtener la siguiente expresión de la constante de velocidad de primer orden :

INTRODUCCION

$$k = \frac{k_w + k_i K_A [D_n]}{1 + K_A [D_n]} \quad (1.36)$$

mientras que para una reacción bimolecular, cuyo esquema cinético sería el que aparece representado en la figura 1.20 la ecuación de la constante de velocidad de segundo orden del proceso, en el caso de que tenga lugar una asociación de los dos reactivos con el tensioactivo micelizado, es:

$$k_2 = \frac{k_w + k_i K_A K_B [D_n]}{(1 + K_A [D_n]) (1 + K_B [D_n])} \quad (1.37)$$

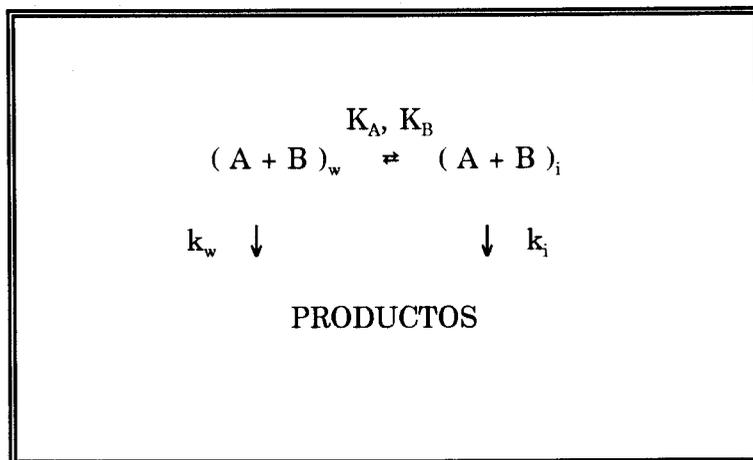


Figura 1.20

Si la interfase está formada por un tensioactivo iónico y alguno de los participantes en la reacción es un ion de signo opuesto al de las cabezas polares del

INTRODUCCION

tensioactivo, la pseudofase micelar actúa como un resina de intercambio iónico, es decir, tiene lugar una competencia entre los iones reactivos (X) y los contraiones (Y) del tensioactivo por situarse en la doble capa⁹⁶. A este modelo se le denominó *Modelo de Pseudofase Micelar con Intercambio Iónico* (PPIE). Así, a modo de ejemplo, para un tensioactivo catiónico y un reactivo aniónico, supuesta carga unidad:



$$K = \frac{[Y_w^-] [X_i^-]}{[Y_i^-] [X_w^-]} \quad (1.39)$$

Existe un caso particular en el cual el reactivo iónico que se intercambie sea el mismo que el contraión del tensioactivo. Cuando esto ocurre, se considera la distribución de dicha especie entre las fases acuosa y micelar^{96,97}:



Vamos a considerar ahora como se aplica el Modelo de Pseudofase a microemulsivos del tipo w/o. Si tenemos en cuenta que dicho modelo considera las distintas pseudofases presentes en el medio como fases independientes y uniformemente distribuidas en el volumen total, una reacción podrá tener lugar en cualquiera de las tres fases que forman el sistema: acuosa, pseudofase micelar o interfase u orgánica (entendiéndose por pseudofase micelar, en el caso que nos ocupa, la interfase formada por las moléculas de fase acuosa, de fase orgánica y de

INTRODUCCION

tensioactivo que separa el núcleo acuoso o polar de la micela inversa)(Figura 1.21).

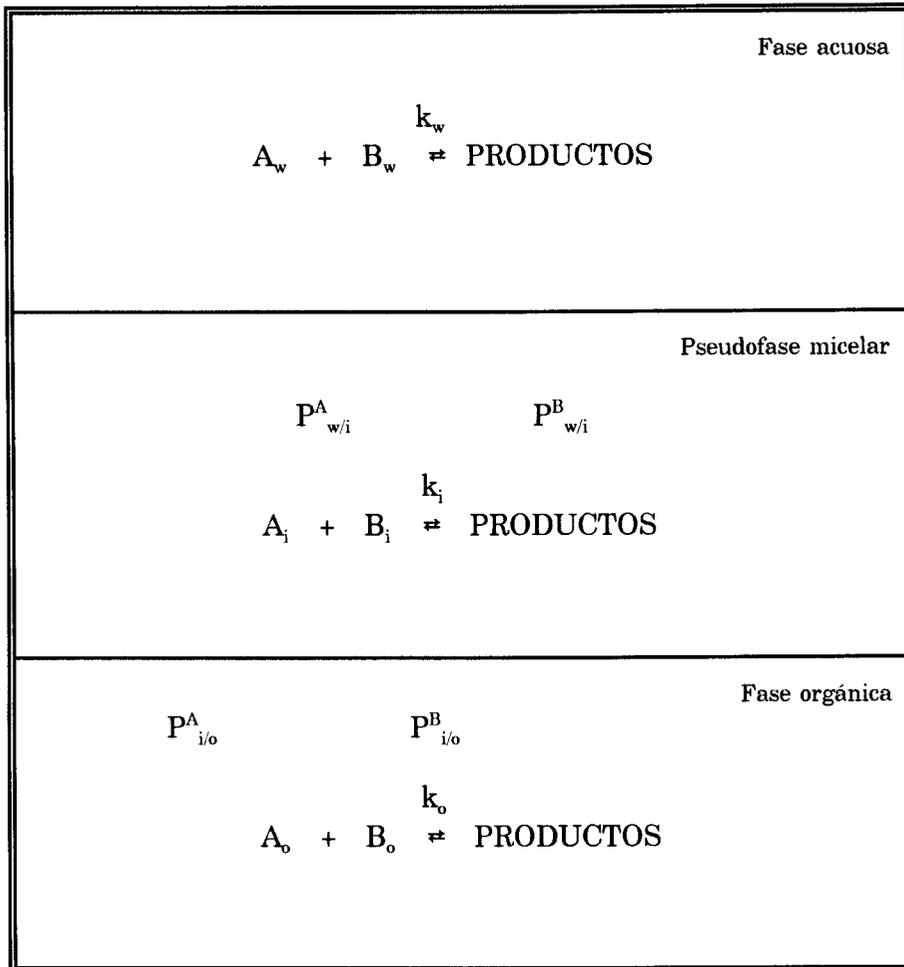


Figura 1.21: Esquema cinético de una reacción bimolecular.

k_w , k_i y k_o representan las constantes de velocidad del proceso en las fases acuosa, pseudofase micelar y orgánica respectivamente, mientras que las distintas P representan las constantes de reparto de las especies A y B entre las distintas fases en contacto

INTRODUCCION

De esta forma, pueden obtenerse expresiones para las constantes de velocidad, similares a las obtenidas en micelas directas. En ellas aparecerán las constantes de reparto de los reactivos entre las diversas fases del sistema, P (las cuales pueden expresarse en términos de fracciones molares o como una relación de moles^{98,99}), cuando se trata de especies neutras o cargadas con igual signo que el de las cabezas polares del tensioactivo. En el caso de que alguno de los participantes en la reacción sea una especie cargada del mismo signo que los contraiones de las cabezas polares del tensioactivo, habrá que considerar constantes de intercambio iónico, al igual que supone el modelo PPIE explicado anteriormente para sistemas micelares directos.

Normalmente, se utilizan los modelos anteriores cuando se quiere llevar a cabo un estudio más cuantitativo de la reactividad en sistemas micelares. No obstante, en muchos casos se ha hecho una discusión más cualitativa de los datos cinéticos, que sin embargo, sigue presentando interés dado que pone de relieve los factores que operan sobre la reactividad en este tipo de medios de reacción.

Uno de los primeros estudios cinéticos realizados en microemulsiones w/o se ocupó de la reacción de hidrólisis del complejo $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ en sistemas formados por agua, benceno y tetradecanoato de octilamonio¹⁰⁰. La constante de velocidad encontrada en estos sistemas micelares es del orden de 10^6 veces mayor que en disolución acuosa concencional. Este comportamiento fue explicado por los autores en base a la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del ligando oxalato con el átomo de nitrógeno de las cabezas polares del tensioactivo, lo cual favorecería la transferencia protónica y, por lo tanto, la velocidad del proceso. Con respecto a la influencia de la composición del sistema en la velocidad de la reacción, se produce una disminución de la constante de velocidad cuando aumenta la concentración de tensioactivo, al mantener la concentración de agua constante. Esto

INTRODUCCION

se explicó teniendo en cuenta que ello supone una disminución de la concentración efectiva del agua en el sistema, lo que retardaría la transferencia protónica. Los mismos resultados se encontraron en el estudio de otras reacciones de hidrólisis similares^{101,102}.

Para explicar la diferencia de velocidad de una reacción química cuando ésta tiene lugar en disolución acuosa normal y en microemulsiones w/o se han considerado diferentes características propias de los núcleos acuosos de las micelas de estos últimos sistemas. Así, la presencia de una elevada fuerza iónica en el medio cuando el tensioactivo utilizado tiene carácter iónico, la actividad del agua presente en el núcleo de la micela, la concentración efectiva de los reactivos participantes, la polaridad del microambiente acuoso,...., etc. Un ejemplo de esto lo encontramos en el estudio de la hidrólisis básica del cristal violeta (CV⁺: ion 4,4',4"-tris(dimetilamino)trifenilmetilo) en micelas inversas de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) en 1-hexanol realizado por Valiente y Ródenas¹⁰³. La reacción transcurre con una constante de velocidad de segundo orden de $0.38 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, mayor que la obtenida en disolución acuosa, $0.20 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$. Según los autores, este incremento de la constante de velocidad podría deberse a una disminución de la constante dieléctrica del agua contenida en el núcleo acuoso debido a la presencia de la doble capa. La constante de velocidad de pseudoprimer orden no varía al cambiar el disolvente orgánico, de lo cual deducen los autores que la reacción tiene lugar, principalmente, en el núcleo acuoso de la microemulsión cuyas características no se ven alteradas al variar la naturaleza de dicha fase.

Fletcher y Robinson¹⁰⁴ llevaron a cabo el estudio sobre la cinética de la reacción de sustitución de ligando entre $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ y el ligando bidentado piridina-2-azo-fenol (PAP) en el sistema micelar inverso AOT/n-heptano/agua. El aumento de la constante

INTRODUCCION

de velocidad observado en este tipo de sistema, con respecto a la obtenida en una disolución acuosa normal, se explicó de acuerdo con a la localización de los reactivos en la interfase donde, por lo tanto, debe realizarse el proceso químico. En este estudio, se encontró una dependencia de la constante de velocidad con la concentración de tensioactivo cuando la relación molar W permanece constante. Esta dependencia se tomó como indicativo de que, al menos, uno de los participantes en la reacción se localiza en la interfase. Cuando en un estudio cinético en microemulsiones w/o se encuentra una dependencia de este tipo, sirve de gran ayuda para la discusión de los datos cinéticos puesto que nos da información sobre la distribución de las especies reaccionantes. A resultados similares llegaron estos mismos autores¹⁰⁵ cuando estudiaron las reacciones de sustitución de ligando entre los iones $\text{Ni}(\text{phen})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{dien})^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$, y $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ y los ligandos piridina-2-azo-p-fenol (PAP), piridina-2-azo-p-dimetilanilina (PADA) y 1-(piridil-2-azo)-2-naftol (PAN).

Recientemente, Muñoz y colaboradores^{106,107} han estudiado la cinética de oxidación del ion I^- con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en microemulsiones AOT/fase orgánica/agua. En dicho estudio se encontró que la velocidad de la reacción era mayor en microemulsiones w/o que en el seno de una disolución acuosa, lo que se explica teniendo en cuenta que el paso de acercamiento de los reactivos se veía favorecido en el núcleo acuoso micelar debido a la presencia de una alta concentración iónica en su seno. El hecho de que la velocidad de la reacción disminuya conforme aumenta W para todas las concentraciones de AOT estudiadas, también se explicó teniendo en cuenta la concentración iónica presente en el núcleo acuoso, que aumenta cuando disminuye W . En este caso se encuentra, al igual que en el trabajo de Valiente et al.¹⁰³, que la constante de velocidad es independiente de la naturaleza de la fase orgánica, lo que se explica, de nuevo, admitiendo que el proceso únicamente tiene lugar en la fase

INTRODUCCION

acuosa de las microemulsiones. Así pues, el estudio de la influencia de la naturaleza de la fase orgánica en la velocidad de un proceso químico proporciona una interesante información sobre el mismo.

También parece interesante investigar la influencia de la naturaleza del tensioactivo presente en el sistema sobre una reacción química determinada. En esta línea, Izquierdo y colaboradores¹⁰⁸ estudiaron la velocidad de las reacciones $I^- + S_2O_8^{2-}$ y $CV^+(\text{ion cristal violeta}) + OH^-$ en diferentes microemulsiones tensioactivo/fase orgánica/agua. De este trabajo se deduce que cuando la carga del ion del tensioactivo es de signo opuesto a las de los participantes en la reacción, la velocidad del proceso se ve retardada en varios órdenes de magnitud, debido a la estabilización de los mismos a causa de sus interacciones con las cabezas iónicas del tensioactivo. Cuando los reactivos tienen cargas opuestas, se encuentra un efecto parecido para tensioactivos aniónicos y catiónicos. Por su parte, la presencia de un tensioactivo no iónico puede catalizar positivamente las reacciones, aunque no se ha dado todavía una explicación satisfactoria de estos resultados experimentales.

Ha sido recientemente cuando se ha empezado a emplear el modelo de Pseudofase Micelar o el P.P.I.E. para la discusión de resultados cinéticos obtenidos en microemulsiones w/o. A este respecto, Athanassakis y colaboradores¹⁰⁹ estudiaron la reacción de sustitución nucleófila entre las especies 2,4-dinitrofluorobenceno y OH^- en una microemulsión con bromuro de cetiltrimetilamonio como tensioactivo. Dado que el tensioactivo es catiónico y uno de los reactivos es aniónico, los autores han utilizado el modelo P.P.I.E. y explica los resultados admitiendo que la reacción se produce en la interfase dado que la distribución del 2,4-dinitrofluorobenceno tiene lugar entre la fase orgánica y la interfase y la del ion hidróxilo entre la fase acuosa y la interfase. Este estudio nos muestra como dos especies de características bien distintas, pueden

INTRODUCCION

reaccionar al coincidir ambos en la interfase micelar.

Da Rocha y colaboradores⁹⁹ utilizaron también este modelo para interpretar los resultados cinéticos obtenidos en el estudio de la reacción de hidrólisis del 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD) en microemulsiones compuestas por 1-butanol como cotensioactivo, dodecilsulfato sódico como tensioactivo, agua y tolueno. En principio, la reacción puede tener lugar en cualquiera de las tres pseudofases presentes en el medio. Sin embargo, dada la naturaleza hidrofóbica del p-MFD, este no se localizará en la fase acuosa. En cuanto a los iones H^+ , estos iones no se encuentran presentes en la fase orgánica. En consecuencia, la reacción tendrá lugar únicamente en la interfase micelar y la ecuación de velocidad del proceso de hidrólisis viene dada por:

$$-\frac{d[p-MFD]}{dt} = k_{2,i} [H^+]_i [p-MFD]_i \varphi_i \quad (1.41)$$

donde φ_i es la fracción en volumen de interfase, $k_{2,i}$ es la constante de segundo orden del proceso, que tiene lugar en la interfase, y $[j]_i$ son las concentraciones de las especies participantes en la reacción referidas a la interfase. La distribución de la especie p-MFD entre las fases orgánica y la interfase se encuentra controlada por una constante de reparto (P_{oi}), de manera que:

$$P_{oi} = \frac{[p-MFD]_i}{[p-MFD]_o} \quad (1.42)$$

mientras que la distribución del H^+ entre la interfase y la fase acuosa está definida en función de una constante de intercambio iónico que considera el proceso mediante el cual se intercambian los protones existentes en el microambiente acuoso por los

INTRODUCCION

ontraiones sodio que se localizan en la interfase del sistema :

$$K_{H/Na} = \frac{[H^+]_i [Na^+]_w}{[H^+]_w [Na^+]_i} \quad (1.43)$$

La constante de velocidad de la reacción estudiada por Da Rocha y colaboradores, calculada haciendo uso del modelo PPIE, es aproximadamente 3'5 veces mayor que en micela directa. Según los autores, la activación observada en la microemulsión w/o se debe a un efecto de concentración local de los reactivos en la interfase del sistema, lo cual se traduce en un aumento de la velocidad de reacción.

Recientemente, García-Río y colaboradores⁹⁸ han estudiado una serie de reacciones de transferencia de la grupo nitroso del N-metil-N-nitroso-p-toluensulfamina a distintas aminas secundarias (piperazina, N-metilbencilamina, piperidina, dimetilamina,...) en microemulsiones del tipo agua/AOT/isooctano como medio de reacción. En todos los casos, los procesos químicos tienen lugar en la interfase micelar. Las constantes de velocidad calculadas haciendo uso del modelo de pseudofase micelar PPIE son del orden de 20-50 veces menores en la microemulsión que en el seno de una disolución acuosa, lo cual, según los autores, se debe a que la polaridad del medio es más baja que la del agua en condiciones normales. Tanto el trabajo de Da Rocha como el de García del Río, ponen de manifiesto la utilidad del Modelo de Pseudofase en la discusión de los datos cinéticos obtenidos en microemulsiones.

En biotecnología, los estudios sobre sistemas micelares inversos han recibido mucha atención en los últimos tiempos. La solubilización de proteínas en medios

INTRODUCCION

apolares ha abierto un gran número de posibilidades en esta área de investigación. Estos sistemas tienen aplicación, fundamentalmente, en las áreas de biocatálisis en medio orgánico y de extracción líquido-líquido de biomoléculas, donde el efecto de desnaturalización de los disolventes orgánicos sobre las proteínas es un parámetro importante. Si bien, en el presente trabajo se estudian reacciones de tipo inorgánico, el interés, tanto teórico como práctico, del estudio de reacciones bioquímicas en sistemas micelares, hace necesario comentar, aunque sea brevemente, algunos de los estudios realizados en este campo. En este sentido, Martinek y colaboradores¹¹⁰ fueron los primeros en mostrar la disminución de la actividad catalítica de enzimas en sistemas micelares inversos. Por su parte, Fletcher y Robinson¹¹¹ estudiaron la actividad de la lipasa en microemulsiones de agua en fase orgánica, mediante el seguimiento de la reacción de hidrólisis de ésta con diversos p-nitrofenilésteres de ácidos grasos (C_4-C_{16}), en los sistemas agua/CTAB/n-heptano y agua/CTAB/cloroformo. En el caso del sistema agua/AOT/n-heptano, se observó una disminución de la actividad de la lipasa cuando la cadena de éster tiene entre 4 y 6 carbonos, debido, probablemente, a un reparto del sustrato entre las fases orgánica y acuosa, reduciéndose la concentración en la fase acuosa que es donde tiene lugar la reacción. En el caso de los sistemas con CTAB, se observó una inhibición de la actividad catalítica debido a una interacción del tensioactivo con la proteína.

El uso de las micelas inversas en la extracción de proteínas y aminoácidos conforman una nueva línea de investigación y aplicaciones. Las interacciones electrostáticas entre el soluto cargado y las cabezas del tensioactivo, así como los efectos hidrofóbicos, pueden jugar un papel determinante sobre la selectividad de una proteína sobre otra en este tipo de procesos¹¹². Así, Genkin y colaboradores¹¹³ estudiaron la reducción del citocromo c con ascorbato en micelas inversas de AOT y

INTRODUCCION

CTABr. En este caso, el medio influye sobre la estructura y conformación de la proteína, y, consecuentemente, sobre el mecanismo cinético de la reacción en que participa.

Las técnicas más comúnmente utilizadas para inmovilizar las proteínas están basadas en la tendencia de éstas a adherirse sobre las superficies sólidas, debido a interacciones hidrofóbicas y electrostáticas. Bergström y Holmberg¹¹⁴ han investigado el efecto que produce una microemulsión sobre la inmovilización de poliestireno hidrofilizado con polietilglicol o polisacárido. La cantidad de albúmina, inmunoglobulina G (IgG) y colágeno inmovilizado en estos sistemas micelares, tanto de AOT como de C₁₂EO₅ (pentaetilenglicol monododecil éter), aumentaba entre 10 y 100 veces comparada con la inmovilización en un sistema tampón acuoso. La elección de la microemulsión influye en la actividad de la proteína. Así, un sistema de AOT es preferible para la inmovilización de anticuerpos de *Mycoplasma*, mientras que una microemulsión compuesta de C₁₂EO₅ lo es para una antígeno de *Borrelia*.

Por su parte, el estudio de la extracción de proteínas mediante micelas inversas de AOT mostró que se trata de un proceso lento, gobernado por un proceso de coalescencia de dichas micelas con la interfase proteica macroscópica^{115,116}. Según los autores, el mecanismo de extracción consta de varios pasos. El primer paso, llamado *attachment step*, comprende el acercamiento de la micela inversa a la interfase proteica extendida. Después de que esto ocurra, existen dos formas o maneras de que la micela inversa transfiera su contenido a la fase acuosa, *permeación o coalescencia*.

Por último, indicaremos que de lo anterior se deduce la importancia de conocer la localización o distribución de los reactivos en un sistema micelar para explicar los datos cinéticos obtenidos. Una de las técnicas utilizadas para ello han sido las

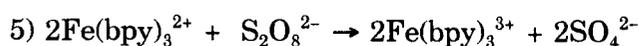
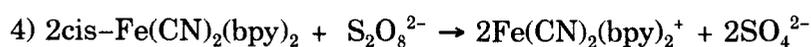
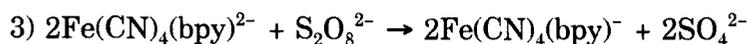
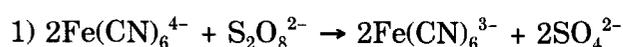
INTRODUCCION

calorimétricas¹¹⁷⁻¹²⁰. En nuestro trabajo se ha utilizado una técnica calorimétrica para obtener dicha información de este tipo concerniente a algunos de los procesos químicos estudiados.

1.5.- OBJETIVOS DEL TRABAJO

Desde hace ya varios años, nuestro grupo de investigación ha venido realizando estudios de los efectos del medio y salinos sobre las reacciones químicas. Con el fin de continuar en esta línea y dada la importancia que recientemente viene presentando los sistemas micelares, en este trabajo hemos realizado un estudio sobre la influencia que pueden ejercer los sistemas micelares inversos del tipo AOT/fase orgánica/agua sobre diversas reacciones químicas, previamente estudiadas en disolución acuosa convencional, lo que nos permite comparar la velocidad de dichos procesos en disolución acuosa convencional y en sistemas micelares.

Las reacciones elegidas han sido:



La elección de estos sistemas reactivos se basó en una serie de puntos:

INTRODUCCION

i) El sistema $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$, en presencia de suficiente exceso de ligando cianuro, transcurre siguiendo un mecanismo de reacción de verdadero primer orden, lo que nos va a permitir estudiar la influencia de los sistemas micelares inversos sobre una reacción sin necesidad de considerar posibles cambios en las concentraciones efectivas de los reactivos.

ii) En cuanto al resto de los procesos, todos ellos de transferencia electrónica e independientes del pH del medio en un amplio intervalo, se caracterizan por tener un reactivo común (el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y por la variación de la magnitud y del signo de la carga del otro reactivo, así como su carácter polar. A este respecto pasamos de un reactivo muy hidrófilo y aniónico como es el ferrocianuro, a otro catiónico y de carácter hidrófobo como el $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$. Esto, en principio, hace esperar que la reacción pueda transcurrir en diferentes zonas dentro del sistema micelar, lo que debería traducirse, como de hecho se verá, en una dependencia de la velocidad de reacción con los diferentes parámetros que caracterizan a las microemulsiones, bien diferenciados para los diferentes sistemas reactivos estudiados.

Además, el presente estudio tiene el interés adicional de la escasez de investigaciones existentes sobre reactividad química de procesos inorgánicos en sistemas microemulsiones.

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

No se han encontrado estudios previos sobre las reacciones que nos ocupan en este trabajo, en sistemas micelares inversos. Tan sólo puede citarse como antecedente más próximo un trabajo en el cual se han determinado las constantes de velocidad de procesos de sustitución de ligandos en complejos del tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, para diferentes ligandos salientes L (todos ellos derivados de piridina), en sistemas micelares directos¹²¹. Las diferencias observadas en las constantes de velocidad respecto de las que presentan los procesos cuando tienen lugar en el seno de una disolución acuosa, han sido interpretadas considerando interacciones hidrofóbicas y electrostáticas entre los distintos ligandos salientes y las moléculas del tensioactivo presente.

Sin embargo, son relativamente abundantes las investigaciones de los efectos del medio sobre las reacciones estudiadas en el presente trabajo, tanto en presencia de electrolitos de fondo como en mezclas agua-codisolvente orgánico. A continuación, se comentan los resultados cinéticos más interesantes que, como se verá en el apartado de Discusión de Resultados, servirán de ayuda para explicar los resultados cinéticos obtenidos en microemulsiones w/o.

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

2.1.- Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Los primeros estudios realizados fueron llevados a cabo por Holluta y colaboradores¹²². Dichos autores encontraron que la cinética del proceso era de orden dos, primer orden respecto de cada uno de los reactivos. Estos resultados fueron posteriormente confirmados por otros autores^{123,124}. Por su parte, Kershaw y Prue¹²⁵ estudiaron la influencia del pH sobre la velocidad de la reacción y encontraron que ésta no varía en un intervalo de pH de 3–8. A valores de pH menores que 3 tiene lugar una disminución de la velocidad del proceso debido a la protonación del hexacianoferrato(II).

En cuanto a la influencia de los efectos salinos sobre la velocidad del proceso (tabla 2.1), Holluta y colaboradores¹²² intentaron explicar sus resultados haciendo uso de la ecuación de Brönsted–Debye. Esta ecuación no resultó adecuada para la racionalización de los resultados dado que los datos experimentales muestran la existencia de un efecto específico por parte de los cationes de la sal de fondo. Según Olson y Simonson¹²⁶ esta influencia podría deberse a fenómenos de asociación. Por ello, Chelebeck y colaboradores^{123,127,128} determinaron el grado de asociación de cationes alcalinos con los reactivos. A partir de los resultados obtenidos, se dedujo que el proceso más significativo tiene lugar entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{3-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8\text{M}^-$ cuando M^+ es K^+ , Rb^+ ó Cs^+ , mientras que las especies reaccionantes son $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{3-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ cuando el catión de fondo es Na^+ ó Li^+ . Estudios posteriores sobre la influencia de los cationes alcalino–térreos sobre la velocidad de la reacción pusieron de manifiesto que en este caso, el proceso de oxidación tiene lugar entre las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{M}^{2-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

Tabla 2.1: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para diferentes valores de fuerza iónica, μ , en disolución acuosa convencional a 298.2 K

NaClO_4		NaNO_3	
$\mu/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$k_2/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$k_2/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1.0	0.067	1.0	0.055
1.5	0.080	1.5	0.075
2.0	0.170	2.0	0.082
2.5	0.131	2.5	0.099
3.0	0.146	3.0	0.123
3.5	0.176	3.5	0.133
4.0	0.200	4.0	0.139
4.5	0.230	4.5	0.158
5.0	0.300	5.0	0.176

$$k_2 (\text{agua pura}) = 0.051 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

No obstante, el fenómeno de asociación iónica no parece ser el único factor responsable de la influencia de los electrolitos de fondo sobre la velocidad de la reacción ya que, en caso contrario, no tendría explicación el hecho de que la velocidad de reacción en presencia de Mg^{2+} sea inferior a la correspondiente al Cs^+ y no muy diferente a la observada

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

en presencia de Rb^+ . Por tanto, debe estar presente otro factor que, relacionado con el tipo de catión presente en el medio, opere en sentido contrario al de la asociación iónica. Según Kershaw y Prue¹²⁵, este factor puede estar relacionado con la hidrólisis local de los cationes, lo cual produciría un aumento de la acidez del medio y una disminución, por tanto, de la velocidad de reacción.

Holba y colaboradores¹²⁹ obtuvieron los parámetros de activación de esta reacción en medios salinos, encontrando una dependencia de la energía de activación con la concentración y naturaleza del electrolito de fondo.

Burgess¹³⁰, con el fin de analizar el efecto que puede producir la estructura del medio sobre la constante de velocidad, llevó a cabo el estudio de este proceso en mezclas agua-tert-butanol y agua-acetonitrilo. Mientras que en la primera mezcla tenía lugar un aumento de la constante de velocidad conforme aumenta la fracción molar de codisolvente orgánico, en la segunda no se observa variación alguna. Dichas variaciones no pueden explicarse si atendemos únicamente al efecto de los distintos disolventes orgánicos sobre la estructura del agua, considerado en términos de energías libres de exceso. A la misma conclusión se ha llegado en varios trabajos realizados por nuestro grupo de investigación en otras mezclas agua-codisolvente orgánico¹³¹⁻¹³³. Para explicar los resultados experimentales es necesario considerar los cambios de energía libre que acompañan al proceso al cambiar el medio de reacción.

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

2.2.- Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$

Toma y Malin¹³⁴ estudiaron la velocidad de numerosas reacciones de sustitución del tipo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{p-} + \text{L}'$ en el seno de una disolución acuosa. En todos los casos se observó que, trabajando en condiciones de pseudoprimer orden (exceso de ligando entrante), la velocidad del proceso depende fundamentalmente de la naturaleza del ligando saliente. Cuando la concentración de ligando entrante es baja, la constante de velocidad depende de ésta; sin embargo, a partir de una concentración determinada de ligando entrante, la constante de velocidad es independiente de ella (ver figura 2.1), esto es, el proceso en esas condiciones es de verdadero primer orden.

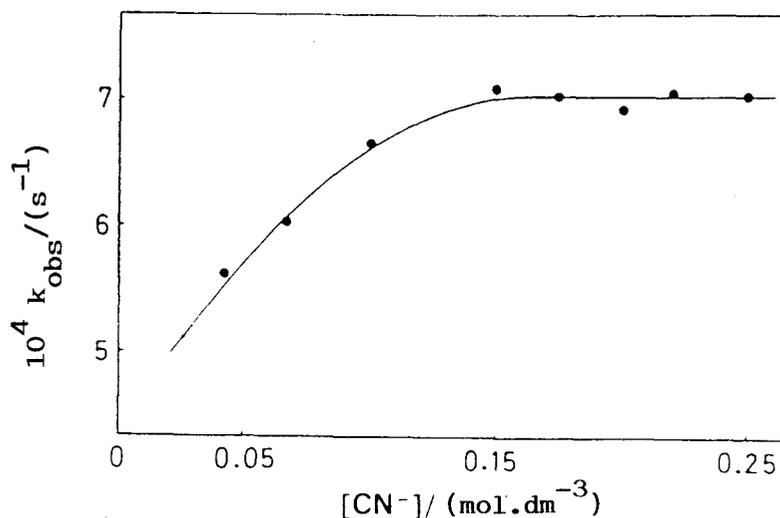


Figura 2.1

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Algunos autores han centrado su estudio en la influencia de la solvatación del ligando saliente sobre la reactividad de este tipo de procesos. Así, cuando L son diaminas del tipo $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, la basicidad del ligando, uno de los principales factores aplicados para explicar los resultados experimentales¹³⁵⁻¹³⁷, no parece ejercer gran influencia sobre la velocidad del proceso, atribuyéndose a los efectos de solvatación las pequeñas diferencias observadas en la reactividad^{138,139}.

En otros estudios, se han establecido correlaciones entre las constantes de velocidad de estos procesos de sustitución y los potenciales rédox de los ligandos salientes¹⁴⁰⁻¹⁴¹.

Bradic y colaboradores¹⁴² han centrado su estudio en la influencia de la carga del ligando entrante sobre la velocidad de estos procesos de sustitución. Se observa una disminución de la velocidad de los mismos al aumentar la carga negativa de este ligando, lo que podría explicarse al aumentar las repulsiones culombianas entre el intermedio $Fe(CN)_5^{3-}$ (supuesto un mecanismo tipo D) y el ligando entrante. Diversos estudios sobre efectos del medio en procesos de este tipo se han llevado a cabo con el objetivo de poder distinguir qué tipo de mecanismo^{143,144}, D o I_d , siguen estas reacciones, sin que se haya llegado a resultados concluyentes.

Los resultados cinéticos obtenidos por Blandamer y colaboradores¹⁴⁵ en mezclas agua-codisolvente orgánico, fueron interpretados en función de las variaciones que experimentan los potenciales químicos de los reactivos y del estado de transición al variar la concentración y naturaleza del disolvente. Dado que las variaciones correspondientes al estado de transición no se pueden obtener a partir de medidas directas, los autores supusieron que la variación del potencial químico del estado de transición, $[Fe(CN)_5 \cdots L]^{3-}$, es igual a la suma de las variaciones de los potenciales químicos de las especies $Fe(CN)_6^{3-}$ y L.

Moyá y colaboradores¹⁴⁶, han estudiado reacciones de sustitución de ligandos en

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

complejos del tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ en otras mezclas acuosas binarias. Han encontrado que el proceso $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ se acelera en las mezclas agua-tertbutanol y agua-metanol cuando la proporción de disolvente orgánico aumenta, mientras que en las mezclas agua-glicerol, agua-etilenglicol y agua-azúcares se encuentra la tendencia opuesta. Al igual que otros autores¹⁴⁷, para explicar los resultados experimentales supusieron que la tendencia del medio para solvatar aniones y cationes es uno de los factores que operan sobre la reactividad, así como las características estructurantes y desestructurantes del disolvente orgánico presente en el medio de reacción.

La reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ ha sido estudiada en diversos disolventes puros¹⁴⁸. En estos casos, la velocidad puede cambiar en varios órdenes de magnitud respecto a la obtenida en disolución acuosa, aumentando conforme aumenta la capacidad dadora del disolvente. Este tipo de comportamiento puede atribuirse al aumento de densidad electrónica que tiene lugar en torno al centro metálico cuando las moléculas del disolvente son fuertemente donadoras, lo cual favorece la salida del ligando que se sustituye. Dicho efecto parece tener su origen en las características de los ligandos cianuro que favorecen el desplazamiento de la carga electrónica hacia el ion central. Al igual que ocurre en las mezclas agua-codisolvente, la solvatación del ligando saliente no influye de manera importante en la velocidad de las reacciones^{149,150}.

En relación al estudio de los efectos salinos sobre procesos de sustitución de ligando, Benko y colaboradores¹⁵¹ encontraron que la velocidad de reacción sufre un ligero descenso conforme aumenta la concentración de electrólito de fondo en disoluciones salinas diluidas. Según los autores, los efectos específicos observados para cada electrólito de fondo son debidos a la asociación del reactivo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ con los cationes de la sal. En el caso de sales constituidas por iones hidrofílicos se observa un efecto salino negativo, mientras que el efecto

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

es positivo si se añade al medio una sal que contenga cationes de amonio cuaternario (iones hidrofóbicos). Este comportamiento se ha interpretado teniendo en cuenta la influencia opuesta que uno y otro tipo de electrolito ejerce sobre la estructura del agua: las sales hidrofóbicas estructuran el disolvente, mientras que las hidrofílicas lo desestructuran. El mayor carácter hidrófobo del estado de transición y el efecto de las sales sobre la estructura del agua, permiten explicar los resultados observados¹⁵².

Tabla 2.2: Constantes de velocidad de primer orden, $10^4 k_1/(s^{-1})$, del proceso de sustitución de ligando $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$ a 298.2 K

Sal	$\mu/(mol.dm^{-3})$					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
NaNO ₃	9.2	8.8	7.8	7.2	6.6	5.8
NaClO ₄	9.3	8.6	8.0	7.2	6.2	4.8
NaCl	9.2	8.3	7.3	6.2	5.5	--
LiNO ₃	8.9	8.3	7.4	6.2	5.4	5.1

$$k_1(\text{agua pura})=10 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Recientemente, Barrio y colaboradores¹⁵³ han estudiado el efecto salino sobre la reacción $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$ en disoluciones concentradas de electrólito de fondo. Se

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

encuentra una disminución de la constante de velocidad cuando aumenta la concentración salina (tabla 2.2). Los valores de los parámetros de activación tampoco se ven muy afectados por la concentración o la naturaleza del electrólito de fondo. Si se supone un mecanismo de tipo disociativo, el proceso de activación irá acompañado de un proceso de creación de una cavidad en el medio. Partiendo de esta idea y haciendo uso de un modelo de cavidad sencillo de esferas rígidas, los autores calcularon las superficies de activación para cada reacción a partir de las pendiente de las representaciones gráficas de $\ln k_s/k_w$ frente a $(\gamma-\gamma_w)$ (siendo k_s y k_w las constantes de velocidad de la reacción en presencia de una concentración determinada de electrólito de fondo y en agua pura respectivamente, y γ y γ_w las tensiones superficiales en presencia de la sal y en agua pura). Posteriormente, y en la hipótesis de un estado de transición esférico, obtuvieron los volúmenes de activación. Los valores de ΔV^\ddagger así estimados para los distintos procesos, se compararon con los volúmenes de activación obtenidos a partir de medidas de altas presiones. La concordancia es aceptable, a pesar de la sencillez del modelo utilizado.

2.3. Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Burgess y colaboradores^{154,155} estudiaron la velocidad de esta reacción a distintas presiones para calcular el valor del volumen de activación en mezclas agua-codisolvente orgánico. Se encontró que $\Delta V^\ddagger \approx 0$, lo que se explicó como consecuencia de un balance entre los cambios de solvatación de los reactivos y el complejo activado y teniendo en cuenta fenómenos de electrosticción. Blandamer y colaboradores¹⁵⁶ estudiaron el efecto que ejerce

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

el medio sobre la reacción de oxidación del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en mezclas agua-codisolvente. La variación que experimenta la constante de velocidad depende de la concentración y naturaleza del disolvente orgánico presente y está relacionada con las variaciones del potencial químico del reactivo de hierro(II) en estos medios. A este respecto, recientemente Burgess¹⁵⁷ ha obtenido los potenciales químicos de transferencia de dicho complejo aniónico de hierro(II) en otras mezclas de agua con disolvente orgánico. Se observa una ligera estabilización del reactivo al aumentar la concentración de acetonitrilo del medio, mientras que muestra una leve desestabilización cuando es metanol el codisolvente añadido.

En cuanto a la influencia del efecto salino, Muñoz y colaboradores¹⁵⁸, muestran que la constante de velocidad del proceso aumenta conforme aumenta la fuerza iónica del medio (tabla 2.3) en disoluciones concentradas de electrólito. Estos autores llegan a la conclusión de que el efecto salino observado se debe fundamentalmente a interacciones entre los electrólitos de fondo y el disolvente, como pone de manifiesto la correlación que existe entre las pendientes de las representaciones lineales del logaritmo de la constante de velocidad frente a la concentración molar del electrólito de fondo y el coeficiente B de Jones-Dole, cuyo valor puede tomarse como una medida de las interacciones sal de fondo-disolvente.

2.4.- Reacción $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Burgess¹⁵⁹ llevó a cabo el estudio de esta reacción en mezclas agua-metanol. La constante de velocidad del proceso sufre un gran descenso conforme aumenta el porcentaje de disolvente orgánico presente en el medio de reacción. En un trabajo posterior¹⁶⁰, Burgess

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

y otros autores, explicaron la tendencia observada. Al añadir metanol al medio, el complejo de hierro(II) sufre una estabilización, mientras que lo contrario le ocurre al anión peroxidisulfato. El resultado de la acción del disolvente sobre el estado inicial del sistema es un efecto neto pequeño. Por tanto, el comportamiento observado al añadir un codisolvente al medio parece deberse a una mayor desestabilización del estado de transición respecto del estado inicial. Resultados similares fueron obtenidos en mezclas agua-tertbutanol y agua-acetonitrilo¹⁵⁶.

El estudio de la influencia de la adición de elevadas concentraciones de diferentes sales de fondo sobre la velocidad de esta reacción ha sido objeto de estudio por parte de Muñoz y colaboradores¹⁵⁸ (tabla 2.4). El aumento que experimenta la constante de velocidad al aumentar la concentración salina se ha explicado teniendo en cuenta las interacciones entre el disolvente y los cationes de la sal de fondo, al igual que para el proceso $Fe(CN)_4bpy^{2-} + S_2O_8^{2-}$.

2.5.- Reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$

El proceso de oxidación del complejo $Fe(bpy)_3^{2+}$ con peroxidisulfato responde a una ley de velocidad del tipo $v=[Fe(II)][S_2O_8^{2-}]$ en disolución acuosa¹⁶¹. Sin embargo, en mezclas agua-codisolvente orgánico se ha propuesto una ley de velocidad del tipo¹⁶²:

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k_1 [Fe(II)] + k_2 [Fe(II)] [S_2O_8^{2-}] \quad (2.1)$$

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

donde k_1 corresponde a la constante de velocidad de un proceso de hidrólisis del complejo de hierro, mientras que k_2 representa la constante de velocidad del proceso de oxidación propiamente dicho.

En la tabla 2.5 se observa cómo varían dichas constantes conforme aumenta la proporción de codisolvente añadido al sistema. Las tendencias obtenidas son opuestas. Mientras que k_1 aumenta ligeramente al aumentar la proporción de codisolvente, la constante k_2 , por el contrario, disminuye. Estas tendencias no han sido explicadas de manera satisfactoria.

En cuanto a la influencia que ejerce la presencia de sales de fondo en el medio sobre la velocidad de esta reacción¹⁵⁸, se observa un aumento de la constante de velocidad del proceso, conforme aumenta la fuerza iónica en disoluciones concentradas de electrolitos (tabla 2.6). Los efectos cinéticos salinos positivos se relacionan con las interacciones entre los electrolitos de fondo y el disolvente, al igual que en el caso de los dos procesos reactivos considerados con anterioridad.

La falta de estudios sobre la velocidad de las reacciones anteriormente consideradas en sistemas micelares inversos es un factor más a tener en cuenta en relación con el interés del proyecto que sirve de base para la realización de esta Tesis Doctoral.

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

Tabla 2.3: Constantes de velocidad, k_2 , de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes disoluciones concentradas de electrolito a 298.2 K

	$10^2 k_2/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$					
[Sal]/(mol.dm ⁻³)	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
0.5	--	--	--	35.0	38.4	44.0
1.0	34.4	32.9	34.8	45.3	49.4	58.7
1.5	36.7	--	--	54.5	63.5	67.6
2.0	38.3	37.4	43.5	66.3	75.3	83.0
2.5	40.2	--	--	80.0	93.6	102
3.0	--	40.2	53.4	97.0	120	125
4.0	--	43.3	64.7	--	--	--
5.0	--	50.0	82.9	--	--	--
6.0	74.0	101	--	--	--	--

$$k_2 (\text{agua pura}) = 43.3 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

Tabla 2.4: Constantes de velocidad de la reacción $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes disoluciones concentradas de electrolito a 298.2 K

[sal]/(mol.dm ⁻³)	10 ² k ₂ /(dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)					
	KNO ₃	NaNO ₃ *	LiNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃)	Sr(NO ₃) ₂
0.5	--	--	--	43.7	46.8	47.4
1.0	25.5	26.8	37.3	52.7	56.9	58.2
1.5	24.3	--	--	64.2	71.0	72.4
2.0	23.1	29.7	44.9	82.7	93.5	84.6
2.5	21.2	--	--	110	115	107
3.0	--	32.2	55.5	138	149	136
4.0	--	35.5	68.9	--	--	--
5.0	--	40.9	79.2	--	--	--
6.0	--	44.8	114	--	--	--

* datos no publicados k₂ (agua pura) = 44.5 10⁻² dm³.mol⁻¹.s⁻¹

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Tabla 2.5: Constantes de velocidad del proceso de oxidación $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en mezclas agua-tertbutanol para diferentes proporciones de disolvente orgánico, X_2 , a 308.2 K

X_2	$10^4 k_1 / (\text{s}^{-1})$	$10^2 k_2 / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0.008	1.3	16.1
0.017	1.7	9.3
0.027	2.0	7.2
0.037	2.2	4.9
0.048	2.5	3.4
0.060	2.9	2.2
0.087	4.0	0.7

ANTECEDENTES BILIOGRAFICOS

Tabla 2.6: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes disoluciones concentradas de electrolito a 298.2 K

[Sal]/(mol.dm ⁻³)	$10^2 k_2/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$					
	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	Mg(N	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
0.5	--	--	--	8.24	10.6	7.76
1.0	4.27	5.56	7.78	10.8	13.5	9.76
1.5	3.92	--	--	14.5	16.9	11.8
2.0	3.54	5.80	9.53	18.5	23.0	16.0
2.5	3.25	--	--	26.3	31.8	20.5
3.0	--	6.00	11.9	36.2	41.2	24.9
4.0	--	6.48	15.8	--	--	--
5.0	--	6.71	20.6	--	--	--
6.0	--	6.90	28.4	--	--	--

$k_2(\text{agua pura}) = 0.35 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3.- PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

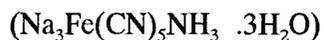
3.1.- REACTIVOS

El hidróxido, el cianuro y el hexacianoferrato(II) sódicos utilizados en este trabajo fueron de la marca Merck (P.A.). El peroxidisulfato sódico fue de la marca Carlo Erba (P.A.). Todos estos productos se utilizaron sin purificación previa.

Los demás reactivos se sintetizaron siguiendo métodos recogidos de la bibliografía.

Así:

Síntesis del aminopentacianoferrato(II) de sodio trihidrato¹⁶³

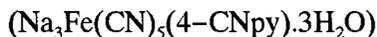


Se dejaron reaccionar en frío durante 24 horas 30 g de nitroprusiato sódico y 120 ml de amoníaco concentrado, en presencia de 10 g de acetato sódico anhidro. El sólido amarillo resultante se filtró y se disolvió en la mínima cantidad posible de agua fría. Posteriormente se volvió a precipitar con etanol frío al 95%. Se filtró, se lavó con etanol y se secó sobre P_2O_5 a presión reducida.

Purificación: Se recristalizó con disolución amoniacal concentrada, a la que se añadió etanol absoluto hasta aparición de turbidez. Se dejó enfriar a 273 K durante una hora y se secó sobre P_2O_5 . El reactivo se conservó en frasco de vidrio opaco a baja temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del Pentaciano(4-cianopiridina)ferrato(II) de sodio trihidrato¹⁶³



Se mezclaron 0.62 g del ligando 4-cianopiridina con 0.66 g del complejo aminopentacianoferrato(II) de sodio trihidrato, previamente sintetizado, en 20 ml de agua. Se dejó reaccionar la mezcla durante 30 minutos y se le añadieron, una vez transcurrido este tiempo, 200 ml de etanol frío al 95%. Se mantuvo a unos 283 K durante una hora. El sólido obtenido se filtró y posteriormente se lavó con etanol frío al 95% .

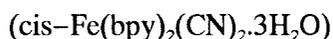
Purificación: Disuelto el sólido naranja obtenido en la mínima cantidad posible de agua, se le añadió etanol absoluto frío hasta aparición de un precipitado. Se deja a unos 283 K durante 15 minutos y se filtró. Se lavó con etanol frío al 95% y se secó sobre P_2O_5 a presión reducida.

Al precipitado obtenido, purificado y seco, se le realizó un análisis elemental. El resultado experimental fue muy similar al teórico esperado:

Calculado:	N:23.2%	C:30.6%	H:1.9%
Obtenido:	N:23.7%	C:30.9%	H:2.1%

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del cis-diciano bis(2,2'-bipiridilo) hierro(II) trihidrato¹⁶⁴



Una disolución acuosa de 400 ml de agua que contenía 4.68 g del ligando 2,2'-bipiridilo y 3.1 g de sal de Mohr se calentó hasta aproximadamente 373 K. Una vez alcanzada la temperatura deseada se le añadió a la mezcla 10 g de cianuro potásico disueltos en 10 ml de agua. Después de agitar durante unos minutos, la disolución resultante se dejó a temperatura ambiente hasta la aparición de un precipitado. Se separó el producto por filtración, se lavó con abundante cantidad de agua y se dejó secar sobre P_2O_5 a presión reducida.

Análisis elemental:

Calculado:	N:17.8%	C:55.7%	H:4.6%
Obtenido:	N:17.6%	H:55.4%	H:4.3%

Síntesis del Tetraciano(2,2'-bipiridilo)ferrato(II) de potasio trihidrato¹⁵⁷



Una disolución de 400 ml de agua que contenía 1 g de cis- $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$, previamente sintetizado, y 40 g de cianuro potásico se calentó en un baño de vapor durante 5 horas. Una vez enfriada la disolución, se filtró el sólido que no había reaccionado. Al líquido remanente se le añadió CHCl_3 . Cuando tras diversas extracciones no se observó

PARTE EXPERIMENTAL

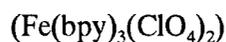
coloración en la fase orgánica, la fase acuosa remanente se concentró y el líquido se recogió por filtración.

El sólido se purificó disolviéndolo en una pequeña cantidad de agua y dejándolo secar a temperatura ambiente.

Los resultados del análisis elemental realizado fueron:

Calculado:	N:18.8%	C:37.5%	H:1.98%
Obtenido:	N:18.2%	C:36.8%	H:2.00%

Síntesis del Perclorato de tris(2,2'-bipiridilo) hierro(II)¹⁶⁵



A 2 g del ligando 2,2'-bipiridilo disueltos en 300 ml de agua caliente se le añadieron un exceso de sulfato ferroso y una disolución de perclorato sódico concentrado. El líquido rojo resultante se calentó al baño maría durante una hora y se dejó enfriar, tras lo cual aparece un precipitado rojo que se filtró, se lavó con agua y se secó sobre P_2O_5 a presión reducida.

Análisis elemental:

Calculado:	N:11.6%	C:49.7%	H:3.3%
Obtenido:	N:11.6%	C:49.7%	H:3.2%

PARTE EXPERIMENTAL

Los disolventes orgánicos utilizados en las experiencias cinéticas, así como en las experiencias calorimétricas y en las medidas de densidades, fueron de la marca Fluka con un pureza >98%. Estos disolventes se deshidrataron manteniéndolos sobre tamiz molecular activado de diámetro 0.4 nm durante varios días antes de su utilización.

En cuanto al tensioactivo utilizado, 1,2-bis(2-etilhexiloxycarbonil)etanosulfonato sódico, o AOT, fue de la marca comercial Fluka (pureza>99%) y se deshidrató manteniéndolo durante varios días en un desecador sobre P₂O₅ a presión reducida.

En todos los casos se empleó agua obtenida con un sistema Millipore Milli-Q Water System, de conductividad siempre menor que 10⁻⁸ S m⁻¹.

Método de preparación

La preparación de las disoluciones de reactivos se llevó a cabo por pesada utilizando el siguiente procedimiento:

En primer lugar se preparó una disolución de AOT en el hidrocarburo, de molalidad perfectamente conocida. De forma independiente, se preparó una disolución acuosa de cada uno de los reactivos a utilizar. Posteriormente, a una cantidad perfectamente conocida de la disolución orgánica de AOT se añadieron cantidades perfectamente conocidas de las disoluciones acuosas de cada uno de los dos reactivos, suficiente para alcanzar la relación molar deseada $W=[H_2O]/[AOT]$. Tras varios minutos de agitación por ultrasonido, se obtiene una disolución homogénea, desde un punto de vista macroscópico, y transparente.

Las concentraciones molales de AOT, que aparecen en las tablas, están referidas únicamente a la fase orgánica y no al sistema micelar global (agua+AOT+hidrocarburo). No

PARTE EXPERIMENTAL

obstante, se puede dar la composición del sistema en forma de porcentaje en peso (tabla 3.1).

En la figura 3.1 aparece representada aproximadamente la zona del diagrama de fase del sistema micelar AOT/decano/agua estudiada para las distintas fases orgánicas.

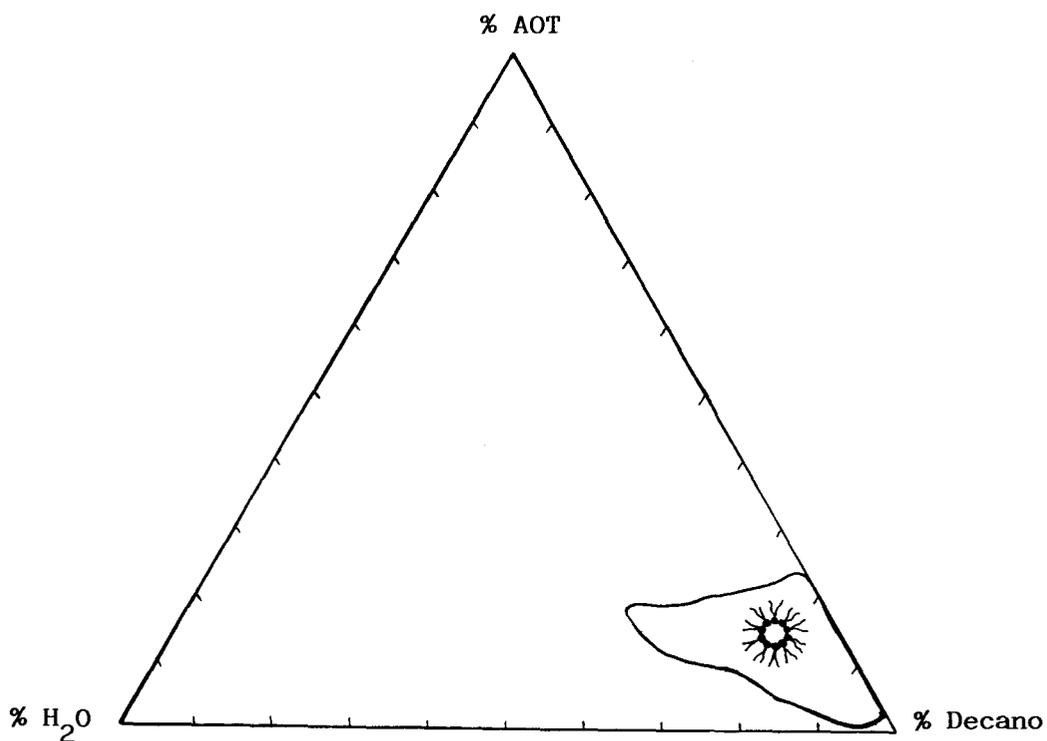


Figura 3.1

Tabla 3.1: Porcentajes en peso de la fase orgánica, el tensioactivo y el agua en las diferentes microemulsiones w/o utilizadas como medios de reacción

[AOT]/(mol.kg ⁻¹)	W=[H ₂ O]/[AOT]	%Hidrocarburo	%AOT	%Agua
0.1	10	94.12	4.18	1.70
	15	93.33	4.15	2.52
	20	92.55	4.11	3.34
	25	91.79	4.08	4.13
	30	91.03	3.98	6.45
0.2	6	90.05	8.01	1.94
	10	88.89	7.90	3.21
	12	88.33	7.86	3.81
	15	87.49	7.78	4.73
	20	86.14	7.66	6.20
	25	84.82	7.55	7.63
	30	83.55	7.43	9.02
	35	82.31	7.32	10.37
	40	81.11	7.21	11.68
45	79.94	7.10	12.96	
0.3	6	85.78	11.44	2.78
	10	84.22	11.23	4.55
	15	82.35	10.98	6.67
	20	80.55	10.74	8.71
	25	78.84	10.51	10.65
	30	77.20	10.29	12.51
	35	75.62	10.08	14.30
	40	74.11	9.88	16.01
0.4	10	80.01	14.23	5.76
	15	77.77	13.83	8.43
	20	75.65	13.45	10.90
	25	73.64	13.09	13.27
	30	71.74	12.76	15.50
	35	69.94	12.44	17.62
	40	68.22	12.13	19.65

Tabla 3.1: (continuación)

[AOT]/(mol.kg ⁻¹) %Agua	W=[H ₂ O]/[AOT]	% Hidrocarburo	%AOT	
0.5	4	79.47	17.76	2.87
	6	78.35	17.41	4.24
	10	76.20	16.94	6.86
	15	73.67	16.38	9.95
	20	71.31	15.85	12.84
	25	70.24	15.05	14.71
	30	67.01	14.89	18.10
	35	65.05	14.46	20.49
	40	63.20	14.05	22.75
	45	61.45	13.66	24.89
0.6	10	72.74	19.40	7.06
	20	67.44	19.99	14.57
	25	65.07	17.35	17.58
	30	62.86	16.77	20.37
	40	58.87	15.70	25.43
0.7	6	72.11	22.44	5.45
	25	61.49	19.13	19.38

PARTE EXPERIMENTAL

3.2.-MEDIDAS DE DENSIDAD

3.2.1.-Método experimental

Si se quiere obtener información acerca de la estructura de microemulsiones inversas es necesario emplear, frecuentemente, una serie de técnicas complicadas y costosas como son las técnicas de dispersión a ángulos pequeños de neutrones, dispersión de la luz, ..., etc. Ante la imposibilidad, por nuestra parte, del uso de estas técnicas y el gran interés que supone el conocimiento estructural de los sistemas micelares utilizados como medio de reacción (para un mejor entendimiento sobre la influencia que puedan presentar este tipo de medios sobre las medidas cinéticas que pretendíamos realizar) decidimos hacer uso de un modelo sencillo propuesto por Izquierdo y colaboradores¹⁶⁶. Estos autores calculan el radio acuoso de la micela inversa y el número de agregación del tensioactivo a partir de medidas de densidades.

Las densidades de los diferentes sistemas micelares utilizados se midieron usando un densímetro de vibración (modelo A. Paar, DMA 602), a 298.2 K. La temperatura fue controlada utilizando un equipo de baños de agua en cascada, similar al utilizado por Ashcroft y colaboradores¹⁶⁷, el cual permite estabilizar la temperatura dentro de un intervalo de ± 0.01 K durante un periodo de varios días, controlada por un termómetro digital de precisión (A. Paar DT 100-20). La señal de salida del oscilador se recogió en un frecuencímetro (modelo A. Paar DMA 60). Todo el sistema se encontraba en una habitación donde la temperatura se mantenía constante (± 0.5 K).

La densidad de la mezcla está relacionada con el periodo de oscilación, τ , según la ecuación:

PARTE EXPERIMENTAL

$$\rho = A+B\tau^2 \quad (3.1)$$

donde A y B son constantes que pueden calcularse mediante calibrado con disolventes de densidades conocidas como el agua ($\rho=997.045 \text{ kg.m}^{-3}$)¹⁶⁸ y el nonano ($\rho=713.85 \text{ kg.m}^{-3}$)¹⁶⁹.

Tanto los sistemas micelares como el agua y los disolventes orgánicos utilizados para el calibrado del densímetro fueron desgasificados antes de su utilización.

3.2.2.-Resultados

En las tablas 3.2 y 3.3 se recogen las densidades de los distintos medios AOT/hidrocarburo/agua medidas a 298.2 K.

Tabla 3.2: Densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de distintos sistemas AOT/decano/agua a 298.2K

	[AOT]/($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
<u>W</u>						
0	0.7403	0.7485	0.7562	0.7662	0.7750	0.7824
6	0.7390	0.7487	0.7603	0.7684	0.7759	0.7834
10	0.7412	0.7510	0.7633	0.7770	0.7759	0.7944
14	0.7429	0.7528	0.7670	0.7809	0.7928	0.8053
15	0.7430	0.7540	0.7675	0.7810	0.7939	0.8071
20	0.7445	0.7577	0.7713	0.7858	0.7984	0.8119
25	0.7465	0.7602	0.7750	0.7895	0.8034	0.8177
30	0.7493	0.7620	0.7784	0.7955	0.8084	0.8227
35	0.7510	0.7638	0.7806	0.7959	0.8141	0.8262

Tabla 3.3: Densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de distintos sistemas AOT/fase orgánica/agua

Fase Orgánica	[AOT]/ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$			
		0	10	20	30
Heptano	0.1	--	--	0.7020	--
	0.2	0.7025	0.7094	0.7167	0.7225
	0.3	--	--	0.7320	--
	0.4	0.7237	0.7362	0.7470	0.7573
	0.5	--	--	0.7618	--
	0.6	--	--	0.7767	--
Octano	0.2	0.7216	0.7279	0.7343	0.7403
	0.4	0.7412	0.7534	0.7639	0.7730
Nonano	0.2	0.7360	0.7429	0.7447	0.7545
	0.4	0.7556	0.7674	0.7775	0.7863
Undecano	0.2	0.7584	0.7648	0.7705	0.7760
	0.4	0.7776	0.7886	0.7982	0.8065
Dodecano	0.1	--	0.7600	0.7648	--
	0.2	0.7584	0.7648	0.7705	0.7760
	0.3	--	0.7840	0.7920	--
	0.4	0.7776	0.7886	0.7982	0.8065
	0.5	--	0.8080	0.8187	--
	0.6	--	0.8201	0.8320	--
Isooctano	0.2	0.7105	0.7176	0.7241	0.7302
	0.3	--	0.7308	--	--
	0.4	0.7314	0.7438	0.7546	0.7642
	0.5	--	0.7572	--	--

PARTE EXPERIMENTAL

3.3.-MEDIDAS CINÉTICAS

3.3.1.-Método experimental

Para el seguimiento de la cinética de las diferentes reacciones estudiadas se empleó un método espectrofotométrico. El espectrofotómetro utilizado fue de la marca Hitachi, modelo 150-20. El compartimiento donde se sitúa la cubeta se encuentra termostatzado mediante un sistema de circulación de agua, acoplado a un termostato Julabo U3, el cual permite fijar la temperatura a $298 \pm 0.1 \text{K}$.

La oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se estudió midiendo la absorbancia a 420 nm, longitud de onda que corresponde al máximo de absorción de los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, que aparecen durante el transcurso de la reacción. En el resto de reacciones se llevó a cabo el seguimiento de la disminución de absorbancia a las longitudes de onda de los máximos de absorción que presentan en el visible los complejos de hierro implicados en cada proceso ($\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$, $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$).

Antes de iniciar las medidas cinéticas, se realizó un estudio de los espectros de absorción en la zona visible-UV de los complejos de hierro, cuyas bandas de absorción iban a servir para el seguimiento de las reacciones, en diversos sistemas micelares y en el seno de las disoluciones acuosas correspondientes. No se observó variación alguna ni en la forma de los espectros ni en el valor de la longitud de onda de máxima absorción en el caso de iones $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$ y en la molécula $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$. La especie $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$ fue la única que mostraba leves variaciones en la longitud de onda de máxima absorción para los distintos medios (tabla 3.4). Las longitudes de onda a las que se midieron

Tabla 3.4: Valores de λ_{max} en diversos sistemas AOT/fase orgánica/agua

$\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$			
$W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	$[\text{AOT}]/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	Fase Orgánica	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
6	0.5	Decano	479.0
10	0.5	Decano	479.6
20	0.5	Decano	480.2
27	0.5	Decano	480.8
30	0.5	Decano	480.6
45	0.5	Decano	480.9
20	0.3	Decano	479.7
30	0.3	Decano	480.0
45	0.2	Decano	480.6
30	0.3	Dodecano	480.0
30	0.3	Isooctano	480.1

$\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O}) = 482.2 \text{ nm}$

PARTE EXPERIMENTAL

las cinéticas de estas reacciones aparecen recogidas en la tabla 3.5.

Una vez preparadas las disoluciones micelares con los reactivos, se mantuvieron durante aproximadamente 30 minutos en un baño a una temperatura constante de 298 ± 0.1 K. Transcurrido este tiempo, se mezclaron los reactivos en la proporción 1:1 y se comenzó el seguimiento de la reacción.

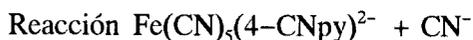
En el estudio de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, para evitar la oxidación del hexacianoferrato(II), las disoluciones de los reactivos fueron desoxigenadas burbujeándoles N_2 durante 30 minutos. Se comprobó que el hexacianoferrato(II) se mantiene estable en los sistemas micelares inversos, sin detectarse la aparición de ferricianuro durante horas, a pesar de no desoxigenar las disoluciones con N_2 .

Tabla 3.5: Longitudes de onda a las cuales se han seguido las reacciones estudiadas

ESPECIE	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$	477
$\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$	480
$\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$	530
$\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$	522

PARTE EXPERIMENTAL

Las concentraciones de reactivos utilizadas dependieron de la composición de la microemulsión y vinieron determinadas por una serie de requisitos: i) conseguir un sistema micelar w/o estable; ii) tener uno de los reactivos en exceso suficiente para trabajar en condiciones de pseudoprimer orden; iii) y alcanzar valores adecuados de absorbancia para minimizar el error en las medidas cinéticas. Todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones de pseudoprimer orden, siendo el reactivo utilizado en exceso en la mayoría de los procesos rédox estudiados el $S_2O_8^{2-}$, si bien en la reacción $Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-}$ es el hexacianoferrato(II) el que se encontraba en exceso y en el proceso de sustitución de ligandos el cianuro. Algunos ejemplos de concentraciones acuosas finales de reactivos utilizadas para cada tipo de reacción son:



W=20; [AOT]=0.1 mol.kg⁻¹ AOT/decano/agua

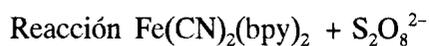
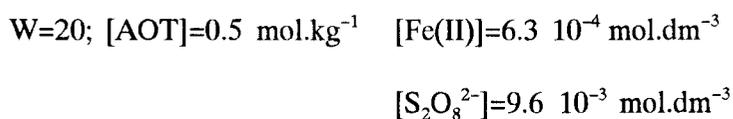
[Fe(II)]=1.24 10⁻³ mol.dm⁻³ [4-CNpy]**=2.48 10⁻² mol.dm⁻³

[CN⁻]=0.0025 a 0.15 mol.dm⁻³ [NaOH][†]=1.10⁻³ mol.dm⁻³

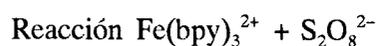
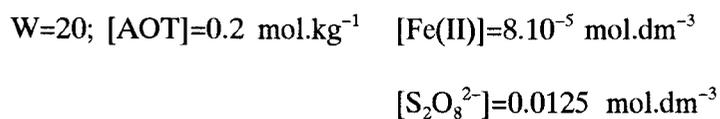
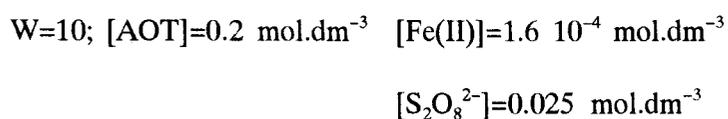
* A la disolución de CN⁻ se le añadió NaOH para evitar la formación de HCN.

** Con el fin de eliminar la posible hidrólisis del complejo de hierro en las microemulsiones, se le añadió una cierta cantidad de ligando 4-CNpy a la disolución acuosa de dicho reactivo.

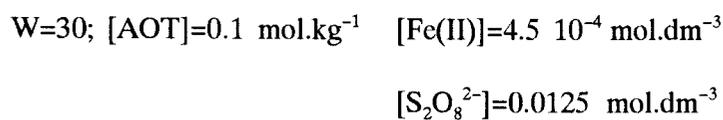
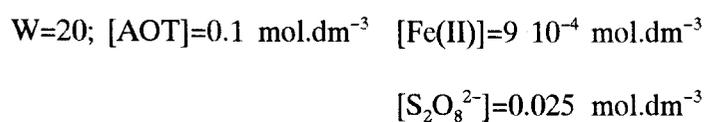
PARTE EXPERIMENTAL



Sistema AOT/decano/agua

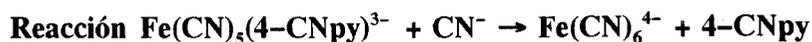


Sistema AOT/decano/agua

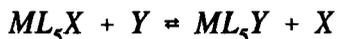


PARTE EXPERIMENTAL

3.3.2.- Mecanismos de reacción

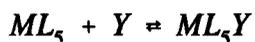
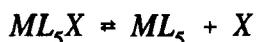


Una reacción de sustitución de ligando para un complejo octaédrico puede formularse de la siguiente forma:



Desde un punto de vista mecanicista, un proceso de este tipo puede seguir dos mecanismos de reacción diferentes que, según la terminología de Huges e Ingold, corresponden a sustituciones nucleófilas de primer, S_N1 , y de segundo orden, S_N2 ; mientras que según la terminología de Lagford y Gray, corresponden a un mecanismo *Disociativo*, D, o *Asociativo*, A, respectivamente.

El mecanismo S_N1 o D puede esquematizarse como sigue:

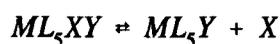
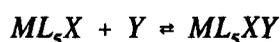


El proceso transcurre a través de un intermediato de número de coordinación 5, el cual

PARTE EXPERIMENTAL

pierde la memoria de X antes de que se forme el enlace M-Y. Este tipo de proceso tiene lugar cuando el intermediato tiene una vida media larga en relación con el tiempo característico de intercambio de Y entre la segunda esfera de coordinación del ion y el resto de la disolución; o bien, cuando X no puede permanecer mucho tiempo en la segunda esfera de coordinación y pasa rápidamente a la disolución¹⁷⁰.

En un mecanismo S_N2 o A tiene lugar la formación de un intermediato de número de coordinación siete:



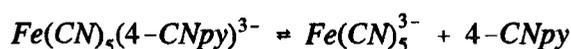
La vida media de este intermediato es larga en comparación con el tiempo de intercambio del ligando entrante Y, entre la segunda esfera de coordinación del ion y el resto de la disolución¹⁷⁰.

En muchos casos, los procesos de sustitución transcurren según un mecanismo de reacción intermedio, es decir, según un camino de reacción concertada o de intercambio I. El enlace M-Y empieza a formarse antes de que se pierda la memoria de X, esto es, antes de la relajación de la segunda esfera de coordinación. Si este enlace se forma tras la ruptura del enlace M-X, pero con X aún presente en la segunda esfera de coordinación, el mecanismo

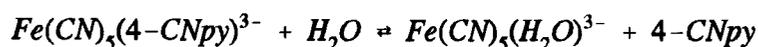
PARTE EXPERIMENTAL

se denomina de *Intercambio Disociativo*, I_D . Por el contrario, si la formación del enlace M-Y se produce de forma sincronizada con la ruptura del M-X, el mecanismo se denomina de *Intercambio Asociativo*, I_A .

A partir de los diferentes antecedentes encontrados en la bibliografía, los mecanismos que pueden explicar los resultados experimentales obtenidos para reacciones del tipo $Fe(CN)_5L^{n-} + L' \rightarrow Fe(CN)_5L'^{m-} + L$, son el Disociativo, $D^{153,171-173}$, y el de Intercambio Disociativo, $I_D^{134,174}$. Si el mecanismo a través del cual transcurre el proceso fuese del tipo D, éste podría esquematizarse en la forma:



Mientras que para un mecanismo I_D podría escribirse:



Aplicando la hipótesis del estado estacionario tendremos:

PARTE EXPERIMENTAL

$$k_{obs}^D = \frac{k_1 k_2 [CN^-]}{k_{-1}[4-CNpy] + k_2[CN^-]} \quad (3.2)$$

$$k_{obs}^{I_D} = \frac{k_1 k_2 [CN^-][H_2O]}{k_{-1}[4-CNpy] + k_2[CN^-]} \quad (3.3)$$

Cuando el ligando entrante está presente en el medio a una concentración en exceso suficiente, las expresiones anteriores se simplifican de la siguiente forma:

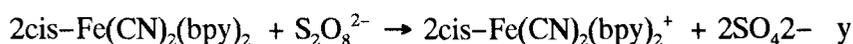
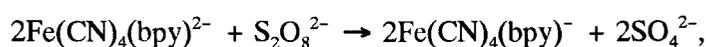
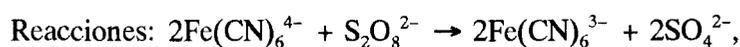
$$k_{obs}^D = k_1 \quad (3.4)$$

$$k_{obs}^{I_D} = k_1[H_2O] \quad (3.5)$$

Teniendo en cuenta que la concentración de agua permanece constante en el transcurso de la reacción, en ambos casos se espera que la constante de velocidad observada para el proceso sea independiente de la concentración de ligando entrante, cuando la concentración de éste sea suficientemente grande, es decir, se espera una constante de velocidad de primer orden para el proceso. Ello implica que, a partir únicamente de medidas cinéticas, no sea posible distinguir entre ambos mecanismos, aunque diferentes estudios apuntan hacia un mecanismo de tipo D. Así, recientemente, en nuestro Departamento se han realizado diversos estudios sobre efectos del medio en reacciones del tipo $Fe(CN)_5L^{n-} + CN^-$. Así, Moyá y colaboradores¹⁴⁶ estudiaron los efectos del disolvente sobre diversas reacciones de sustitución de ligando con diferentes complejos pentacianoferrato(II), entre los que se

PARTE EXPERIMENTAL

encuentra el $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$, en mezclas agua-codisolvente orgánico. Barrio y colaboradores¹⁵³ han realizado el estudio del efecto salino sobre este tipo de reacciones, donde se observa un efecto salino negativo. Los resultados cinéticos obtenidos, así como la magnitud de los volúmenes de activación, están de acuerdo con un mecanismo de tipo D. Además, los estudios llevados a cabo por otros autores sobre este tipo de procesos en los que se ha investigado la dependencia de la constante de velocidad de sustitución en función de la naturaleza del ligando entrante apuntan preferentemente hacia un mecanismo de tipo disociativo^{134,174}.

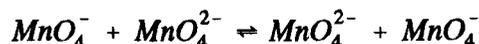


La transferencia de un electrón entre dos especies en disolución (cinética homogénea) o entre una especie disuelta y un electrodo (cinética electrodo) es un proceso sencillo, aunque muy importante. De hecho, constituye el elemento central de las reacciones redox homogéneas, de los procesos electroquímicos y es, además, el paso crucial de la fotosíntesis una vez que se ha absorbido luz en las membranas bacterianas o en los cloroplastos de las plantas¹⁷⁵.

La primera evidencia experimental de un proceso de transferencia electrónica en cinética

PARTE EXPERIMENTAL

homogénea fue obtenida por Horning, Zimmerman y Libby en 1950¹⁷⁶. Basándose en estudios con permanganato radiactivo, establecieron que el intercambio electrónico entre éste y el permanganato no radiactivo ocurría sin intercambio de átomos de oxígeno entre ambos, lo cual probaba el paso directo del electrón de un ion a otro:

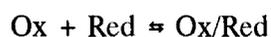


Se han establecido dos mecanismos diferentes para este tipo de reacciones :

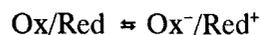
Mecanismo de esfera externa

La transferencia ocurre sin que se alteren las capas o esferas de coordinación de ambos reactivos. El mecanismo puede entenderse de acuerdo con el siguiente esquema:

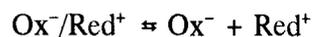
–Formación del complejo precursor:



–Activación química del complejo precursor, transferencia del electrón y formación del complejo sucesor:



–Formación de los productos por relajación del complejo sucesor:



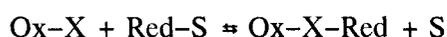
En este mecanismo, la formación del complejo precursor ocurre por difusión de ambos reactivos.

PARTE EXPERIMENTAL

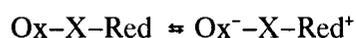
Mecanismo de esfera interna

En este mecanismo las esferas de coordinación de los reactivos se ven alteradas. El oxidante y el reductor comparten un ligando, llamado ligando puente, a través del cual ocurre la transferencia electrónica. El mecanismo es el siguiente:

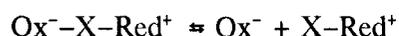
-Formación del complejo precursor:



-Activación del complejo precursor, transferencia electrónica y formación del complejo sucesor:



-Disociación del complejo binuclear sucesor para dar productos:



En el mecanismo de esfera interna el complejo binuclear se forma gracias a la existencia de un ligando que actúa como puente, uniendo covalentemente los centros metálicos oxidante y reductor.

Ambos tipos de mecanismos han sido observados en la práctica y no son excluyentes. Un sistema puede reaccionar siguiendo un mecanismo de esfera interna y de esfera externa. En este caso, la constante de velocidad observada experimentalmente es la suma de las constantes de velocidad de cada mecanismo. La participación de uno u otro tipo dependerá de lo favorable que éstos sean en cada caso.

Todas las reacciones de transferencia electrónica estudiadas en este trabajo transcurren siguiendo un mecanismo de esfera externa^{133,158}.

PARTE EXPERIMENTAL

3.3.3.-Resultados

Todas las experiencias cinéticas realizadas se repitieron al menos 3 veces. La desviación estándar del valor de las constantes de velocidad experimentales ha sido siempre menor de un 5% del valor medio.

En todos los procesos estudiados se encontró una relación lineal para la representación del $\ln(A_t - A_\infty)$ o $\ln(A_\infty - A_t)$, según el proceso, frente al tiempo, donde A_t es la absorbancia a un tiempo t y A_∞ la absorbancia de la disolución cuando la reacción ha finalizado. De dichas pendientes se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudoprimer orden, k_{obs} , para cada uno de los sistemas estudiados (Figuras 3.2-3.6).

En la reacción de sustitución de ligando entre los iones $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$ y CN^- se llevó a cabo el estudio de la influencia de la concentración de ligando entrante en diferentes microemulsiones w/o, para cada valor de $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$, variando la concentración de CN^- y manteniendo constante la del complejo de hierro. En todos los casos se ha encontrado que la constante de velocidad observada no depende de la concentración de ligando entrante a partir de una concentración determinada de éste (figuras 3.7-3.15). Esto indica que el mecanismo de la reacción en medios microemulsivos es el mismo que el encontrado en disolución acuosa convencional, de forma que para concentraciones de cianuro suficientemente elevadas el proceso de sustitución es de verdadero primer orden.

En las figuras 3.16 a 3.19 aparecen las representaciones gráficas de $\ln k_{obs}$ frente al logaritmo neperiano de la concentración acuosa y total de peroxidisulfato (ver discusión de resultados) y $\ln k_{obs}$ frente al logaritmo neperiano de la concentración acuosa de ferrocianuro, para los diferentes procesos de transferencia electrónica estudiados. Puede verse que en todos los casos se obtienen buenas líneas rectas, con una pendiente muy cercana a la unidad. Esto

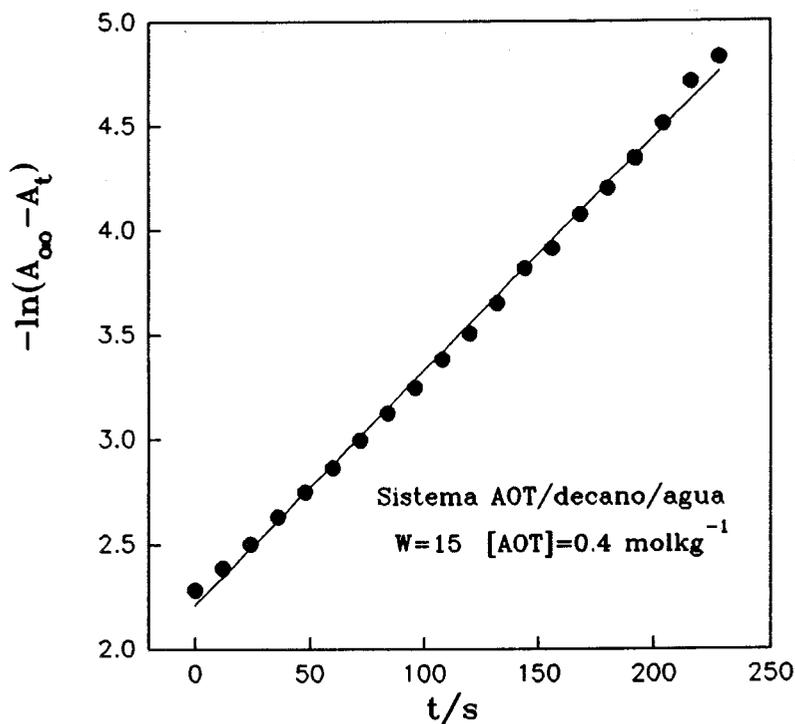


Figura 3.2: Representación gráfica del logaritmo de la absorbancia de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al tiempo

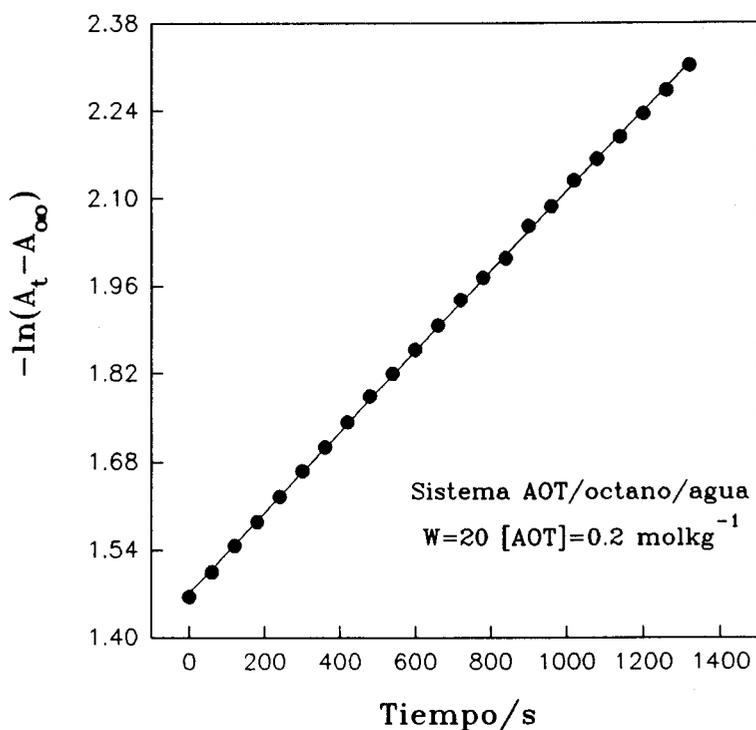


Figura 3.3: Representación gráfica del logaritmo de la absorbancia de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente al tiempo

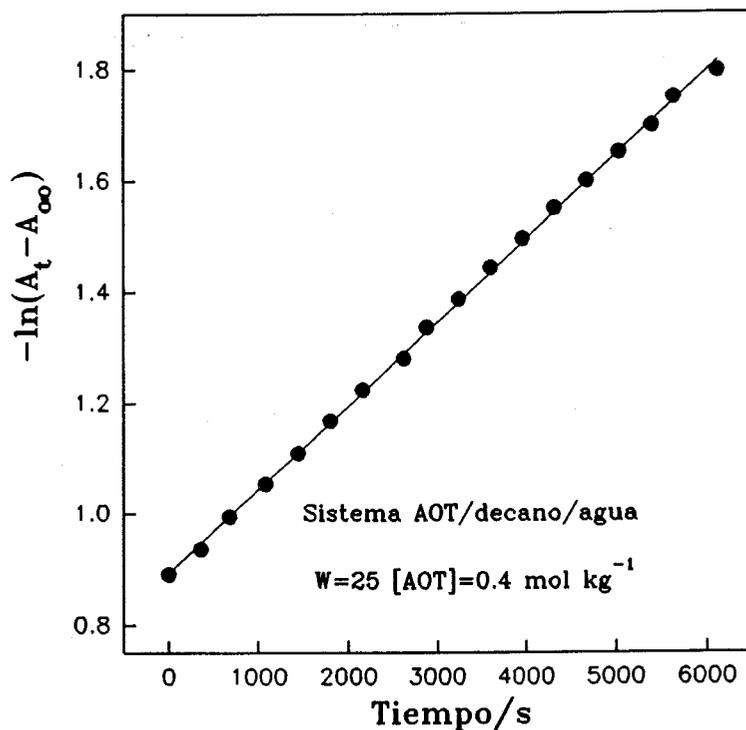


Figura 3.4: Representación gráfica del logaritmo de la absorción de la reacción $\text{Fe(CN)}_4(\text{bpy})_2^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al tiempo

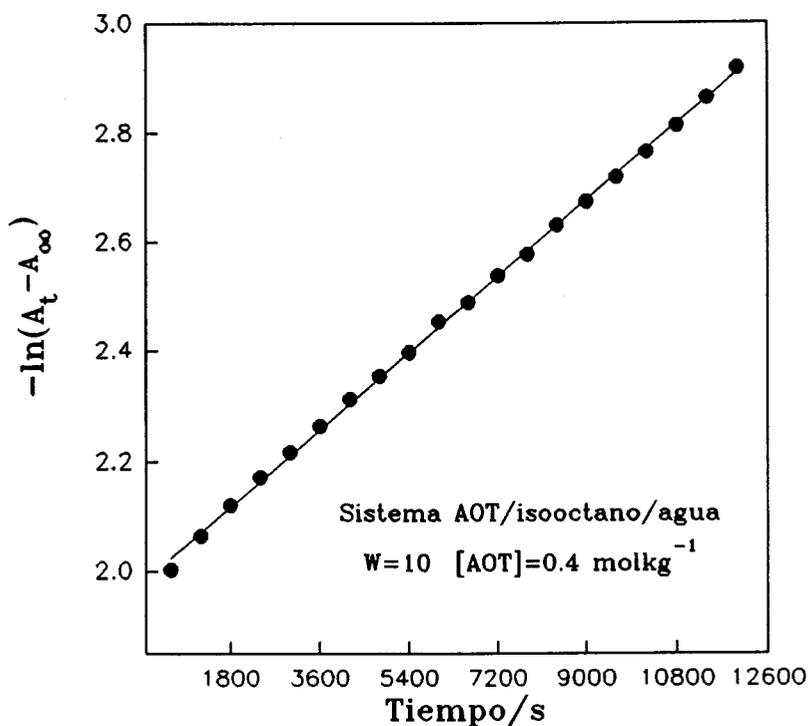


Figura 3.5: Representación gráfica del logaritmo de la absorción de la reacción $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al tiempo

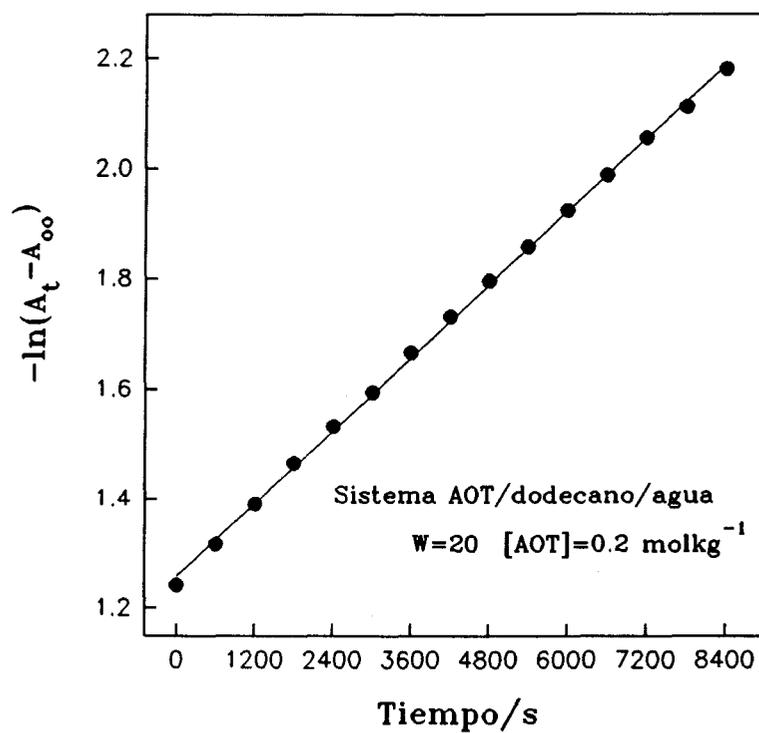


Figura 3.6: Representación gráfica del logaritmo de la absorbancia de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al tiempo

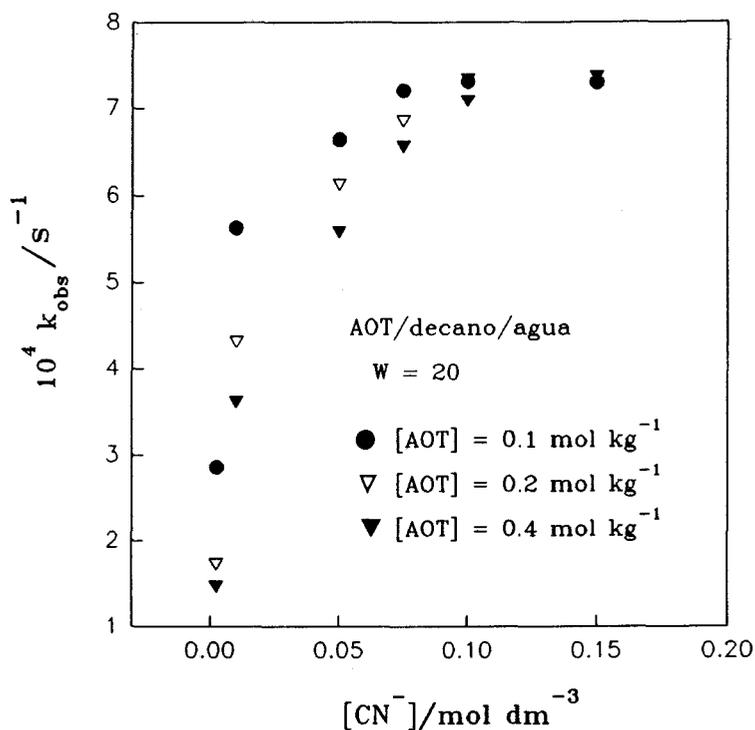


Figura 3.7: Representación gráfica de la constante de velocidad k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro a 298.2K

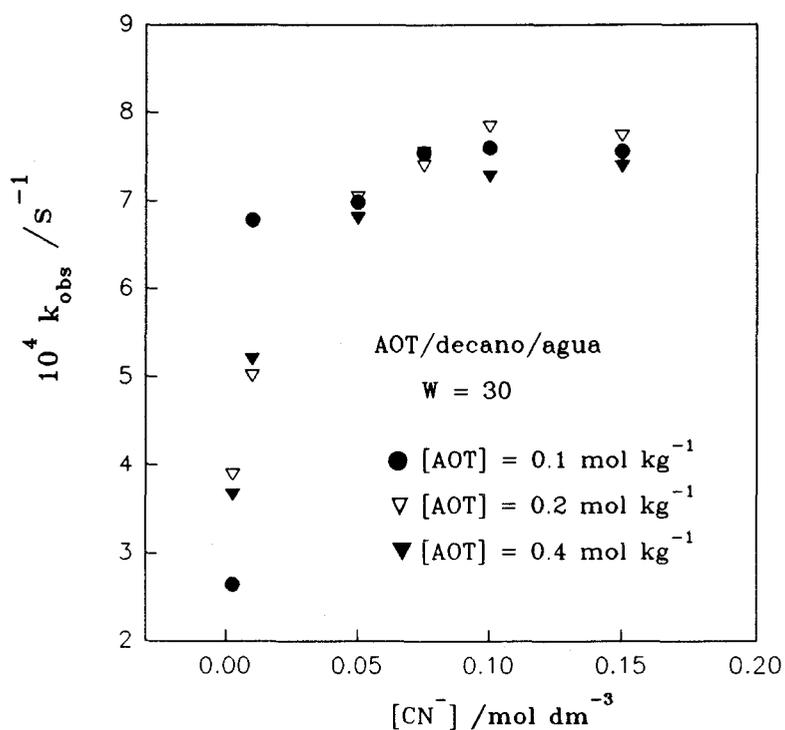


Figura 3.8: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro a 298.2K

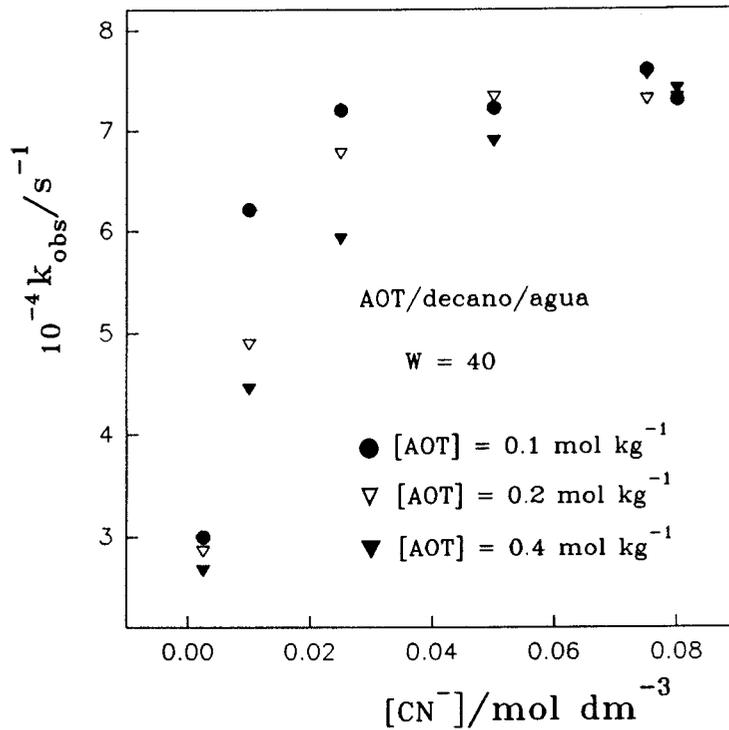


Figura 3.9: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro a 298.2 K

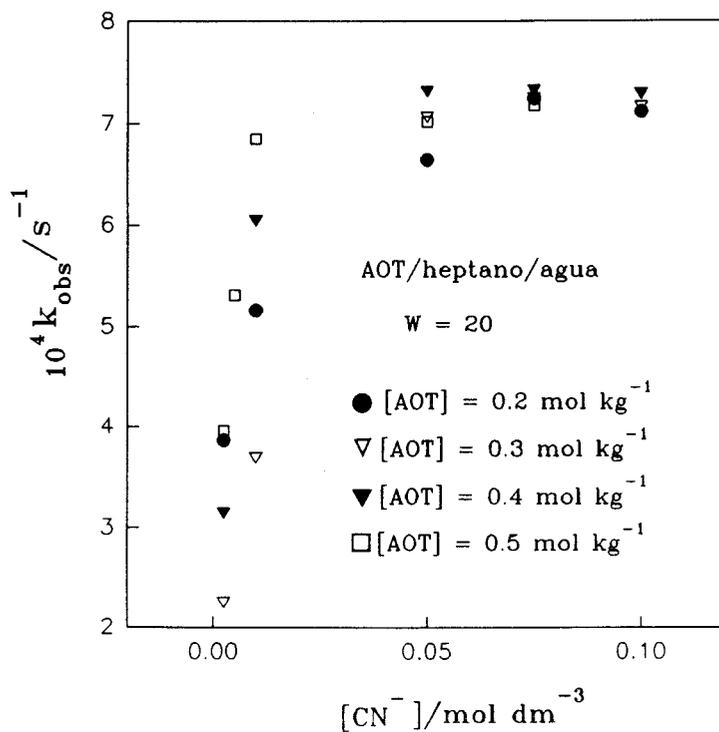


Figura 3.10: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro a 298.2K

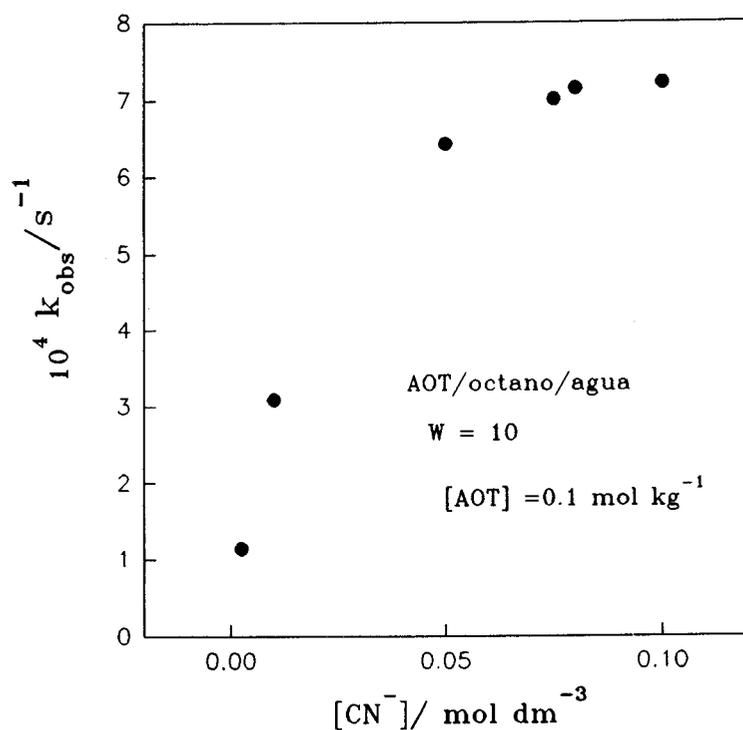


Figura 3.11: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro

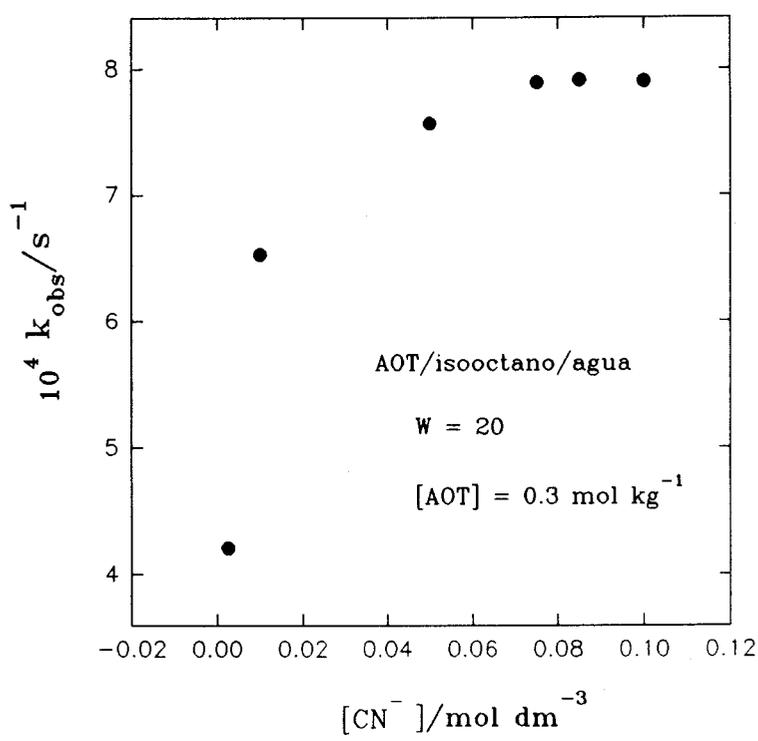


Figura 3.12: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro

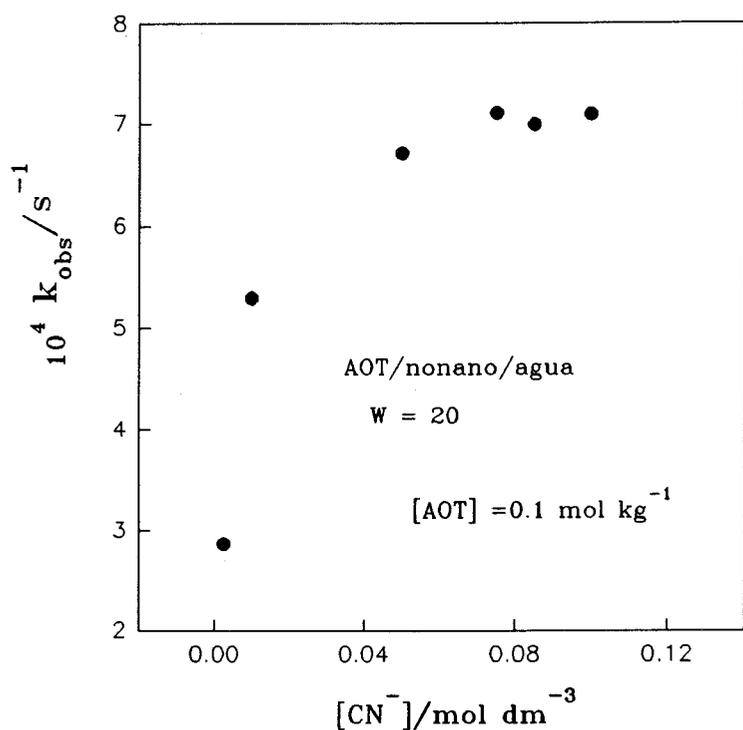


Figura 3.13: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro

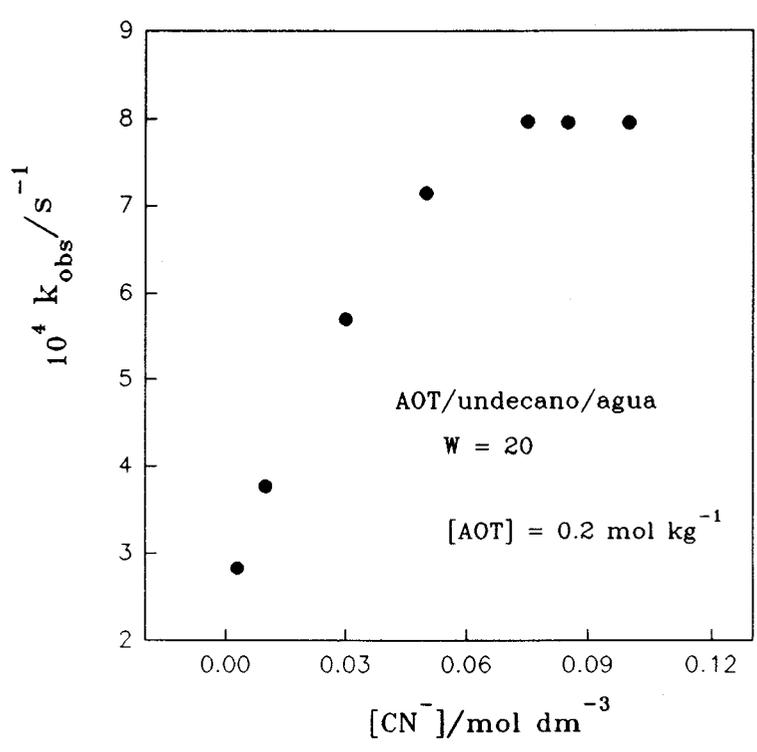


Figura 3.14: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro

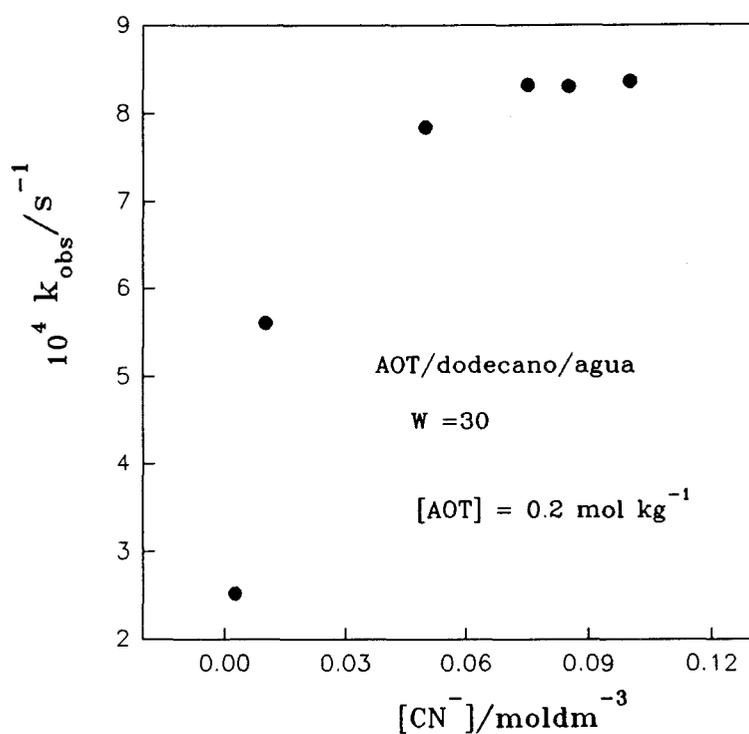


Figura 3.15: Representación gráfica de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ frente a la concentración acuosa de cianuro

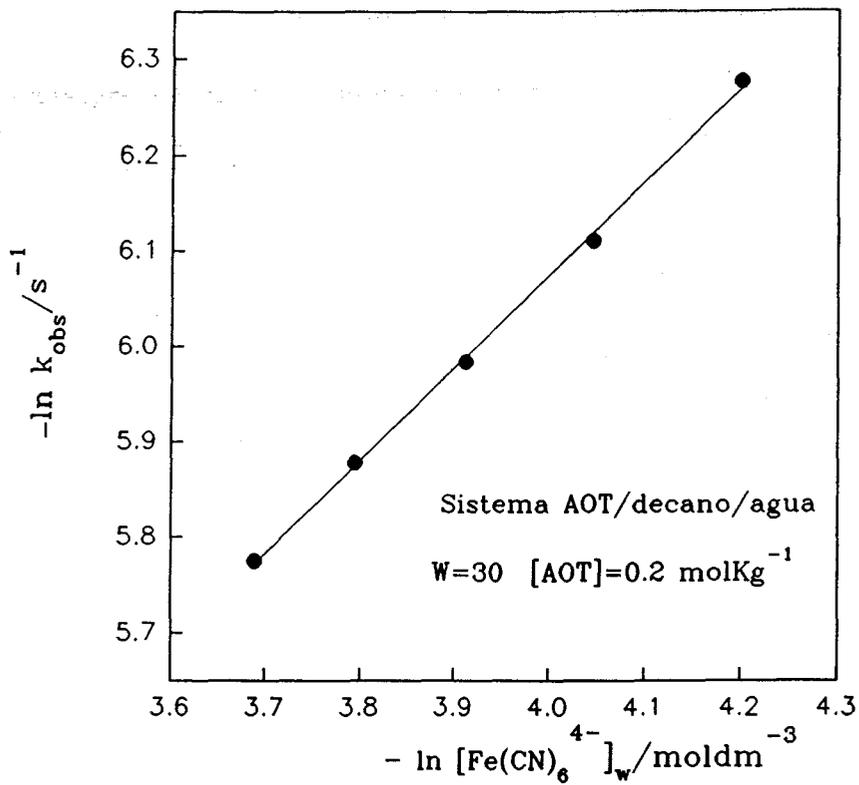


Figura 3.16: Representación gráfica del logaritmo de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al logaritmo de la concentración de ferrocianuro

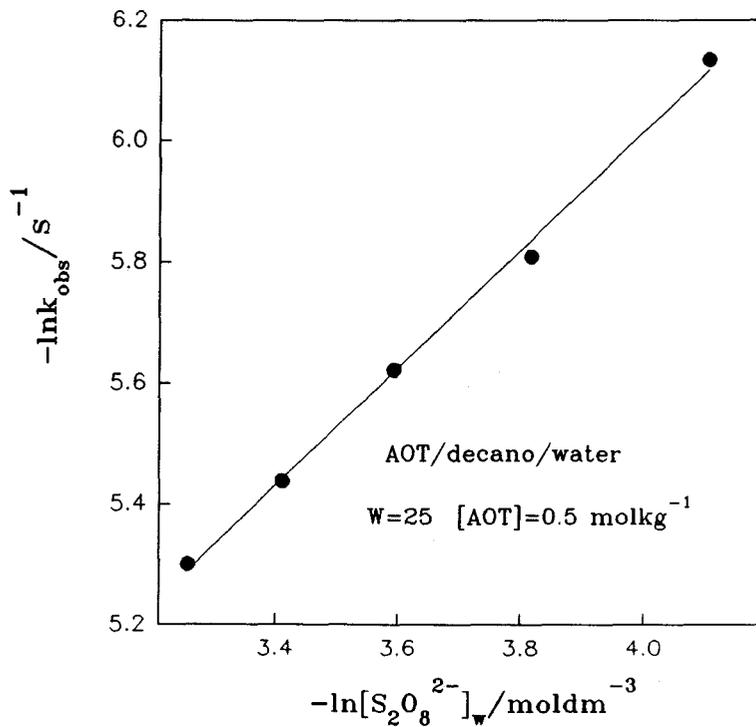


Figura 3.17: Representación gráfico del logaritmo de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})_2^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al logaritmo de la concentración de peroxidisulfato

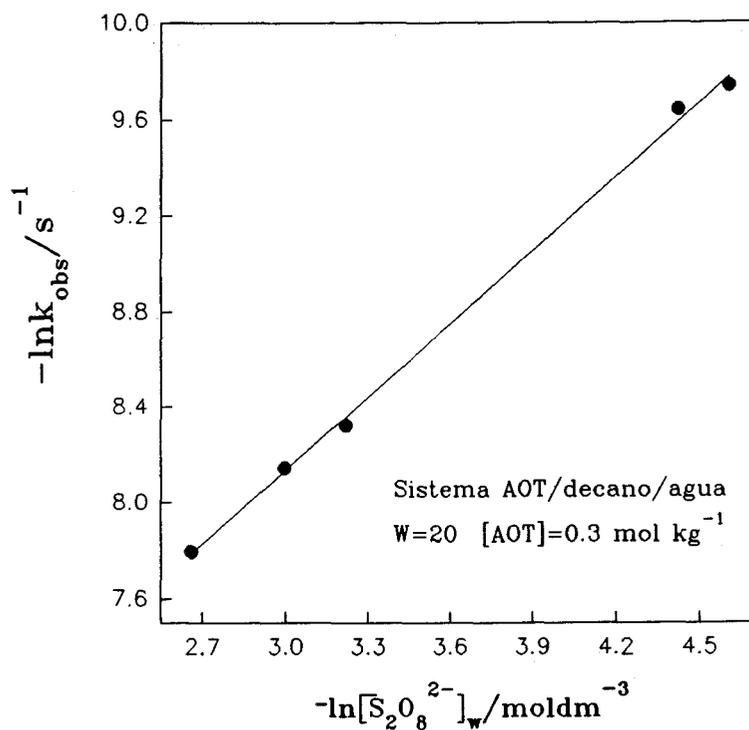


Figura 3.18: Representación gráfica del logaritmo de la constante k_{obs} de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al logaritmo de la concentración acuosa de peroxidisulfato

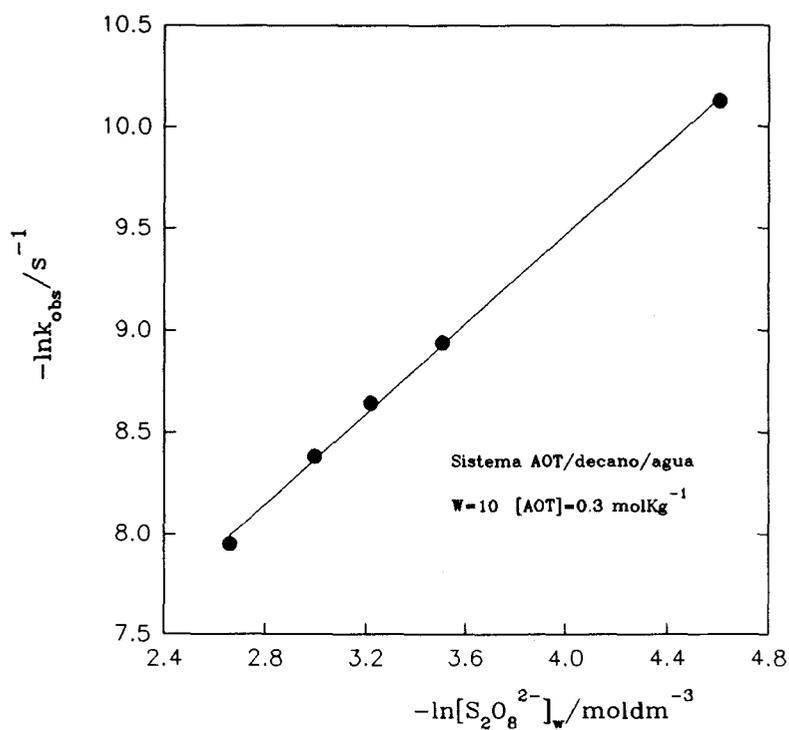


Figura 3.19: Representación gráfica del logaritmo de la constante k_{obs} de la reacción $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al logaritmo de la concentración de peroxidisulfato

PARTE EXPERIMENTAL

quiere decir que todos los procesos presentan una ley de velocidad de segundo orden, orden uno con respecto a cada uno de los reactivos, al igual que lo encontrado en el seno de una disolución acuosa¹⁷⁶. Para todos los sistemas micelares estudiados se ha encontrado el mismo resultado. En las tablas 3.6–3.14 se recogen los valores de las constantes de velocidad obtenidas para los diferentes procesos estudiados. En ellas, k_{ap} representa el valor de la constante de velocidad de segundo orden obtenida al dividir la constante de pseudoprimer orden, k_{obs} , por la concentración acuosa del reactivo en exceso.

3.4. MEDIDAS CALORIMETRICAS

3.4.1. – Método experimental

Las entalpías de dilución y mezcla se midieron con un microcalorímetro de flujo termométrico (TAM 2277) a 298.15 ± 0.01 K. Los detalles de este microcalorímetro comercial han sido descritos por Suurkuus y Wadsön¹⁷⁷. Todo el sistema se encontraba en una habitación a la temperatura de 298.0 ± 0.5 K. Se conectaron al microcalorímetro una bomba peristáltica con dos canales (Gibson, Minipuls 3) o un solo canal de esta bomba junto con otra de tipo HPLC (Shimadzu LC-9A), según la experiencia a realizar. La velocidad del flujo fue controlada por pesada de los líquidos reactivos en cada experiencia una vez transcurrida ésta.

La entalpía experimental se obtuvo a partir de la expresión:

Tabla 3.6: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/decano/agua a 298.2K

[AOT]/(mol.kg ⁻¹)	W=[H ₂ O]/[AOT]	k _{ap} /(dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0.1	10	0.25
	25	0.088
	40	0.052
0.2	6	0.39
	10	0.24
	12	0.17
	15	0.14
	20	0.10
	25	0.087
	30	0.061
	35	0.054
0.3	10	0.23
	20	0.10
	35	0.054
0.4	10	0.25
	15	0.15
	30	0.062

Tabla 3.7: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2K

Fase Orgánica	[AOT]/ (mol.kg ⁻¹)	W=[H ₂ O]/[AOT]	$k_{ap}/(\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$
Heptano	0.1	15	0.14
	0.2	20	0.10
	0.3	6	0.40
	0.4	10	0.23
Octano	0.1	20	0.11
	0.2	25	0.087
	0.3	15	0.15
	0.4	10	0.25
Nonano	0.1	25	0.088
	0.2	15	0.15
	0.3	6	0.40
	0.4	10	0.25
Undecano	0.1	20	0.11
	0.2	30	0.063
	0.3	15	0.15
	0.4	10	0.25
Dodecano	0.1	15	0.14
	0.2	35	0.054
	0.3	25	0.088
	0.4	10	0.25
Isooctano	0.1	15	0.14
	0.2	40	0.052
	0.3	6	0.40
	0.4	10	0.23

Tabla 3.8: Constantes de velocidad límite, k_L ($10^{-4}s^{-1}$) de la reacción $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$ en sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2K

Fase orgánica	[AOT] (mol.kg ⁻¹)	W			
		10	20	30	40
Heptano	0.2	--	7.6	--	--
	0.3	--	7.5	--	--
	0.4	--	7.5	--	--
	0.5	--	7.4	--	--
Octano	0.1	6.7	7.8	--	--
	0.2	6.5	7.9	--	--
	0.3	6.8	7.8	--	--
	0.4	6.7	7.6	--	--
	0.5	6.6	7.6	--	--
Nonano	0.1	6.7	8.0	7.9	--
	0.2	--	8.0	8.0	--
	0.3	6.6	8.0	7.9	--
	0.4	--	8.0	7.9	--
Decano	0.1	6.6	7.5	7.7	7.6
	0.2	6.7	7.5	7.7	7.6
	0.3	6.7	7.4	7.7	7.6
Undecano	0.1	--	--	--	7.8
	0.2	--	7.9	7.9	7.8
	0.4	--	--	--	7.9
	0.5	--	--	--	7.8
Dodecano	0.1	--	7.7	7.9	--
	0.2	--	--	8.0	--
	0.3	--	7.8	--	--
	0.4	--	7.7	--	--
Isooctano	0.2	--	8.0	--	--
	0.3	--	8.0	--	--
	0.4	--	7.9	--	--

Tabla 3.9: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/decano/agua a 298.2 K

[AOT]/(mol.kg ⁻¹)	W=[H ₂ O]/[AOT]	k _{ap} /(dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0.2	25	0.30
	35	0.29
	45	0.26
0.3	25	0.29
	30	0.28
	40	0.26
0.4	25	0.28
	30	0.29
	35	0.28
0.5	4	0.70
	6	0.56
	10	0.42
	15	0.32
	20	0.30
	25	0.29
	30	0.28
	35	0.27
	40	0.28
	45	0.27
0.6	10	0.45
	20	0.29
	25	0.27
0.7	6	0.60
	15	0.34
	25	0.26

Tabla 3.10: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2 K

Fase orgánica	[AOT]/ (mol.kg ⁻¹)	W=[H ₂ O]/[AOT]	$k_{ap}/(\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$
Heptano	0.4	15	0.26
	0.5	25	0.26
	0.6	20	0.29
Octano	0.5	25	0.28
	0.6	20	0.26
	0.7	10	0.40
Nonano	0.3	30	0.27
	0.5	25	0.26
	0.6	20	0.30
Undecano	0.2	40	0.26
	0.5	25	0.28
	0.6	20	0.30
Dodecano	0.5	25	0.23
	0.6	10	0.45
	0.6	20	0.30
Isooctano	0.5	20	0.28
	0.5	25	0.24

Tabla 3.11: Constantes de velocidad de la reacción $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/decano/agua a 298.2 K

$W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	$[\text{AOT}]/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$10^3 k_{\text{ap}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
10	0.2	4.36
	0.3	4.40
	0.4	4.20
	0.5	4.32
	0.6	4.15
20	0.2	3.90
	0.3	4.20
	0.4	4.18
	0.5	4.18
	0.6	4.01
30	0.2	3.83
	0.3	3.60
	0.4	3.80
	0.5	3.68

Tabla 3.12: Constantes de velocidad de la reacción $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2 K

Fase orgánica	W	$[\text{AOT}]/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$10^3 k_{\text{ap}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Isooctano	10	0.2	4.50
		0.3	4.20
		0.4	4.57
		0.5	4.38
		0.6	4.30
Dodecano	10	0.2	4.30
		0.3	4.37
		0.4	4.20
		0.5	4.20
		0.6	4.31

Tabla 3.13: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/decano/agua a 298.2 K

$W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	$[\text{AOT}]/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$10^3 k_{\text{ap}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
20	0.1	6.0
	0.2	5.6
	0.3	5.8
	0.4	5.5
	0.5	5.6
	0.6	6.0
30	0.1	4.9
	0.2	4.7
	0.3	4.5
	0.4	4.9
	0.5	4.6
	0.6	4.6
40	0.1	4.0
	0.2	3.8
	0.3	4.1
	0.4	3.7
	0.5	3.7
	0.6	3.8

Tabla 3.14: Constantes de velocidad de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2 K

Fase orgánica	W	$[\text{AOT}]/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$10^3 k_{\text{ap}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Heptano	20	0.1	6.1
		0.2	6.0
		0.3	5.8
		0.4	6.0
		0.5	5.8
		0.6	6.1
Dodecano	20	0.1	6.2
		0.2	6.2
		0.3	5.9
		0.4	5.9
		0.5	5.8
		0.6	6.0

PARTE EXPERIMENTAL

$$\Delta H_{\text{exp}} = (\omega - \omega_o) \frac{f}{m_f F} \quad (3.6)$$

donde ω y ω_o son los efectos térmicos expresados como potencias en vatios correspondientes a la experiencia y a la línea de base producida por dos líquidos idénticos, respectivamente. f es el factor de corrección de calor perdido, m_f la concentración final en mol.kg^{-1} y F la velocidad de flujo del disolvente, expresado en kg.s^{-1} , a la salida del microcalorímetro.

La técnica experimental llevada a cabo consistió en lo siguiente:

A través de ambos canales de la bomba se hizo pasar una misma disolución micelar inversa formada por agua, la fase orgánica (decano) y el tensioactivo (AOT). Este proceso se llevó a cabo para distintas concentraciones de AOT manteniendo fijo el valor de la relación molar W y, al contrario, para una concentración determinada de tensioactivo variando W . Los efectos térmicos observados para cada una de las experiencias se utilizaron como línea de base del sistema a estudiar (esquema 3.1). A continuación se llevaron a cabo el mismo tipo de experiencia, cambiando sólo la disolución micelar que pasaba a través de uno de los canales por una disolución acuosa convencional (esquema 3.2). Por último, se obtuvo el calor absorbido o cedido cuando se hacía pasar por uno de los canales una disolución acuosa de $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ o de Fe(bpy)_3^{2+} , a una concentración de hierro determinada, la suficiente como para obtener un buen resultado del calor de mezcla y que, a su vez, se disolviese bien en el sistema micelar que se introducía en el calorímetro a través de un segundo canal de la misma bomba peristáltica (esquema 3.3).

Los flujos utilizados para cada uno de los canales variaron dependiendo del sistema estudiado y de las concentraciones de tensioactivo y relación molar W requeridas en cada momento.



PARTE EXPERIMENTAL

Por razones determinadas (ver discusión de resultados) se llevó a cabo el mismo tipo de experiencia calorimétrica con sistemas micelares directos formados por agua y AOT (esquemas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7)

El microcalorímetro fue calibrado eléctricamente para cada calor calculado. El error cometido en la entalpía experimental obtenida fue siempre menor de un 1%.

3.4.2.- Resultados

Si al calor medido en el proceso de mezcla se le resta el correspondiente a la línea de base (esquema 3.1) y el calor debido a la formación de la microemulsión (esquema 3.2), cabe pensar, en principio, que el calor obtenido es debido al proceso de transferencia de cada uno de los complejo de hierro(II) desde la fase acuosa hacia la pseudofase micelar¹⁷⁸. Sin embargo, dadas las características del sistema, no pudimos obtener resultados satisfactorios (ver discusión de resultados).

En las tablas 3.15 y 3.16 se recogen los valores de las entalpías de mezclas obtenidas para los sistemas micelares directos.

AOT + decano → canal 1

Calorímetro → ΔH

AOT + decano → canal 2

Esquema 3.1: Experiencia utilizada como línea de base

PARTE EXPERIMENTAL

Disolución acuosa → canal 1

Calorímetro → ΔH_{mez}

AOT + decano → canal 2

Esquema 3.2

Disolución acuosa
de Fe(II) → canal 1

Calorímetro → $\Delta H'_{mez}$

AOT + decano → canal 2

Esquema 3.3

agua → canal 1

Calorímetro → ΔH

agua → canal 2

Esquema 3.4: Experiencia utilizada como línea de base

agua → canal 1

Calorímetro → ΔH_{mic}

agua + AOT → canal 2

Esquema 3.5

PARTE EXPERIMENTAL

agua + Fe → canal 1

Calorímetro → ΔH_{mez}

agua + AOT → canal 2

Esquema 3.6

agua + Fe → canal 1

Calorímetro → ΔH_w

agua → canal 2

Esquema 3.7

Tabla 3.15: Valores de entalpías de mezcla correspondientes al complejo $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ en micela directa a 298.2 K

$10^3[\text{AOT}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$-\Delta H_{\text{mez}}^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
5.63	2.81
4.89	2.75
4.38	2.67
3.79	2.59
2.93	2.35
2.12	2.14
1.87	2.00
1.61	1.88
1.45	1.81

Tabla 3.16: Valores de entalpías de mezcla correspondientes al complejo $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ en micela directa a 298.2 K

$10^3[\text{AOT}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$-\Delta H_{\text{mez}}^{\circ}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1.10	17.64
1.26	18.87
1.32	19.32
1.40	20.20
1.57	20.41
1.85	21.74
2.00	22.64
2.39	24.05
3.54	27.12

4.-DISCUSION DE RESULTADOS

4.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL

Como se indicó en el apartado de introducción, una microemulsión de agua en hidrocarburo puede considerarse como un sistema de micelas esféricas⁶⁴ (figura 1.15) en la que una interfase, es decir, una región tridimensional de espesor pequeño en la que coexisten el tensioactivo (AOT en nuestro caso), el agua y el hidrocarburo, separa los nanoambientes acuosos, los cuales forman los núcleos de dichas micelas, de la fase orgánica continua. Como primer paso para el estudio de la reactividad en el seno de estas microemulsiones w/o, parece interesante obtener información sobre la estructura y características de las mismas. Por ello, hemos estimado algunos parámetros estructurales de estos sistemas a partir de valores de densidades y haciendo uso de un modelo sencillo. Dichos parámetros han sido el radio del núcleo acuoso, r_w , y el número de agregación del tensioactivo en la micela¹⁶³.

Si se supone despreciable la penetración de la fase orgánica en la interfase micelar, puede definirse un parámetro llamado *fracción de soluto* (AOT + agua) en la fase orgánica, que se representa por la letra θ , de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{V_T - V_O}{V_T} \quad (4.1)$$

DISCUSION

donde V_T es el volumen total de la microemulsión y V_o el de la fase orgánica.

Por otra parte, si se tiene en cuenta el significado físico de θ podemos escribir:

$$\theta = \frac{N_A [AOT] V_m}{N_{AOT}} \quad (4.2)$$

donde N_A representa el número de Avogadro, $[AOT]$ la concentración molar de tensioactivo en la microemulsión referida al volumen total del sistema, N_{AOT} el número de agregación del tensioactivo y V_m el volumen total que ocupa una micela (agua + tensioactivo). A su vez, V_m puede definirse como la suma de los volúmenes del núcleo acuoso, V_w , y de la interfase, V_s :

$$V_m = V_w + V_s \quad (4.3)$$

donde:

$$V_w = S_w N_{AOT} W \quad (4.4)$$

siendo S_w el volumen que ocupa una molécula de agua en el interior del núcleo acuoso (se ha tomado igual que al volumen que ocupa una molécula de agua en el seno de una disolución acuosa homogénea) y W la relación molar $[H_2O]/[AOT]$.

De igual forma, el radio micelar (r_m) puede considerarse igual a la suma del radio del núcleo acuoso, r_w , y de la longitud de la molécula de tensioactivo, l ($l_{AOT} = 1.03 \text{ nm}$)¹⁷⁹, si suponemos que ésta es igual al grosor de la interfase:

DISCUSION

$$r_m = r_w + l \quad (4.5)$$

Sabiendo que:

$$r_w = \left(\frac{3}{4\pi} V_w \right)^{1/3} \quad (4.6)$$

entonces:

$$V_m = \frac{4\pi}{3} r_m^3 = \frac{4\pi}{3} \left[\left(\frac{3 V_w}{4\pi} \right)^{1/3} + l \right]^3 \quad (4.7)$$

Sustituyendo la ecuación (4.7) en la ecuación (4.2):

$$\theta = \frac{N_A [AOT]}{N_{AOT}} \frac{4\pi}{3} \left[\left(\frac{3 S_w N_{AOT} W}{4\pi} \right)^{1/3} + l \right]^3 \quad (4.8)$$

y despejando N_{AOT} se consigue una expresión a partir de la cual se puede obtener el valor del número de agregación del tensioactivo:

$$N_{AOT} = \left[\frac{l}{\left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\left(\frac{\theta}{N_A [AOT]} \right)^{1/3} - (S_w W)^{1/3} \right]} \right]^3 \quad (4.9)$$

En la tabla 4.1 se recogen los valores de θ , r_w y N_{AOT} obtenidos para los distintos sistemas micelares estudiados. Pese a la sencillez del modelo utilizado, los resultados experimentales tanto del radio acuoso como del número de agregación del AOT, están de acuerdo con los obtenidos por otros autores haciendo uso de otras técnicas mucho más

Tabla 4.1: Valores de $r_w/\text{\AA}$, θ y N_{AOT} de sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2K

Fase orgánica	[AOT]/molkg ⁻¹	W	10 ² θ	r_w	N_{AOT}	
Heptano	0.1	20	4.36	35.28	326	
		10	8.07	19.66	102	
	0.2	20	9.29	39.09	389	
		30	11.15	53.33	679	
		20	13.19	37.98	367	
	0.3	20	13.19	37.98	367	
		10	13.27	22.52	153	
	0.4	0.4	20	16.79	38.17	373
			30	20.08	53.74	690
			20	20.03	38.67	388
	0.5	0.5	20	20.03	38.67	388
			20	22.89	39.44	411
Octano	0.2	10	7.35	22.40	150	
		20	10.04	40.13	391	
		30	11.42	53.13	673	
	0.4	10	13.67	22.35	135	
		20	17.24	37.91	366	
		30	20.41	52.33	652	
Nonano	0.2	10	7.54	22.23	148	
		20	9.71	37.43	353	
		30	11.72	52.37	646	
	0.4	10	13.99	22.23	148	
		20	17.58	37.65	359	
		30	20.95	52.42	646	
Decano	0.1	6	3.47	15.78	88	
		10	3.86	23.04	164	
		14	4.32	29.69	251	
		15	4.43	31.40	277	
		20	5.08	38.75	390	
		25	5.59	47.56	577	
		30	6.12	56.58	811	
		35	6.63	66.08	1107	
		40	7.15	75.75	1460	
	0.2	6	7.20	14.85	73	
		10	8.08	20.96	123	
		14	9.08	26.26	173	
		15	9.25	27.84	193	
		20	10.21	35.33	296	
		25	11.32	41.74	390	
		30	12.31	48.73	518	

Tabla 4.1: continuación

Fase orgánica	[AOT]/molkg ⁻¹	W	10 ² θ	r _w	N _{AOT}
Dodecano	0.1	10	3.94	23.09	165
		20	4.99	41.62	483
	0.2	10	7.88	22.08	144
		20	10.02	37.68	361
	0.3	10	11.37	22.13	145
		20	14.36	37.63	357
	0.4	10	14.51	22.26	148
		20	18.22	37.75	361
	0.5	10	17.35	22.56	154
		20	21.63	38.37	379
	0.6	10	17.61	28.98	257
		20	24.68	39.02	398
Isooctano	0.2	10	7.35	22.40	150
		20	10.04	40.13	391
		30	11.42	53.13	673
	0.3	10	8.93	27.31	232
		0.4	10	13.67	22.35
	20		17.24	37.91	366
	30		20.41	52.33	652
	0.5	10	16.06	27.31	232
	0.6	10	18.51	23.12	166

Tabla 4.2: Valores de $r_w/\text{\AA}$, N_{AOT} para sistemas AOT/fase orgánica/agua a 298.2K obtenidos por diversos autores

Fase orgánica	$W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	r_w	N_{AOT}
Heptano	8	19.2	115
	15	27.0	180
	21.2	36.1	314
	26.3	42.0	408
	30	48.0	520
Octano	20	34.4	--
	26.3	--	483
Tolueno	8	15.6	114
	9.56	18.8	--
Isooctano	11.11	21.3	--
	26.3	--	483
Ciclohexano	8	18.6	114
Clorobenceno	8	19.3	108
Decano	8	18.0	95
	13	28.0	245
	18	37.0	405
	21.2	40.0	424
	26.3	48.6	590

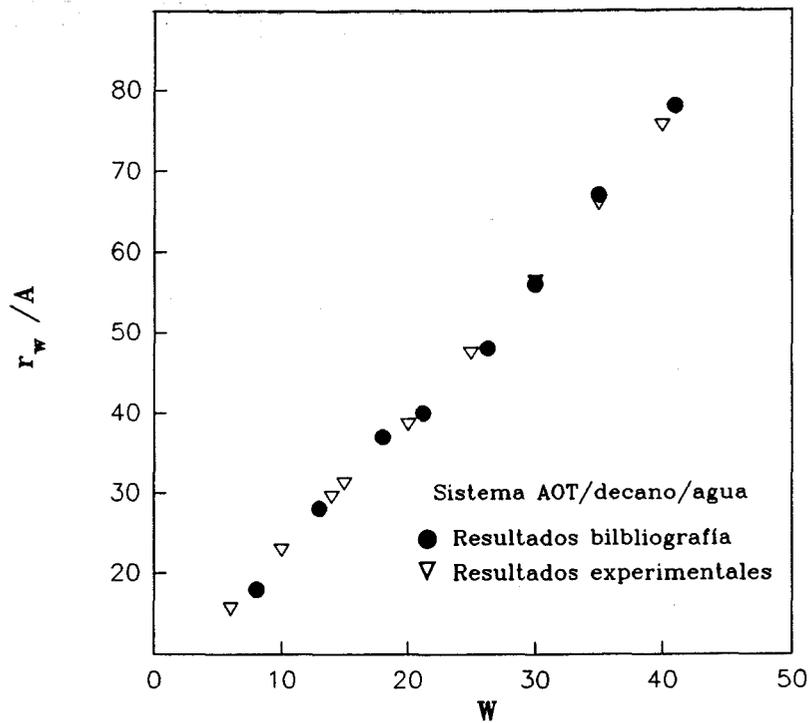


Figura 4.1: Representación gráfica de los radios de los núcleos acuosos, r_w , frente a la relación molar W

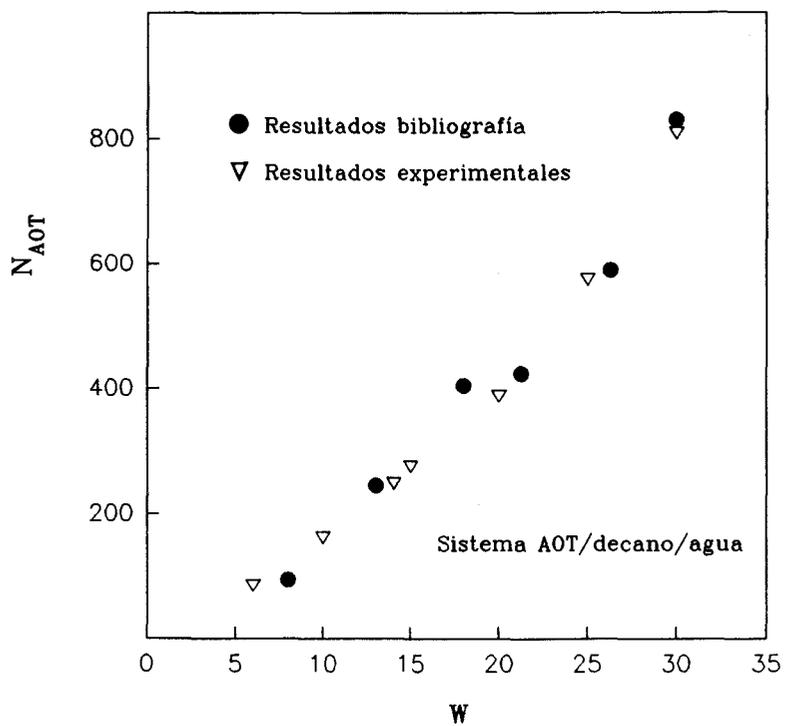


Figura 4.2: Representación gráfica de los números de agregación del AOT, N_{AOT} , frente a la relación molar W

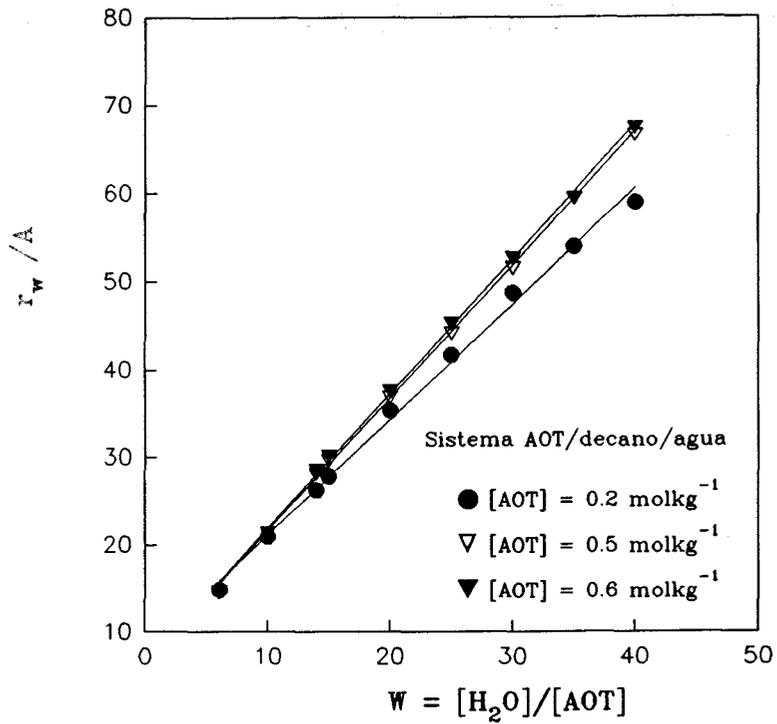


Figura 4.3: Representación gráfica de r_w frente a W para distintas concentraciones de tensioactivo

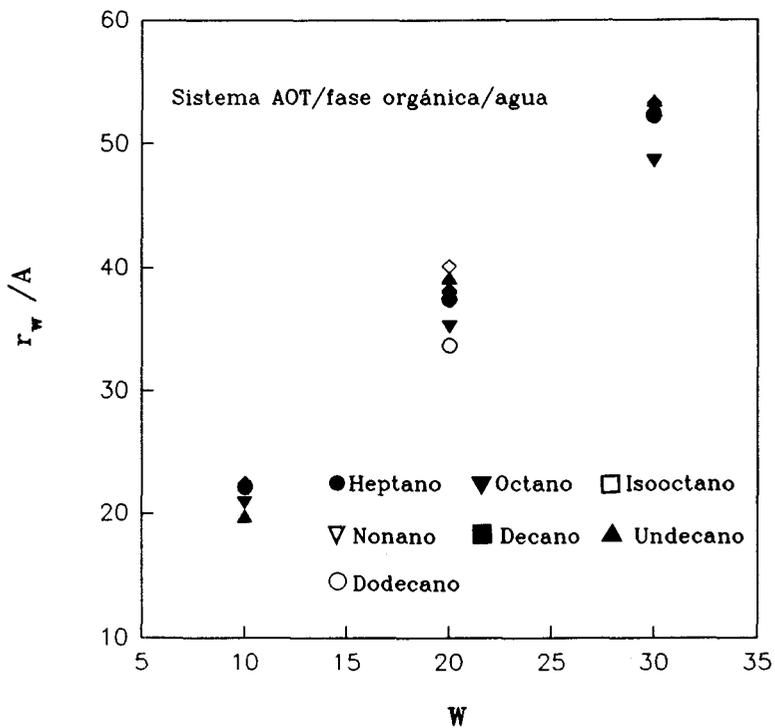


Figura 4.4: Representación gráfica de r_w frente a la relación molar W para distintos sistemas AOT/fase orgánica/agua

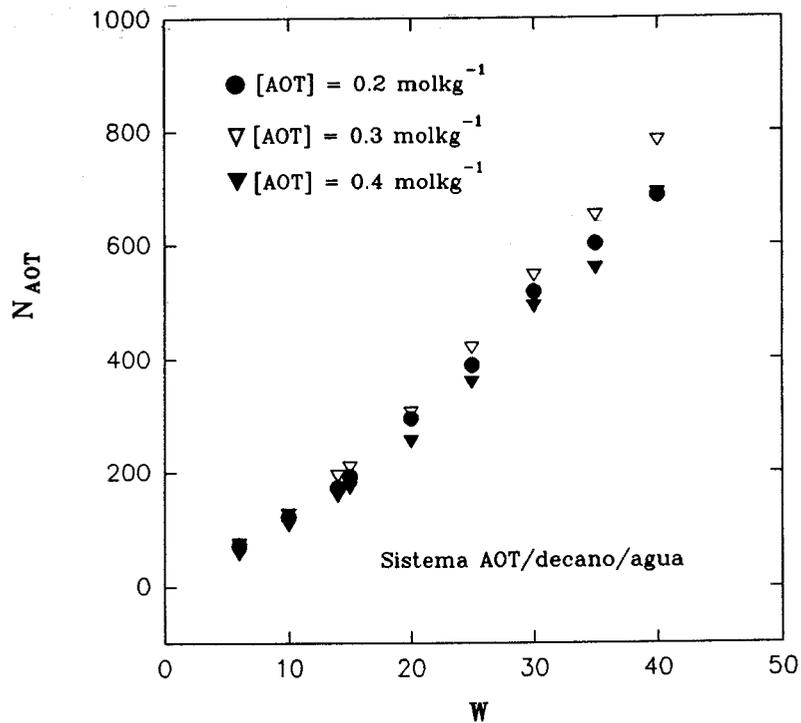


Figura 4.5: Representación gráfica del número de agregación del AOT frente a la relación molar w para distintas concentraciones de tensioactivo

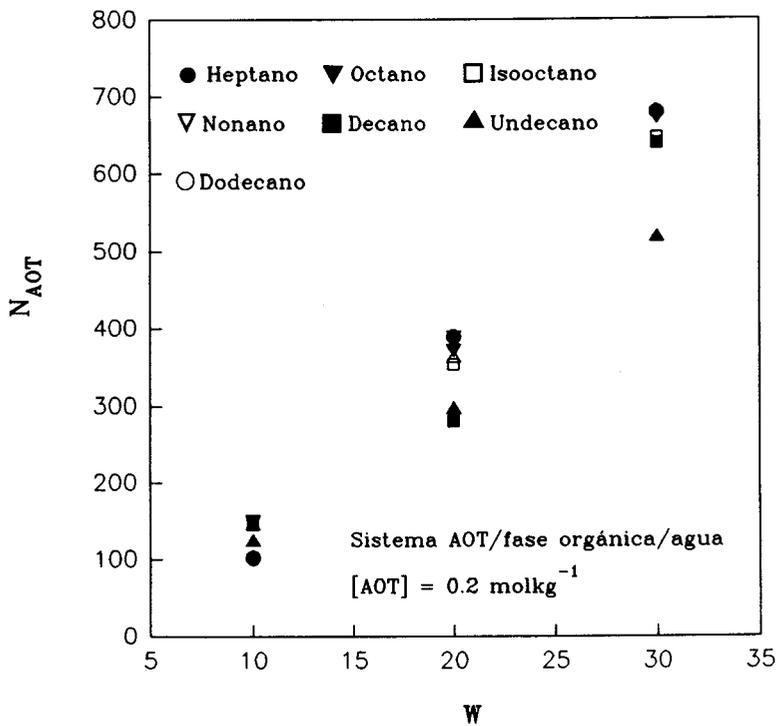


Figura 4.6: Representación gráfica del número de agregación del AOT frente a la relación molar W para distintos sistemas AOT/fase orgánica/agua

DISCUSION

laboriosas y costosas (tabla 4.2 y figuras 4.1 y 4.2)^{28,179-181}.

El radio del núcleo acuoso y el número de agregación del tensioactivo presentan el mismo tipo de comportamiento cuando varía la composición del medio. Ambos son prácticamente independientes de la concentración de tensioactivo presente en el sistema, así como de la naturaleza de la fase orgánica. Sin embargo, dependen de W , aumentando al aumentar la relación molar $[H_2O]/[AOT]$ (figuras 4.3 - 4.6). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la estructura de los agregados micelares presentes en las microemulsiones estudiadas depende, principalmente, de la relación molar $[H_2O]/[AOT]$, y se ve sólo ligeramente influida por la naturaleza de la fase orgánica presente y la concentración de tensioactivo utilizada. Esto indica que al aumentar la concentración de tensioactivo, manteniendo W constante, aumenta el número de micelas en el sistema, pero sus características estructurales se mantienen aproximadamente constantes.

4.2.- ESTUDIO CINETICO

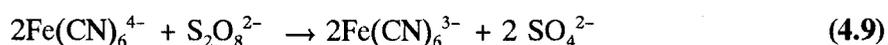
Uno de los modelos cinéticos más utilizados para explicar la reactividad química en sistemas micelares es el llamado *Modelo de Pseudofase Micelar*, aplicado inicialmente sólo en micelas directas^{91,92}. Este modelo considera las micelas directas como una fase uniforme dispersa en la fase acuosa. Por consiguiente, una reacción que transcurre en un sistema micelar directo puede tener lugar en dos fases distintas, la fase acuosa y la pseudofase micelar, entendiendo por pseudofase micelar la fase constituida por el tensioactivo que forma la micela. Teniendo esto en cuenta, la constante de velocidad de una reacción puede venir

DISCUSION

dada por la suma de la constante de velocidad del proceso que tiene lugar en la fase acuosa y la constante de velocidad del que ocurre en la pseudofase micelar.

Cuando se consideran sistemas microemulsivos inversos, el proceso reactivo puede tener lugar en tres fases diferentes (acuosa, pseudofase micelar y orgánica), las cuales pueden suponerse distribuidas uniformemente en el volumen total de la microemulsión (entendiéndose por pseudofase micelar la interfase formada por el tensioactivo que separa el nanoambiente acuoso de la fase orgánica). De acuerdo con este modelo, pueden obtenerse expresiones para las constantes de velocidad similares a las obtenidas en micelas directas, en las cuales aparecen constantes de reparto de los reactivos entre las diversas fases presentes, P^{98} (cuando se trata de especies neutras). Se utilizan constantes de intercambio iónico cuando alguno de los participantes en la reacción pueda intercambiarse con el contraión del tensioactivo.

El primer sistema reactivo que estudiamos en diferentes microemulsiones de agua en hidrocarburos fue la oxidación del hexacianoferrato(II) con peroxidisulfato. El proceso puede escribirse:



Como se ha visto en la parte experimental, este proceso es de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos. Las cinéticas se siguieron en presencia de un exceso de hexacianoferrato(II), lo que permitió obtener las constantes de pseudoprimer orden. Dividiendo dichas constantes por la concentración acuosa de hexacianoferrato(II) se obtienen las constantes de segundo orden, k_{ap} . Hay que tener en cuenta que, al obtener de esta forma las constantes de segundo orden, estamos suponiendo que el hexacianoferrato(II) se encuentra

DISCUSION

localizado únicamente en el núcleo acuoso de las micelas, dado que en caso contrario, lo adecuado sería dividir la constante observada de pseudoprimer orden por la concentración de ferrocianuro referida al sistema total (agua + fase orgánica + tensioactivo), y no por aquella referida únicamente a la fase acuosa. A este respecto, si se considera el carácter hidrófilo y la alta carga negativa del ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, es de esperar que dicha especie no se encuentre presente en la fase orgánica. Por otra parte, dado que las cabezas polares del tensioactivo AOT son del tipo $-\text{SO}_3^-$ y teniendo en cuenta la carga $4-$ del complejo de hierro(II), existirán interacciones coulombianas de tipo repulsivo entre ambas, lo que hace suponer que el reactivo de hierro no se localice en la interfase. Esto nos deja únicamente la posibilidad de que las moléculas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se sitúen en el núcleo acuoso de las micelas. Esta deducción está de acuerdo con lo encontrado por otros autores⁹⁴. En este caso, los datos experimentales también apuntan a que dicho complejo se encuentra únicamente en el núcleo acuoso de las microemulsiones w/o.

Si fijamos ahora nuestra atención en el otro reactivo, el peroxidisulfato, sus características hacen esperar que también se localice en el núcleo acuoso de las micelas. Además, en estudios realizados sobre la reacción $\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en medios AOT–fase orgánica–agua¹⁰⁸, se ha puesto de manifiesto que, en efecto, los iones peroxidisulfato se encuentran distribuidos en los núcleos acuosos de estos sistemas micelares.

Lo expuesto anteriormente supone admitir que la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tiene lugar únicamente en el núcleo acuoso de las micelas, siendo por tanto la constante de segundo orden, k_{ap} , igual a $k_{obs}/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w$. Para comprobar estas ideas, consideraremos a continuación el modelo cinético de Pseudofase Micelar con intercambio iónico, según el cual, el proceso cinético podría tener lugar, al menos en principio, en las tres fases presentes en el medio de reacción (figura 4.7).

DISCUSION

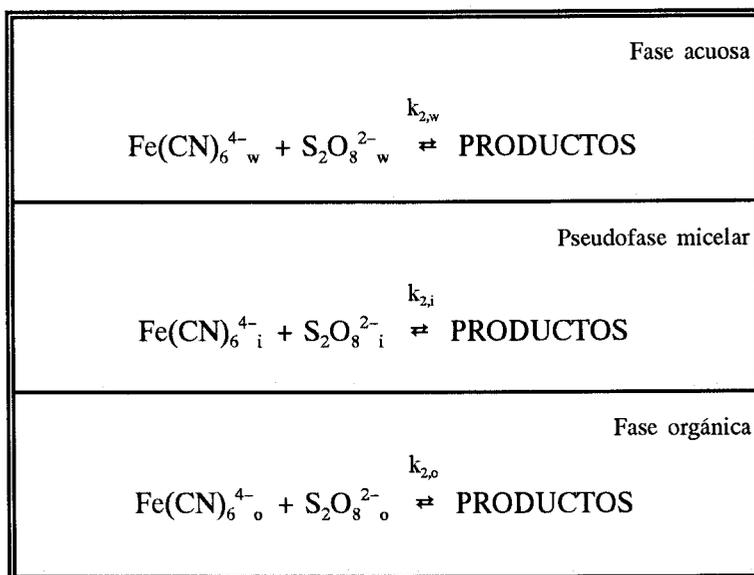


Figura 4.7

Partiendo del esquema cinético de la figura 4.7 y teniendo en cuenta que:

$$\frac{1}{2} \frac{d [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{d t} = - \frac{1}{2} \frac{d [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{d t} = - \frac{d [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{d t}$$

(4.10)

podemos escribir la ecuación de velocidad:

$$V = V_w \varphi_w + V_i \varphi_i + V_o \varphi_o \quad (4.11)$$

donde:

DISCUSION

$$v = - \frac{d [S_2O_8^{2-}]_t}{d t} = k_{obs} [S_2O_8^{2-}]_t \quad (4.12)$$

$$v_w = - \frac{d [S_2O_8^{2-}]_w}{d t} = k_{2,w} [S_2O_8^{2-}]_w [Fe(CN)_6^{4-}]_w \quad (4.13)$$

$$v_i = - \frac{d [S_2O_8^{2-}]_i}{d t} = k_{2,i} [S_2O_8^{2-}]_i [Fe(CN)_6^{4-}]_i \quad (4.14)$$

y

$$v_o = - \frac{d [S_2O_8^{2-}]_o}{d t} = k_{2,o} [S_2O_8^{2-}]_o [Fe(CN)_6^{4-}]_o \quad (4.15)$$

Aquí el subíndice t representa el sistema total y los subíndices w, i y o la fase acuosa micelar, la interfase y la fase orgánica respectivamente. φ_w , φ_i y φ_o son las fracciones en volumen de agua, interfase y fase orgánica presentes en el sistema micelar. k_{obs} representa la constante de velocidad de pseudoprimer orden calculada experimentalmente; mientras que $k_{2,w}$, $k_{2,i}$ y $k_{2,o}$ representan las constantes de velocidad de segundo orden de los procesos que tienen lugar en la fase acuosa, la interfase micelar y la fase orgánica respectivamente.

De acuerdo con nuestras hipótesis el ion hexacianoferrato(II), dada su naturaleza hidrofílica, se encuentra localizado únicamente en el nanoambiente acuoso de la micela inversa, la reacción sólo podrá tener lugar en dicha fase. En consecuencia puede escribirse que:

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d [S_2O_8^{2-}]_t}{d t} = k_{2,w} [S_2O_8^{2-}]_w [Fe(CN)_6^{4-}]_w \varphi_w \quad (4.16)$$

DISCUSION

y considerando las ecuaciones anteriores se obtiene la siguiente expresión:

$$k_{obs} [S_2O_8^{2-}]_t = k_{2,w} [S_2O_8^{2-}]_w [Fe(CN)_6^{4-}]_w \phi_w \quad (4.17)$$

Los iones peroxidisulfato tienen carga negativa, al igual que las cabezas sulfónicas del AOT. Esto haría esperar que dichas especies no se localizaran en la interfase, más aún si se tiene en cuenta su carácter hidrófilo. Así:

$$[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_w \phi_w \quad (4.18)$$

y por lo tanto:

$$k_{ap} = k_{2,w} \quad (4.19)$$

Dado que las características de la fase acuosa son prácticamente independientes de la concentración de tensioactivo y de la naturaleza de la fase orgánica a W constante (ver introducción), sería de esperar que k_{ap} permaneciese constante al variar la concentración de AOT en el medio para una relación molar $[H_2O]/[AOT]$ dada, como de hecho se observa (tabla 3.5). De lo anterior, podemos concluir que la oxidación del hexacianoferrato(II) con peroxidisulfato tiene lugar únicamente en los núcleos acuosos de las micelas AOT-fase orgánica-agua, que es donde se encuentran ambas especies reactivas.

En cuanto a la dependencia de la velocidad del proceso con la relación molar $[H_2O]/[AOT]$, se observa que a medida que ésta aumenta, disminuye la constante de velocidad de la reacción, esto es, cuando aumenta la cantidad de agua presente en el núcleo acuoso del

DISCUSION

sistema el proceso se retarda. A continuación consideraremos aquellos factores que pueden ser responsables de esta tendencia.

Las propiedades del agua localizada en el interior de las micelas en las microemulsiones w/o son diferentes de las que presenta en el seno de una fase acuosa continua, siendo estas diferencias cada vez más pequeñas a medida que aumenta la cantidad de agua presente⁵⁸. Los núcleos acuosos de las micelas inversas contienen diferentes tipos de agua, en rápido intercambio unas con otras, caracterizados por distintas propiedades dinámicas y grados de estructura¹⁸². Utilizando un modelo sencillo pueden considerarse, fundamentalmente, dos tipos de agua: agua *libre* y agua *enlazada*. La primera presenta unas propiedades similares a las del agua en fase acuosa continua, mientras que la segunda es un agua cuya estructura ha sido, al menos parcialmente, modificada y viene caracterizada por un tiempo de correlación rotacional largo (ver introducción). Este último tipo de agua correspondería a aquellas moléculas que están próximas a la interfase y que por lo tanto, y esto es lo importante, no están disponibles para solvatar los iones reactivos. Teniendo esto en cuenta, la concentración efectiva o real del reactivo en exceso será:

$$[Fe(CN)_6^{4-}]_e = \frac{n_{Fe(CN)_6^{4-}}}{V_w^f} \quad (4.20)$$

siendo:

$$V_w = V_w^f + V_w^b \quad (4.21)$$

donde $n_{Fe(CN)_6^{4-}}$ es el número de moles de hexacianoferrato(II), V_w el volumen total de agua, V_w^f el volumen de agua *libre* y V_w^b el volumen de agua *enlazada*.

Si se supone que V_w^b es proporcional al número de moles de AOT presente en el

DISCUSION

sistema y teniendo en cuenta que el volumen total de agua es a su vez proporcional al número de moles de agua presente en la microemulsión, puede escribirse:

$$[Fe(CN)_6^{4-}]_e = \frac{n_{Fe(CN)_6^{4-}}}{V_w \left(1 - \frac{d}{W}\right)} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]_w}{1 - \frac{d}{W}} \quad (4.22)$$

En esta expresión $[Fe(CN)_6^{4-}]_w$ es la concentración molar de hexacianoferrato(II) en la fase acuosa, esto es, la correspondiente a la disolución acuosa de esta especie utilizada para preparar las microemulsiones (ver parte experimental). Por su parte, d es un parámetro relacionado con la cantidad de agua enlazada presente en el sistema micelar y sobre el que trataremos posteriormente.

La velocidad real del proceso estudiado en la fase acuosa del sistema micelar viene dada por la expresión:

$$v = k [Fe(CN)_6^{4-}]_e [S_2O_8^{2-}]_e = k_{obs} [S_2O_8^{2-}]_e \quad (4.23)$$

y dado que las cinéticas se han seguido en presencia de un exceso de $Fe(CN)_6^{4-}$, las constantes de velocidad de segundo orden que aparece en las tablas 3.6 y 3.7 se han obtenido en la forma:

$$k_{ap} = \frac{k_{obs}}{[Fe(CN)_6^{4-}]_w} \quad (4.24)$$

Si se considera las ecuaciones anteriores podemos escribir:

DISCUSION

$$k_{ap} = \frac{k_{obs}}{[Fe(CN)_6^{4-}]_e \left(1 - \frac{d}{W}\right)} = \frac{k}{\left(1 - \frac{d}{W}\right)} \quad (4.25)$$

Esta ecuación implica que un aumento en la relación molar W supondría una disminución en la constante k_{ap} , como de hecho se observa.

En un principio, suponiendo d constante, podría pensarse en obtener una línea recta al representar la inversa de la constante de velocidad k_{ap} frente a la inversa de la relación molar W . Por ello, conviene puntualizar que d es un parámetro relacionado con la cantidad de agua enlazada en el núcleo micelar y, por tanto, no tiene un valor constante cuando varía la relación molar W . La concentración de iones en el núcleo acuoso de las micelas varía cuando lo hace W , lo que hará variar también la cantidad de agua enlazada a los iones, y con ello el parámetro d . Un ejemplo de lo anterior es la disminución de la cantidad de agua *enlazada* a los iones de un electrólito, cuando aumenta la concentración del mismo (o lo que es igual, cómo disminuye el número de hidratación de los iones cuando aumenta la concentración salina)¹⁸³.

El estado del agua en el interior de las micelas inversas de las microemulsiones AOT-fase orgánica-agua podría influir en la velocidad de la oxidación del ferrocianuro con peroxidisulfato de otra forma. En este proceso, como en todos los de transferencia electrónica de esfera externa, pueden distinguirse fundamentalmente dos pasos de reacción. Un primer paso, en el que los reactivos se acercan para formar el *encounter* o complejo precursor y un segundo paso que sería la transferencia electrónica propiamente dicha. El proceso de acercamiento de los reactivos supone la salida de moléculas de agua de sus capas de hidratación hacia el seno de la disolución. Esto supone que cuanto más estable energéticamente sea la situación del agua en el seno de disolución más favorecido estará el

DISCUSION

proceso de acercamiento y, con ello, aumentará la velocidad del proceso rédox (sin considerar otros factores). Diferentes autores han obtenido los valores de la actividad del agua, a_w , en microemulsiones AOT–fase orgánica–agua a partir de medidas de presiones de vapor. En la tabla 4.3 y en la figura 1.18 aparecen algunos valores de a_w tomados de las referencias 65 y 66. En la tabla y figura anteriores puede verse que la actividad del agua en el núcleo de las micelas es prácticamente independiente de la naturaleza de la fase orgánica presente en el sistema. En relación con la dependencia de a_w con la relación molar W , para $W \leq 15$ la actividad del agua es menor que la unidad, disminuyendo a medida que lo hace W ; mientras que para $W \geq 15$, prácticamente no varía, manteniendo su valor muy cercano a la unidad. Todo esto supondría que el proceso de acercamiento de los reactivos para formar el complejo precursor se vería favorecido, y, con ello, la velocidad del proceso global, cuando la relación molar W disminuye desde 15 hasta 6 debido a la disminución de a_w . Esta podría ser la razón que explicase el hecho de que la velocidad de reacción presente una dependencia más marcada con W en el intervalo $6 \leq W \leq 15$ que en el intervalo $15 \leq W \leq 40$ (figura 4.8)

Las variaciones de la actividad del agua en el núcleo acuoso micelar se han relacionado con las interacciones entre las moléculas de agua y los iones Na^+ y $-\text{SO}_3^-$ que provienen del tensioactivo AOT. En este sentido, como ya se indicó anteriormente al hablar del parámetro d , la fase acuosa de las microemulsiones w/o utilizadas contiene una elevada concentración de iones que dependerá de la relación molar W . Por ello, si queremos comparar la velocidad de un proceso químico cuando éste tiene lugar en el microambiente acuoso de las micelas de una microemulsión con la que presenta en el seno de una disolución acuosa, no podemos olvidar la presencia de una elevada fuerza iónica en el primer caso. Esto quiere decir que, aparte de las limitaciones en una comparación de este tipo^{184,185}, habrá que considerar la velocidad de la reacción en el seno de la disolución acuosa pero en presencia

Tabla 4.3: Valores de actividad del agua, a_w , de un sistema AOT/isooctano/agua a 298K

$W=[H_2O]/[AOT]$	a_w
4.74	0.78±0.05
5.86	0.82±0.05
6.98	0.86±0.05
9.20	0.91±0.05
11.40	0.94±0.05
13.59	0.96±0.05
24.34	0.97±0.05
32.69	0.97±0.05
34.75	0.97±0.05

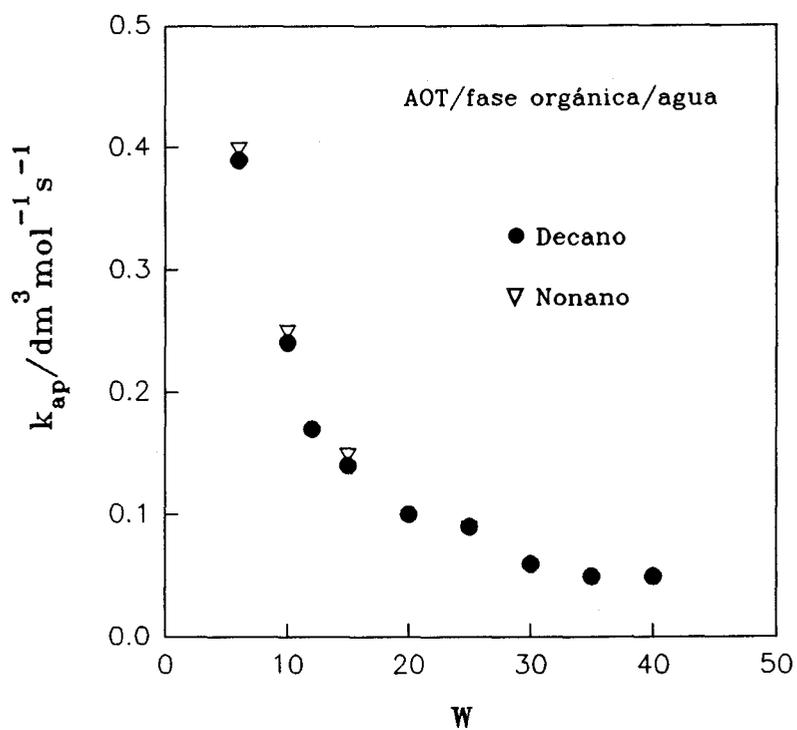


Figura 4.8: Representación gráfica de la constante k_{ap} de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente a la relación molar W

DISCUSION

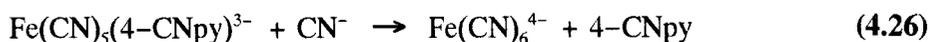
de una elevada concentración iónica. La reacción de oxidación del hexacianoferrato(II) con peroxidisulfato ha sido estudiada por diversos autores en disoluciones concentradas de electrólito^{129,186-187}. Los resultados experimentales pusieron de manifiesto que, para todas las sales estudiadas, se observa un aumento de la velocidad de la reacción cuando aumenta la concentración salina en disoluciones concentradas de electrólitos. Teniendo en cuenta que el AOT utilizado en este estudio es una sal sódica, vamos a fijar nuestra atención en los resultados obtenidos para dicho proceso en presencia de sales sódicas, que aparecen en la tabla 2.2.

Si suponemos que el AOT se encuentra totalmente disociado, la fuerza iónica de los núcleos de las micelas inversas variaría desde 1.4 mol.dm^{-3} hasta 9.3 mol.dm^{-3} cuando W varía desde 40 hasta 6. En disolución acuosa convencional, los efectos salinos positivos fueron explicados considerando que la transferencia electrónica ocurría a través de los cationes de los electrólitos de fondo que actuaban como puente entre los reactivos, esto es, como consecuencia de la participación de pares iónicos en la reacción. A pesar de que no se conozca con precisión cual es el grado de ionización del tensioactivo para los distintos valores de W , el incremento de la participación de pares iónicos en el proceso a medida que aumenta la concentración salina, es decir, a medida que disminuye la relación molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ podría influir sobre la velocidad del proceso en las microemulsiones, acelerándolo cuando disminuye W .

Hasta aquí hemos considerado una serie de factores que pueden explicar las tendencias experimentales observadas, sin olvidar que otros, relacionados con la presencia de la doble capa, pudieran estar operando sobre la reacción. Sería interesante, sin embargo, investigar cual de ellos pudiera tener una mayor influencia sobre la velocidad de la reacción estudiada. Para ello, sería necesario eliminar alguno de los factores tenidos en cuenta anteriormente. En este

DISCUSION

sentido, parece interesante estudiar un proceso, que teniendo lugar únicamente en el núcleo acuoso micelar, fuera de verdadero primer orden, puesto que así no habría que considerar la influencia de las concentraciones efectivas. El proceso elegido para llevar a cabo dicho estudio fue la reacción de sustitución de ligandos:



Esta reacción presenta una serie de características que se adaptan a los requisitos buscados:

1) Ambos reactivos son aniones de naturaleza hidrófila. Esto hacía esperar que ambos reactivos se localizarán casi exclusivamente en los núcleos acuosos de la microemulsión, lo que supondría que el proceso sólo tiene lugar en dichos núcleos.

2) En el seno de una disolución acuosa, cuando la concentración de ligando entrante es suficientemente elevada, la reacción es de verdadero primer orden, es decir, la velocidad del proceso es independiente de la concentración de cianuro presente en el medio. El mismo comportamiento se observa cuando en el medio están presentes elevadas concentraciones de electrólito de fondo, con tal de que la concentración de cianuro se mantenga elevada.

En relación con el estudio de esta reacción, el primer paso consistió en comprobar que el mecanismo del proceso era el mismo en microemulsiones de agua en fase orgánica que en el seno de una disolución acuosa (figuras 4.9 y 4.10). Como se ha descrito detalladamente en la parte experimental, se ha encontrado que, en efecto, cuando la concentración de ligando cianuro es suficientemente elevada con respecto a la concentración del complejo de hierro(II), la constante de velocidad observada alcanza un valor límite, con lo cual, el proceso pasa a

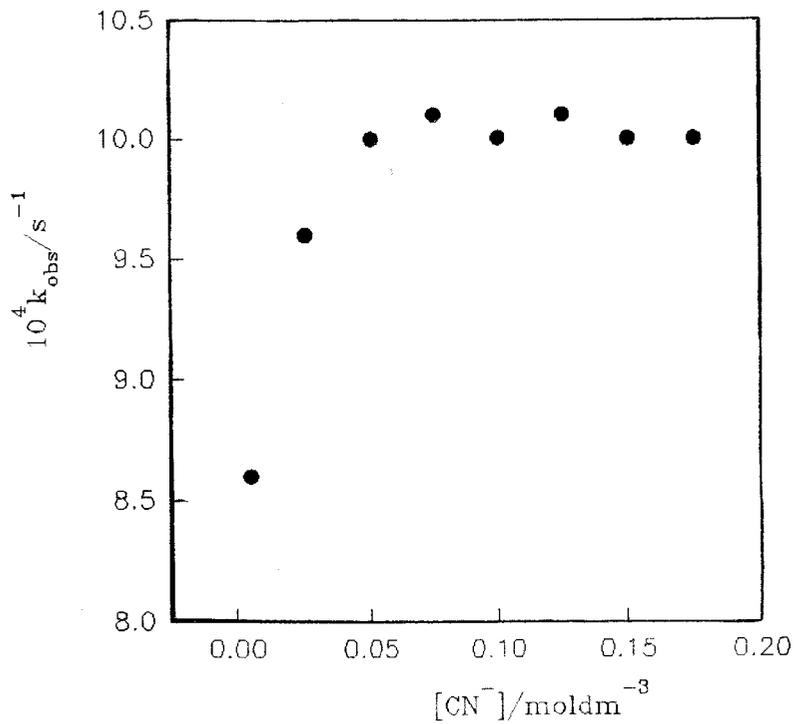


Figura 4.9: Representación gráfica de k_{obs} frente a la concentración de cianuro en disolución acuosa convencional

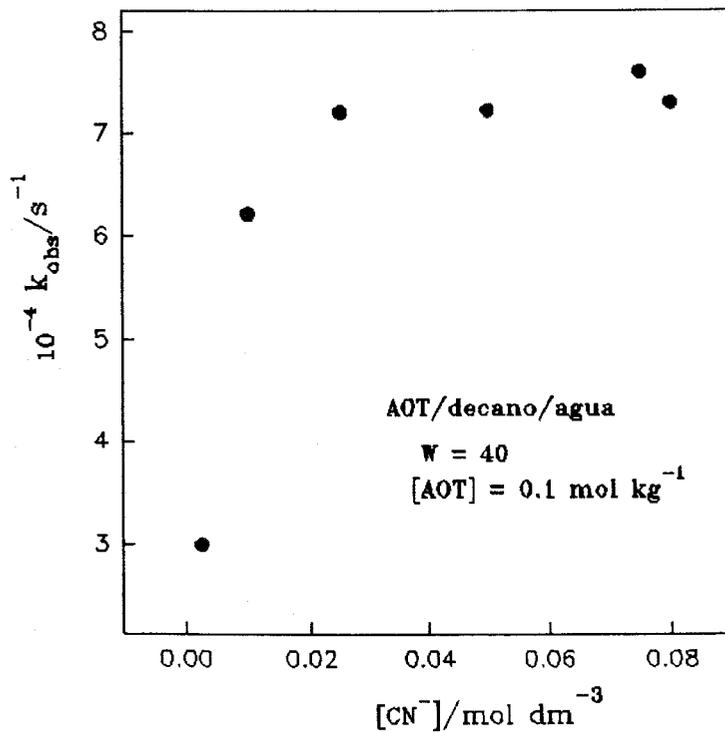


Figura 4.10: Representación gráfica de k_{obs} frente a la concentración de cianuro en un sistema microemulsivo AOT/decano/agua

DISCUSION

ser de verdadero primer orden (ver figuras 3.7 a 3.15). No obstante, la necesidad de trabajar a concentraciones elevadas de cianuro supuso una limitación dado que, sólo para algunos sistemas AOT-fase orgánica-agua se pudo seguir el proceso a $W=10$, y en ningún caso fue posible estudiar la reacción a valores de relaciones molares $[H_2O]/[AOT]$ menores que 10.

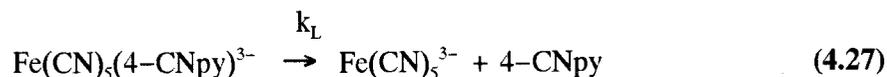
Los resultados experimentales (tabla 3.8) ponen de manifiesto dos cuestiones:

- 1) La velocidad del proceso de primer orden es independiente de la naturaleza de la fase orgánica y de la concentración de tensioactivo para un valor de W constante.
- 2) La velocidad del proceso permanece prácticamente constante en el intervalo $20 \leq W \leq 40$, mostrando un decrecimiento al disminuir W desde 20 hasta 10.

El primer punto nos indica que la reacción tiene lugar en la fase acuosa del sistema, como en principio se esperaba de acuerdo con las características de los reactivos. Así pues, la elección del sistema reactivo parece la adecuada en lo referente a este aspecto puesto que se cumplen los dos requisitos iniciales: que el proceso tenga lugar únicamente en la fase acuosa del sistema y que sea de verdadero primer orden.

Dado que en este caso no hace falta considerar el efecto relativo a las concentraciones efectivas de los reactivos, comencemos el análisis del resto de los factores que anteriormente tuvimos en cuenta para explicar los resultados de la reacción $Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-}$. Lo primero que conviene recordar es que el mecanismo de la reacción de sustitución de ligando estudiada es de tipo S_N1 o disociativo, esto es, el paso determinante es la salida del ligando 4-cianopiridina que va ser sustituido:

DISCUSION



o lo que es lo mismo, el alargamiento del enlace Fe-N, donde N es el nitrógeno piridínico unido al centro metálico. Teniendo en cuenta que en el estado de transición la especie activada sería el complejo de hierro(II) con el enlace Fe-N alargado y que, por lo tanto, no hay variación de carga durante el proceso de activación, parece razonable esperar que las variaciones en la actividad del agua no influyan de manera importante en la velocidad del proceso, puesto que tampoco se espera una desolvatación sustancial durante el mismo. No obstante, no conviene descartar su posible influencia, dado que si bien el volumen de activación que acompaña a la reacción no es elevado¹⁵³, sí es positivo.

Hasta ahora no hemos hallado ningún factor que nos explique la tendencia observada experimentalmente en el intervalo $10 \leq W \leq 20$, dado que las variaciones en la actividad del agua, en caso de influir, lo harían aumentando la velocidad del proceso cuando W disminuye y no al contrario, como de hecho ocurre. En este caso es interesante considerar los resultados obtenidos en el estudio de la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ en el seno de una disolución acuosa en presencia de elevadas concentraciones de electrolito de fondo¹⁵³ (tabla 2.3). Puede verse que un aumento de la concentración salina origina una disminución de la velocidad de la reacción. Esta disminución se ha relacionado con la estabilización del complejo de hierro(II) cuando aumenta la fuerza iónica del medio. Esto supondría un aumento en la energía de activación del proceso y, por tanto, una disminución de su velocidad. Cuando el ion $\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})^{3-}$ se encuentra en un medio salino, dada su carga negativa, interaccionará con los cationes de la sal de fondo. Considerando la alta densidad electrónica sobre los ligandos cianuro, los cationes presentes en el medio interaccionarán,

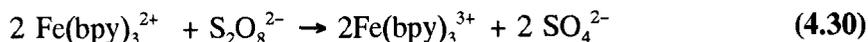
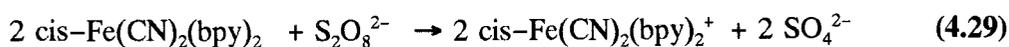
DISCUSION

preferentemente, en las proximidades de dichos ligandos. En consecuencia, se producirá una disminución de la densidad electrónica sobre el centro metálico de hierro(II), lo que a su vez supone un reforzamiento del enlace Fe-N, esto es, se hará más difícil la rotura del enlace Fe-N, disminuyendo por tanto la velocidad del proceso. Así pues, atendiendo a la fuerza iónica presente en el seno de los núcleos acuosos, la estabilización del complejo de hierro(II) cuando disminuye W , debido a un aumento de la concentración iónica presente, podría explicar la disminución observada en la constante de velocidad.

Como se dijo anteriormente, no puede descartarse la posible influencia de los cambios en la actividad del agua sobre la velocidad de la reacción. De hecho, la existencia de dos factores que operen en sentido opuesto sobre la reactividad podría explicar la constancia observada en la velocidad de la reacción en el intervalo $20 \leq W \leq 40$. La posterior disminución para $W < 20$ indicaría que la disminución de la velocidad debida a la estabilización del complejo de hierro(II) a altas concentraciones iónicas (esto es, a pequeños valores de W) sería el factor predominante en este caso.

En el estudio de las reacciones anteriores se ha puesto de manifiesto que, cuando los participantes de la reacción se localizan únicamente en la fase acuosa de la microemulsión, el efecto del medio observado en estos sistemas sobre la velocidad del proceso no es marcado con respecto a la velocidad que presenta en el seno de una disolución acuosa. Así pues, si se pretende encontrar efectos del medio más importantes, parece claro que han de buscarse sistemas reactivos tales que alguno o algunos de los participantes en la reacción interaccionen específicamente con otras fases del sistema. Con esta idea, se han elegido las siguientes reacciones para llevar a cabo un estudio cinético en las mismas microemulsiones AOT-fase orgánica-agua utilizados hasta ahora:

DISCUSION



La primera ventaja que presentan los anteriores procesos es que uno de los reactivos es común y, además, sabemos que dicha especie se encuentra localizada en la fase acuosa del sistema. Esto simplificará los esquemas cinéticos a considerar si utilizamos el Modelo de Pseudofase. Por otra parte, la naturaleza de los complejos de hierro(II) no sólo cambia en lo relativo a la carga, sino también en lo que respecta al carácter hidrofóbico de los mismos, que aumenta conforme lo hace el número de ligandos bipyridilos unidos al centro metálico. Por último, todas estas reacciones han sido previamente estudiadas en el seno de una disolución acuosa¹⁴⁸, con lo cual su mecanismo es conocido. En lo que sigue, vamos a analizar los datos experimentales obtenidos en su estudio.

Comenzaremos aplicando el Modelo de Pseudofase Micelar a la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. El ion peroxidisulfato se encuentra localizado únicamente en el nucleo acuoso de la micela inversa, por lo que el proceso de transferencia electrónica estudiado podrá tener lugar sólo en la fase acuosa. En consecuencia:

$$v = - \frac{d [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t}{d t} = k_{2,w} [\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}]_w [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_w \varphi_w \quad (4.31)$$

Dado que $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_w \varphi_w$, podemos obtener la constante de velocidad de segundo orden, k_{ap} , dividiendo k_{obs} por la concentración acuosa de peroxidisulfato. Teniendo

DISCUSION

esto en cuenta:

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w} [Fe(CN)_4(bpy)^{2-}]_w \phi_w}{[Fe(CN)_4(bpy)^{2-}]_t} \quad (4.32)$$

En las tablas 3.9 y 3.10 aparecen recogidas las constantes de velocidad de segundo orden, k_{ap} , obtenidas al dividir las constantes observadas de pseudoprimer orden por la concentración acuosa de peroxidisulfato. La primera consideración de interés es que la reacción es independiente de la concentración de tensioactivo, AOT, para un valor de W constante. Por tanto, para que la ecuación (4.32) se ajuste a los resultados obtenidos todo el complejo de hierro, $Fe(CN)_4(bpy)^{2-}$, ha de encontrarse localizado en la fase acuosa, de tal forma que:

$$[Fe(CN)_4(bpy)^{2-}]_t = [Fe(CN)_4(bpy)^{2-}]_w \phi_w \quad (4.33)$$

y, por tanto:

$$k_{ap} = k_{2,w} \quad (4.34)$$

Hemos obtenido la misma expresión para k_{ap} que en la reacción $Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-}$, anteriormente estudiada.

Además, la reacción $Fe(CN)_4(bipy)^{2-} + S_2O_8^{2-}$ presenta una constante de velocidad que no sólo es independiente de la concentración de tensioactivo para una relación molar $[H_2O]/[AOT]$ fija, sino que también es independiente de la naturaleza de la fase orgánica. Todo esto indica que, al igual que en el proceso $Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-}$, esta reacción sólo tiene lugar en la fase acuosa del sistema micelar, esto es, la especie $Fe(CN)_4(bpy)^{2-}$ se localiza

DISCUSION

únicamente en dicha fase, pese a lo que cabía esperar, en un principio, dado el carácter hidrofóbico que posee el ligando bipyridilo.

Por su parte, la constante de velocidad aumenta a medida que disminuye W , lo que podría explicarse considerando los mismos factores que se tuvieron en cuenta para el proceso de oxidación del hexacianoferrato(II) con peroxidisulfato.

Como estudio previo al seguimiento de las reacciones, se registraron los espectros de absorción en la zona UV-visible de las especies cuyo seguimiento iba a permitir obtener, mediante un método espectrofotométrico, las constantes de velocidad en las diferentes microemulsiones. De esta forma, puede conocerse la longitud de onda óptima para el seguimiento de las reacciones. Dado que la especie $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$ tiene un dipolo permanente en el estado fundamental que sufre cambios en su dirección y magnitud cuando la molécula se excita ópticamente a 482nm (longitud de onda correspondiente a una banda de transferencia de carga metal-ligando, MLCT), este complejo de hierro(II) presenta un comportamiento solvatocrómico que ha servido para establecer una escala de parámetros de polaridad¹⁸⁸ en mezclas agua-codisolvente orgánico. También han sido estudiados los cambios que sufre el máximo de absorción de la banda de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) de este complejo de hierro(II) cuando al medio se añaden concentraciones elevadas de electrólito de fondo¹⁸⁹. Dado que el núcleo acuoso de las micelas en las microemulsiones w/o de AOT contiene una elevada concentración iónica, pensamos en la posibilidad de que a partir de los desplazamientos solvatocrómicos de la banda MLCT del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$ mostrada en las microemulsiones, se pudiera estimar la fuerza iónica presente en el núcleo acuoso, mediante la comparación de estos resultados con los obtenidos en el seno de una disolución acuosa. Como el contraión de las moléculas de AOT es el catión sodio y teniendo en cuenta que la especie solvatocrómica es un anión, se compararon los resultados

DISCUSION

encontrados para disoluciones acuosas en presencia de altas concentraciones de sales sódicas, con los encontrados para microemulsiones AOT-decano-agua con distintos valores de W . A partir de esta comparación, se estimó una variación del valor de la fuerza iónica desde 1 mol.dm^{-3} hasta 4 mol.dm^{-3} , aproximadamente, para una relación molar W que varía desde 40 a 10. Esto indica que el AOT no está totalmente disociado en el sistema micelar, como ya han apuntado otros autores¹⁹⁰.

En la tabla 2.4 aparecen los valores de las constantes de velocidad del proceso $\text{Fe(CN)}_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones salinas concentradas. Si comparamos estos resultados, cuando el valor de la fuerza iónica se encuentra en el intervalo comprendido entre 1 mol.dm^{-3} y 4 mol.dm^{-3} , con los obtenidos en el presente trabajo cuando W varía de 40 a 10, vemos que la velocidad del proceso sufre mayores alteraciones en las microemulsiones que en disolución. Esto parece razonable dado que pueden existir otros factores relacionados con la presencia de la doble capa operando sobre la reactividad, aunque, desde luego, no hay que olvidar que la estimación de la fuerza iónica realizada no puede considerarse cuantitativa dadas las diferencias existentes entre el seno de una fase acuosa y el microambiente acuoso de las micelas, como han apuntado diversos autores^{184,185}. No obstante, los resultados anteriores han vuelto a poner de manifiesto que cuando los participantes en la reacción se localizan únicamente en la fase acuosa, los efectos del medio observados son similares a los encontrados en disolución acuosa cuando se añaden altas concentraciones de electrólito de fondo al medio.

Para explicar los resultados obtenidos en el caso de las reacciones $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe(bpy)}_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que aparecen en las tablas 3.11–3.14 vamos a hacer uso de nuevo del Modelo de Pseudofase Micelar. Teniendo en cuenta que el ion peroxidisulfato sólo va a encontrarse en la fase acuosa, estos procesos tendrán lugar en dicha fase, por lo que:

DISCUSION

$$k_{obs} [Fe(II)]_t = k_{2,w} [Fe(II)]_w [S_2O_8^{2-}]_w \phi_w \quad (4.35)$$

donde $[Fe(II)]$ representa la concentración de los complejos de hierro de ambos procesos reactivos.

Si dividimos , como venimos haciendo hasta ahora, k_{obs} por la concentración acuosa de peroxidisulfato, obtendremos la siguiente expresión para la constante de velocidad de segundo orden k_{ap} :

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w} [Fe(II)]_w \phi_w}{[Fe(II)]_t} \quad (4.36)$$

En las tablas 3.11 a 3.14 se puede observar que, para ambos procesos, k_{ap} es independiente de la concentración de tensioactivo para un valor de W fijo. Esto parecería indicarnos, en un principio, que ambos complejos de hierro(II) se localizan únicamente en la fase acuosa, sin embargo, las características de estas dos especies harían esperar que pudieran localizarse en más de una de las fases presentes en el sistema micelar. Para investigar si los complejos $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$ y $Fe(bpy)_3^{2+}$ se localizan en la fase orgánica, se mezclaron disoluciones acuosas de los mismos con los diferentes disolventes orgánicos utilizados en este trabajo. Se mantuvieron las mezclas en agitación constante, a 25°C, durante 24 horas para así permitir que alcanzaran el equilibrio. Una vez alcanzado éste, se observó que los complejos $Fe(bpy)_3^{2+}$ y $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$ no se disolvían en cantidad apreciable en la fase orgánica, lo que nos permite concluir que la distribución de dichas especies en la microemulsión sólo puede tener lugar entre la fase acuosa y la interfase. Teniendo esto en cuenta, y en el supuesto de que exista una distribución de este tipo, podría escribirse:

DISCUSION

$$[Fe(II)]_t = [Fe(II)]_w \phi_w + [Fe(II)]_i \phi_i \quad (4.37)$$

Antes de entrar en la discusión de los resultados cinéticos haciendo uso del Modelo de Pseudofases, conviene indicar que en el caso de la especie $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$, por tratarse de un complejo neutro, para describir su distribución entre la fase acuosa y la interfase, se utilizará una constante de reparto. Por su parte, dado que el complejo $Fe(bpy)_3^{2+}$ es un ion de carga positiva, la interfase se comporta como una resina de intercambio iónico con respecto a dicha especie catiónica de hierro, por lo que en este caso habrá que utilizar una constante de intercambio iónico para describir su distribución entre la fase acuosa y la interfase.

Comenzaremos con el estudio de la reacción $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$. La distribución del $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$ entre la fase acuosa y la interfase podría describirse por una constante de reparto, $P_{w/i}$, expresada en la forma:

$$P_{w/i} = \frac{[cis-Fe(CN)_2(bpy)_2]_i}{[cis-Fe(CN)_2(bpy)_2]_w} \quad (4.38)$$

A partir de las ecuaciones (4.36), (4.37) y (4.38), se tiene que:

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w} [Fe(II)]_w \phi_w}{[Fe(II)]_w \phi_w + [Fe(II)]_i \phi_i} = \frac{k_{2,w} \phi_w}{\phi_w + P_{w/i} \phi_i} \quad (4.39)$$

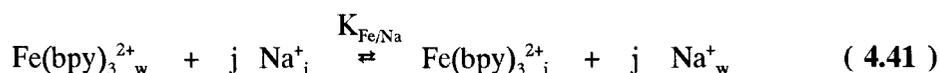
que puede reordenarse de la forma:

DISCUSION

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w}}{1 + P_{w/i} \frac{\varphi_i}{\varphi_w}} \quad (4.40)$$

Si se mantiene constante la relación molar W , es de esperar que el término φ_i/φ_w también permanezca constante. Lo mismo podría decirse del coeficiente de reparto $P_{w/i}$ y de la constante de velocidad $k_{2,w}$, dado que las características de las micelas presentes en el sistema dependen principalmente del valor W , siendo prácticamente independientes de la concentración de tensioactivo y de la naturaleza de la fase orgánica. Esto significaría que, a W constante, no cabe esperar dependencia alguna de $k_{2,w}$ con la concentración de tensioactivo. Es decir, a pesar de que pueda existir una distribución del reactivo de hierro(II) entre la fase acuosa y la interfase, la constante de velocidad seguiría dependiendo únicamente de la relación molar W , dado que de ella dependen las características de las fases entre las que se produce la distribución del reactivo.

En el caso de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, la distribución del complejo $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ entre la fase acuosa y la interfase vendría descrita por un equilibrio del tipo:



donde $K_{\text{Fe/Na}}$ es la correspondiente constante de intercambio iónico. En este equilibrio, se ha preferido utilizar un parámetro j dado que no se sabe si ambos iones se intercambian de la forma 1:1 ó 1:2. No obstante, como se verá más adelante, el valor de j no afectará a la discusión de resultados. Así, la constante $K_{\text{Fe/Na}}$ se define:

DISCUSION

$$K_{Fe/Na} = \frac{[Fe(bpy)_3^{2+}]_i [Na^+]_w^j}{[Fe(bpy)_3^{2+}]_w [Na^+]_i^j} \quad (4.42)$$

Si seguimos los mismos pasos que en el caso de la reacción $cis\text{-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, se llega a una expresión de la constante de velocidad de segundo orden:

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w}}{1 + K_{Fe/Na} \frac{[Na^+]_i^j \varphi_i}{[Na^+]_w^j \varphi_w}} \quad (4.43)$$

que puede también escribirse:

$$k_{ap} = \frac{k_{2,w}}{1 + A \frac{\varphi_i}{\varphi_w}} \quad (4.44)$$

donde $A = K_{Fe/Na} [Na^+]_i^j / [Na^+]_w^j$

Cuando la relación molar W permanece constante, φ_i/φ_w también permanecerá constante. Por otra parte, por las mismas razones expuestas anteriormente, se espera que tanto A como $k_{2,w}$ permanezcan constantes para un W dado cuando varía la concentración de tensioactivo. Así pues, se espera que k_{ap} no dependa de la concentración de tensioactivo cuando W permanece constante, a pesar de que el complejo catiónico de hierro(II) se localice entre las fases acuosa y micelar del sistema.

Las ecuaciones 4.40 y 4.44 ponen de manifiesto que, en un principio, la dependencia

DISCUSION

que muestran las constantes de velocidad de los dos procesos anteriores con la concentración de tensioactivo, no aportan información sobre la posibilidad de que exista o no distribución entre las fases acuosa y micelar de los sistemas microemulsivos estudiados. Podría pensarse que el camino a seguir pudiera ser estudiar la dependencia de k_{ap} con la relación molar w , manteniendo constante la concentración de tensioactivo. Sin embargo, en este caso, no sólo variaría φ_i/φ_w , sino también $k_{2,w}$ y las constantes de reparto e intercambio iónico y los cambios observados serían la resultante de la influencia de W sobre todas estas magnitudes. No obstante, vamos a ver a continuación como los datos cinéticos nos proporcionan información adicional cuando se analizan con detalle, pero previamente discutiremos las tendencias que presentan las constantes k_{ap} para las reacciones de oxidación de los complejos $cis\text{-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ con peroxidisulfato.

Las Tablas 3.11 a 3.14 muestran que k_{ap} es prácticamente independiente de la naturaleza de la fase orgánica presente en el medio para ambos procesos, siempre que W permanezca constante. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que ninguno de los dos complejos de hierro(II) se localice en dicha fase pues, en ese caso, si que se esperaría una dependencia de k_{ap} con la fase orgánica utilizada. Además, en el caso de que se diera dicha localización, si que debería esperarse una dependencia de k_{ap} con la concentración de tensioactivo a w constante, pues al variar ésta, variarían las relaciones φ_o/φ_w y φ_o/φ_i . La no dependencia de k_{ap} con $[\text{AOT}]$ ya se ha discutido y en relación con las variaciones que muestran las constantes de segundo orden cuando varía W , en ambos casos se observa una disminución de las mismas al aumentar dicha relación molar. Estas variaciones pueden ser el resultado de los cambios en $k_{2,w}$, si la especie reactiva de hierro(II) se localiza únicamente en la fase acuosa, o bien de los cambios en $k_{2,w}$, P ó $K_{\text{Fe/Na}}$ y φ_i/φ_w si se localiza también en la interfase. Si consideramos los efectos de los electrólitos de fondo en la velocidad de las

DISCUSION

reacciones entre los complejos $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ y Fe(bpy)_3^{2+} con peroxodisulfato en disoluciones salinas concentradas, un aumento de la concentración de la sal de fondo origina un aumento de la velocidad de ambos procesos. Así pues, teniendo en cuenta los factores invocados para explicar los resultados experimentales encontrados para las reacciones estudiadas anteriormente en este trabajo, sería de esperar una disminución de $k_{2,w}$ cuando la fracción molar W aumenta. En cuanto a φ_i/φ_w , esta relación disminuye conforme W aumenta. Vamos a considerar, por último, como puede influir W en la constante de reparto y en la constante de intercambio iónico que sirven para describir la posible distribución de los complejos de hierro(II) entre las fases acuosa y micelar. En el caso del complejo neutro $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ y teniendo en cuenta la baja solubilidad que presenta esta especie en disolución acuosa¹⁹¹, parece razonable esperar que el coeficiente de reparto definido por la ecuación 4.38 pueda aumentar a medida que lo hace W . En el caso del complejo catiónico Fe(bpy)_3^{2+} , dada su alta solubilidad en agua, parece arriesgado predecir una tendencia determinada para la constante de intercambio iónico al variar W y, además, no hemos encontrado datos bibliográficos que nos sirvieran de ayuda. De lo que acabamos de exponer puede deducirse que la disminución que se observa en $k_{2,w}$ cuando aumenta W no nos sirve de ayuda para poder discernir sobre la posibilidad de que exista o no distribución de las especies reactivas de hierro(II) entre el núcleo acuoso y la interfase.

Un camino que pudiera proporcionarnos la información que buscamos es el de comparar los datos cinéticos obtenidos para las distintas reacciones estudiadas en disoluciones concentradas de electrolito y en microemulsiones. Según se expuso anteriormente, de acuerdo con los datos cinéticos obtenidos y considerando las características de las especies reaccionantes, los procesos $\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe(CN)}_4(\text{bpy})^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe(CN)}_5(4\text{-CNpy})^{3-} + \text{CN}^-$ no sólo transcurren en la fase acuosa de los sistemas AOT-fase orgánica-agua, sino

DISCUSION

que ambos reactivos se encuentran localizados únicamente en dicha fase. Teniendo esto en cuenta, y sin olvidar el carácter cualitativo de esta comparación, sería de esperar que la velocidad de dichos procesos no fuera muy distinta en las microemulsiones estudiadas y en el seno de disoluciones acuosas, siempre que estuviera presente una fuerza iónica similar a la existente en la fase acuosa micelar. A este respecto, y basándonos en los datos obtenidos en el estudio de los cambios que sufre la longitud de onda del máximo de absorción de la banda de transferencia de carga metal-ligando del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$ en sistemas AOT-decano-agua, se ha estimado que para una relación molar $W=20$, la fuerza iónica presente en el núcleo acuoso de las micelas es del orden de $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. En la tabla 4.4 aparecen recogidos los datos cinéticos correspondientes a las distintas reacciones.

Los datos recogidos en la tabla 4.4 nos muestran que, en efecto, los procesos químicos que tienen lugar en la fase acuosa del sistema micelar y para los cuales los reactivos se localizan únicamente en dicha fase, no presentan diferencias importantes entre las constantes de velocidad cuando tienen lugar en microemulsiones w/o y en el seno de una disolución acuosa en presencia de una fuerza iónica similar. Sin embargo, cuando las especies reaccionantes son los complejos de hierro cis- $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$, las constantes de velocidad que se encuentran para ambos medios se diferencian, al menos, en un orden de magnitud. Esto puede tomarse como indicativo de la distinta situación energética de estas especies de hierro (II) en sistemas micelares y en el seno de una disolución acuosa. Además, en ambos casos es más pequeña la velocidad de la reacción en los sistemas AOT-fase orgánica-agua, lo que podría explicarse considerando las ecuaciones 4.38 y 4.43, dado que se esperan valores para las constantes de reparto y de intercambio iónico grandes. Si bien lo anterior parece indicarnos que, en efecto, los dos complejos de hierro(II) considerados se localizan entre las fases acuosa y micelar de los agregados micelares, parece necesario utilizar

DISCUSION

otras técnicas, no cinéticas, que nos permitan obtener más información al respecto.

Tabla 4.4

Reacción	$k/(\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1})$	$k_{ap}/(\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1})$
	NaNO_3 3 ($\text{mol}.\text{dm}^{-3}$)	AOT-decano-agua W=20
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.12	0.10
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$	0.40	0.29
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$	0.40	0.0041
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$	0.06	0.0058
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4-\text{CN})^{3-} + \text{CN}^-$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$

Conviene considerar un último punto referente a las microemulsiones utilizadas como medio de reacción. La conductividad de estos sistemas varía desde valores muy pequeños (núcleos acuosos dispersos en un medio orgánico), hasta valores elevados, probablemente debido al efecto de percolación (racimos de micelas que están íntimamente conectados mediante canales de agua)^{202,203}. El hecho de que grandes diferencias en las propiedades de transporte parezcan no influir en la velocidad de los procesos estudiados nos indica que la consideración del sistema como un medio formado por una fase acuosa, una fase orgánica y una interfase independientes entre sí es adecuada. Esto en realidad viene a decirnos que la

DISCUSION

aplicación del modelo de pseudofase es correcta en estos casos, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta que la velocidad de todos los procesos químicos estudiados es muy lenta comparada con el intercambio de materia entre las micelas inversas, que tiene lugar en una escala de tiempo mucho más corta^{69,78,79}.

4.3.- ESTUDIO CALORIMETRICO

Diversos autores han llevado a cabo estudios calorimétricos con el fin de obtener los coeficientes de reparto de diferentes especies químicas en las fases que conforman los sistemas micelares¹⁹²⁻¹⁹⁸, tanto directos como inversos, así como llegar a conocer el estado del agua que se localiza en el interior de las micelas de las microemulsiones inversas¹⁹². Esto nos hizo pensar en la posibilidad de, haciendo uso de técnicas calorimétricas, obtener información sobre la distribución de las especies $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ y Fe(bpy)_3^{2+} en las microemulsiones w/o a partir de los valores de las entalpías de transferencia. Se llevaron a cabo una serie de experiencias calorimétricas para medir la entalpía de transferencia de dichos complejos desde una disolución acuosa, hasta un sistema micelar inverso AOT/hidrocarburo/agua. Los resultados experimentales obtenidos para las microemulsiones no han permitido sacar información debido a los errores experimentales (los calores obtenidos son del mismo orden que dichos errores, por lo que no pueden obtenerse resultados fiables).

No obstante, un camino para conseguir información sobre la posible distribución de las especies de hierro(II) sería llevar a cabo un estudio calorimétrico en un sistema micelar directo AOT-agua. No hay que olvidar que en el sistema microemulsivo las especies

DISCUSION

$\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ y $\text{cis-Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ parecen encontrarse distribuidas entre la fase acuosa y la interfase, sin que dicha distribución se vea afectada por la naturaleza de la fase orgánica. Sin embargo, conviene hacer hincapié en las diferencias existentes entre una microemulsión inversa y un sistema micelar directo, entre las que cabe citar, por ejemplo, la diferente fuerza iónica presente en la fase acuosa, así como el muy distinto grado de disociación de las cabezas polares del tensioactivo AOT. De hecho, en micelas directas, aún cuando nos referimos a especies de carga opuesta a las cabezas polares del tensioactivo, suelen considerarse constantes de reparto en lugar de constantes de intercambio iónico (como suele hacerse en las microemulsiones inversas) dado que se admite la hipótesis de que todo el tensioactivo se encuentra disociado, hipótesis que no es aplicable en los sistemas inversos. Teniendo presente estas cuestiones, las experiencias calorimétricas llevadas a cabo en micela directa pueden tomarse como orientativas, en cuanto que nos pueden proporcionar información sobre la afinidad de las especies $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ por la fase micelar respecto de la que presentan por la fase acuosa en sistemas micelares directos, y esto si que puede extrapolarse a microemulsiones w/o cuando el tensioactivo presente sea el mismo.

Los resultados experimentales obtenidos en las medidas calorimétricas para sistemas micelares directos AOT/agua aparecen recogidos en las tablas 3.15 y 3.16. En este caso, se pudieron utilizar concentraciones de los complejos de Fe(II) adecuadas para que el error en las medidas experimentales fueran minimizados. Veamos a continuación como puede obtenerse información de estos datos.

Bury y colaboradores¹⁹⁹ han desarrollado un modelo químico calorimétrico basado en el modelo de pseudofase (ver estudio cinético de esta memoria), a partir del cual se puede llegar a conocer el coeficiente de reparto (P) y la entalpía de transferencia (ΔH_t°) de ambos

DISCUSION

complejos de hierro (II) estudiados, $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ y Fe(bpy)_3^{2+} , desde una disolución acuosa hasta otra micelar formada por agua y AOT.

El coeficiente de reparto de un soluto entre las fases acuosa y micelar puede definirse de la forma:

$$P = \frac{X_{mic}}{X_w} \quad (4.45)$$

donde X_{mic} y X_w son las fracciones molares del soluto en las fases micelar y acuosa respectivamente.

La entalpía molar de mezcla, ΔH_{mez}° , puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta H_{mez}^\circ = \alpha \Delta H_{mic}^\circ + (1-\alpha) \Delta H_w^\circ \quad (4.46)$$

donde α es la fracción de soluto solubilizado en la micela respecto de la cantidad de soluto total, mientras que ΔH_{mic}° y ΔH_w° representan las entalpías estándares molares de solubilización del soluto en las fases micelar y acuosa respectivamente.

Si se relacionan los parámetros α y P obtenemos la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{P (C_s - C_m)}{P (C_s - C_m) + 55.55} \quad (4.47)$$

en la que C_s y C_m son la concentración inicial y concentración micelar crítica (c.m.c.) del tensioactivo presente en el sistema.

A partir de las ecuaciones (4.46) y (4.47) podemos escribir:

donde $\Delta H_t^\circ = \Delta H_{mic}^\circ - \Delta H_w^\circ$ se define como la entalpía estándar de transferencia de 1 mol

DISCUSION

$$\Delta H_{mez}^{\circ} - \Delta H_w^{\circ} = \frac{\Delta H_t^{\circ}}{1 + [55.55/P(C_s - C_m)]} \quad (4.48)$$

de soluto de la fase acuosa a la pseudofase micelar. Se llevó a cabo el cálculo de la dilución de los diferentes complejos de hierro a las concentraciones utilizadas en las experiencias en disolución acuosa, es decir, ΔH_w° . Los resultados pusieron de manifiesto que este término se puede despreciar frente a ΔH_{mez}° en la expresión anterior.

El valor de la concentración micelar crítica puede determinarse a partir de los cambios que experimentan diferentes propiedades físicoquímicas del sistema AOT+agua al aumentar la concentración de tensioactivo presente en el medio. Algunas de estas propiedades físicas son la viscosidad, la densidad, la conductividad, la presión osmótica, etc. Siguiendo un método espectrofotométrico utilizado por diversos autores²⁰⁰, se han calculado los valores de la c.m.c. del AOT en disolución acuosa (micela directa) a partir de valores de absorbancia obtenidas al variar la concentración de tensioactivo presente en el medio, medidas a la longitud de onda óptima de cada uno de los complejos de hierro(II) estudiados ($\lambda_{m\acute{a}x.}(\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2) = 529 \text{ nm}$ y $\lambda_{m\acute{a}x.}(\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}) = 522 \text{ nm}$). Si se representa la relación $\text{Abs}/[\text{AOT}]$ frente a $[\text{AOT}]$ se observan dos lineales rectas en la misma gráfica, las cuales se cortan en un punto el cual corresponde al valor de la concentración micelar crítica del tensioactivo utilizado en presencia del reactivo en cuestión (figuras 4.11 y 4.12). Los resultados de dicha concentración para ambos complejos de hierro han resultado ser muy similares (c.m.c. $(\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2) \approx 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ y c.m.c. $(\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}) \approx 8.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$), como era de esperar. No obstante, dado que diversos autores²⁰¹ han apuntado que el uso de medidas de absorción UV-visible para el cálculo de la concentración micelar crítica de una

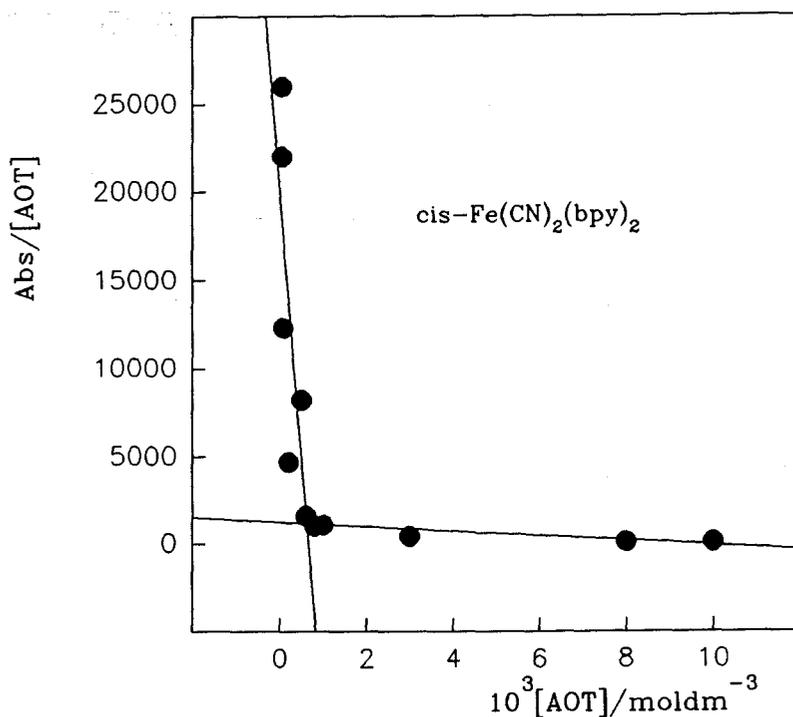


Figura 4.11: Representación gráfica la relación Abs/[AOT] frente a [AOT] para el complejo $\text{cis-Fe(CN)}_2(\text{bpy})_2$ en micela directa. $[\text{Fe(II)}] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
 $\lambda_{\text{max.}} = 529 \text{ nm}$

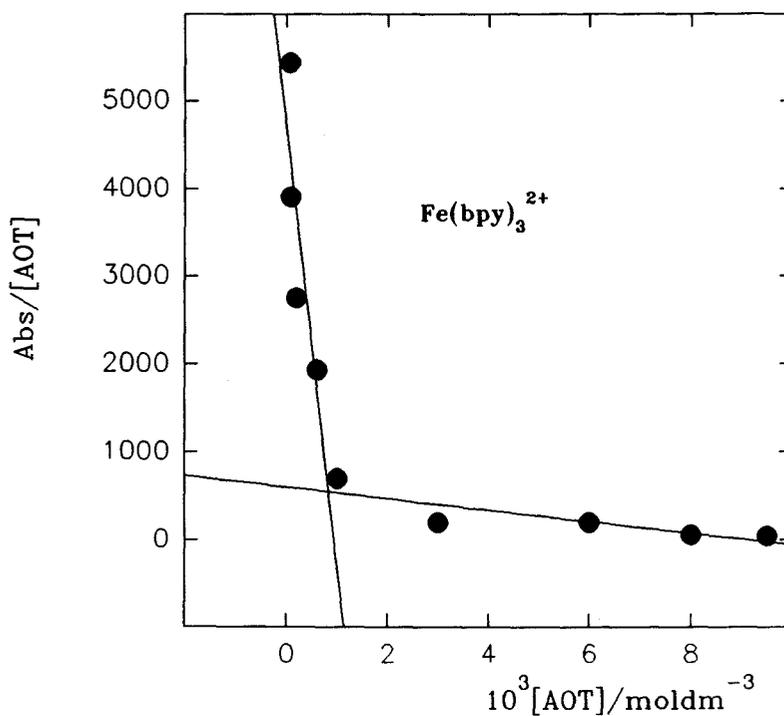


Figura 4.12: Representación gráfica de la relación Abs/[AOT] frente a [AOT] para el complejo Fe(bpy)_3^{2+} en micela directa. $[\text{Fe(II)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
 $\lambda_{\text{max.}} = 522 \text{ nm}$

DISCUSION

microemulsión está sometido a errores experimentales importantes, decidimos calcular la concentración micelar crítica del AOT mediante medidas de densidades de los sistemas AOT+agua, sujetas a errores experimentales mucho menores. En la figura 4.13 se puede observar la representación gráfica de los valores de densidad obtenidos frente a la concentración de tensioactivo presente en el medio. El valor de la concentración micelar crítica de AOT obtenido fue $\approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, el cual difería algo de los obtenidos a partir de medidas de absorbancia. En todos los cálculos hemos utilizado un valor de c.m.c. de $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Si se invierte la ecuación (4.48), teniendo en cuenta que $\Delta H_w^\circ \ll \Delta H_{mez}^\circ$, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\Delta H_{mez}^\circ} = \frac{1}{\Delta H_t^\circ} + \frac{1}{P \Delta H_t^\circ} \frac{55.55}{(C_s - C_m)} \quad (4.49)$$

Según esta ecuación, debería obtenerse una línea recta al representar $1/\Delta H_{mez}^\circ$ frente a $55.55/(C_s - C_m)$, de cuya ordenada en el origen se puede obtener el valor de ΔH_t° y el de P a partir de la pendiente (figura 4.14 y 4.15). Además, conocidos estos parámetros, se podrían obtener ΔG_t° y ΔS_t° haciendo uso de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G_t^\circ = -RT \ln P \quad (4.50)$$

$$\Delta G_t^\circ = \Delta H_t^\circ - T\Delta S_t^\circ \quad (4.51)$$

En las tablas 4.5 y 4.6 se recogen los resultados obtenidos.

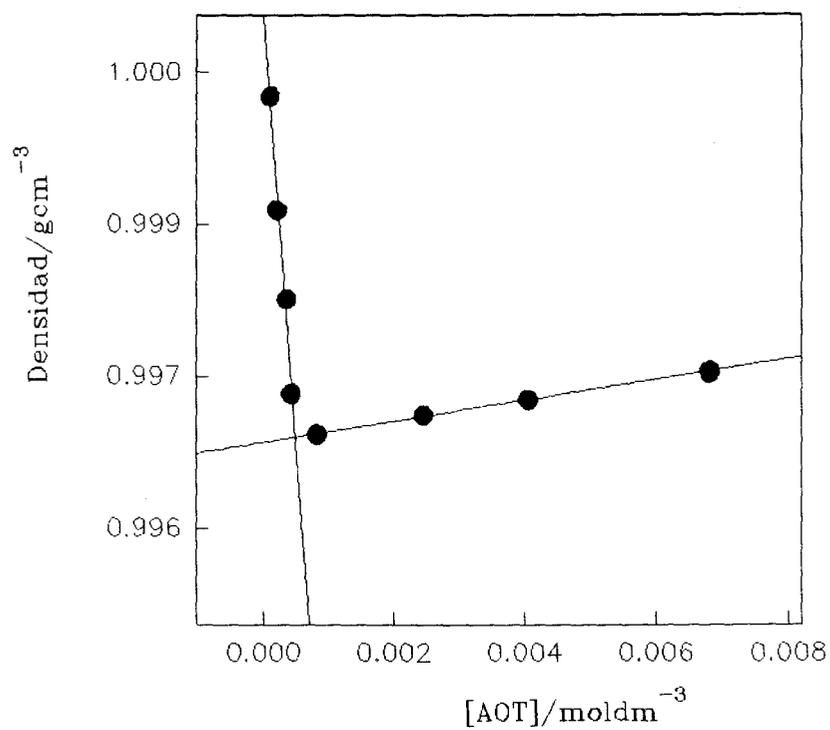


Figura 4.13: Representación gráfica de la densidad frente a la concentración de tensioactivo. $T^{\text{a}}=298\text{K}$

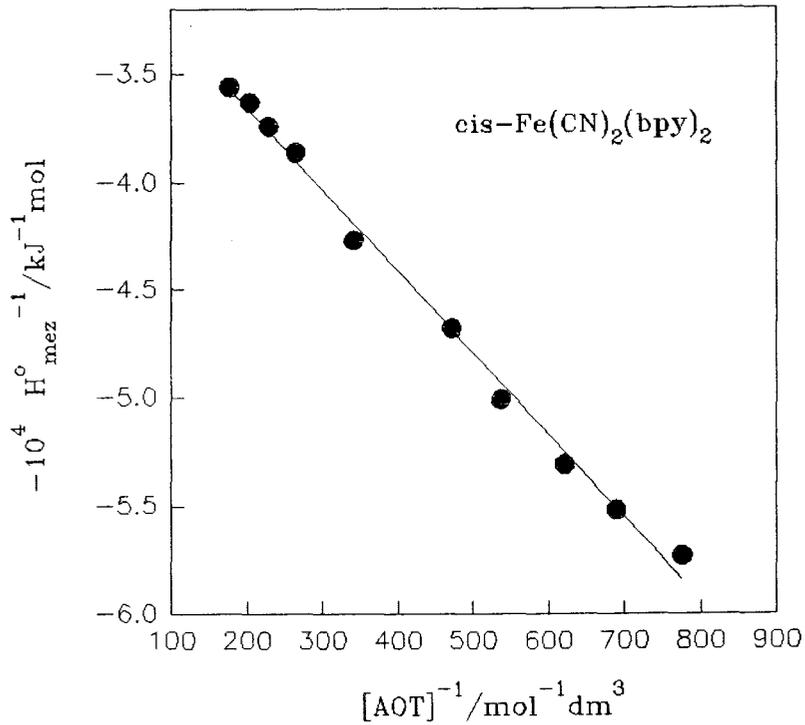


Figura 4.14: Representación gráfica de $1/\Delta H_{mez}^{\circ}$ frente a $1/[AOT]$ para la reacción $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$

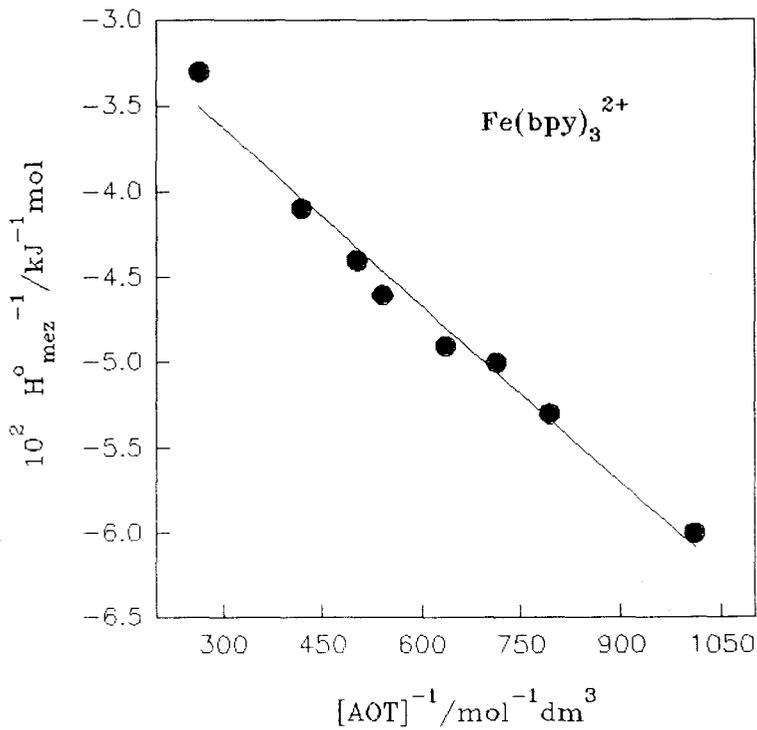


Figura 4.15: Representación gráfica de $1/\Delta H_{mez}^{\circ}$ frente a $1/[AOT]$ para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$

Tabla 4.5: Parámetros termodinámicos del complejo cis-Fe(CN)₂(bpy)₂ calculados a partir de medidas calorimétricas

$\Delta H_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
-3.5	-27.3	+0.08

Tabla 4.6: Parámetros termodinámicos del complejo Fe(bpy)₃²⁺ calculados a partir de medidas calorimétricas

$\Delta H_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
-35.8	-26.9	-0.03

DISCUSION

En cuanto al valor de P obtenido ($P(\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2) \approx 5 \cdot 10^4$ y $P(\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}) \approx 4 \cdot 10^4$), se observa que la constante de reparto correspondiente al complejo $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ es algo mayor que la del complejo neutro $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$. En principio cabría esperar una constante de reparto para el complejo catiónico mucho mayor que para el neutro, dado que el primero tiene una carga 2+ y las cabezas polares del tensioactivo son aniónicas, $-\text{SO}_3^-$. Sin embargo, existen otros factores a considerar. Mientras que la especie $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ tiene carácter hidrófilo, presentando una alta solubilidad en agua, el complejo $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$, debido a su carácter neutro y la hidrofobicidad de los ligandos biperidina, es poco soluble en agua (solubilidad $\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ¹⁹¹). Esto favorecerá la localización del complejo neutro de hierro(II) entre las cadenas lipófilas del AOT, siendo responsable del alto valor de la constante de reparto que se obtiene. En el caso de la especie $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$, su carácter hidrófilo tendería a disminuir P, dada su afinidad por la fase acuosa. De todas formas, los coeficientes de reparto obtenidos ponen de manifiesto la tendencia de ambos complejos de hierro(II) a localizarse, preferentemente, en la fase micelar de los sistemas micelares directos de AOT y puede considerarse como indicativo de que también existirá dicha preferencia en las microemulsiones inversas, en presencia del mismo tensioactivo. Este resultado estaría, además, de acuerdo con los datos cinéticos obtenidos.

Para terminar, falta comentar los resultados de los parámetros termodinámicos ΔH_t° , ΔG_t° y ΔS_t° obtenidos. Se observaron unos valores de las energías libres de transferencia negativas para ambos complejos, no existiendo diferencias cuantitativas claras entre ellas. Se puede, por tanto, decir que los procesos de transferencia de ambas especies desde una disolución acuosa hacia un sistema micelar directo son espontáneos. Por consiguiente, dichos complejos se estabilizan en una micela directa, lo cual es lógico si se tiene en cuenta las características de cada uno de ellos, la carga +2 del complejo catiónico, la baja solubilidad

DISCUSION

del neutro y el carácter hidrofóbico de los ligandos bipyridina presente en ambas especies. En cuanto a la entalpía y a la entropía de transferencia, según los resultados obtenidos, es la primera la que influye más favorablemente sobre la espontaneidad de los procesos.

5.- CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1) A partir de medidas de densidad se han calculado diversos parámetros estructurales de los sistemas micelares AOT/fase orgánica/agua utilizados como medio de reacción. En todos los casos se ha observado que tanto el radio del núcleo acuoso de las micelas como el número de agregación del tensioactivo que las forma son aproximadamente independientes de la naturaleza de la fase orgánica y de la concentración de AOT utilizada, cuando se mantiene constante la relación molar $W=[H_2O]/[AOT]$. Sin embargo, ambos parámetros experimentan un aumento cuando aumenta la cantidad de agua presente en el medio, es decir, al aumentar W . Esto va a permitir variar las características de las micelas presentes en los sistemas microemulsivos mediante la variación de la relación molar W . Hay que destacar que, además, los resultados obtenidos están de acuerdo con los obtenidos por otros autores para sistemas micelares similares, haciendo uso de técnicas como la dispersión de neutrones de ángulo pequeño o la dispersión de luz.

2) Se ha llevado a cabo un estudio cinético de las reacciones $Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_5(4-CNpy)^{3-} + CN^-$, $Fe(CN)_4bpy^{2-} + S_2O_8^{2-}$, $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$ y $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en diversos sistemas AOT/fase orgánica/agua variando

CONCLUSIONES

tanto la concentración de tensioactivo como la relación molar $W=[H_2O]/[AOT]$. En todos los casos se ha observado la misma ley de velocidad que en disolución acuosa convencional, es decir, todas las reacciones de transferencia electrónica estudiadas son de orden uno respecto a cada uno de los reactivos, mientras que la de sustitución de ligando es de verdadero primer orden a partir de una determinada concentración de ligando entrante.

3) Para todas las reacciones estudiadas, la constante de velocidad es independiente de la naturaleza de la fase orgánica presente en el medio, lo cual indica que los reactivos se encuentran localizados en el interior de las micelas ya sea en la fase acuosa, en la fase micelar o en ambas.

4) Las constantes de velocidad de las reacciones de transferencia electrónica estudiadas, calculadas dividiendo la constante observada de pseudoprimer orden por la concentración total (referida al volumen total) de reactivo utilizado en exceso, disminuyen al aumentar la concentración de tensioactivo cuando W permanece constante. Por el contrario, las constantes de velocidad calculadas dividiendo la constante observada de pseudoprimer orden por la concentración acuosa (referida únicamente al volumen de fase acuosa presente en el sistema micelar) del reactivo en exceso son independientes de la concentración de AOT para un valor de W fijo. Esto pone de manifiesto que la variación observada en el primer caso se debe a un efecto de dilución del reactivo en exceso cuando aumenta el número de micelas inversas presentes en el medio al aumentar la concentración

CONCLUSIONES

de tensioactivo.

5) Las constantes de velocidad de todos los procesos estudiados dependen de la relación molar $[H_2O]/[AOT]$. Estas tendencias han podido ser explicadas considerando la presencia de una elevada fuerza iónica en el núcleo acuoso de la micela y su variación con la relación molar W , así como el efecto de dicho parámetro sobre características de dicho núcleo acuoso como es, por ejemplo, la actividad del agua.

6) Si se comparan las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas en los sistemas micelares inversos AOT/fase orgánica/agua con las correspondientes constantes de velocidad en disolución acuosa en presencia de elevadas concentraciones de $NaNO_3$ como electrolito de fondo, se observa que son del mismo orden de magnitud para todos los procesos menos para aquellos en los que intervienen las especies $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$ y $Fe(bpy)_3^{2+}$. Dada la naturaleza hidrofóbica de los ligandos bipyridilos y el signo positivo de la carga de uno de estos complejos, cabe suponer que esta diferencia sea debida a una posible distribución de ambos compuestos de hierro entre las fases acuosa y pseudomicelar.

7) A fin de obtener más información sobre la distribución de los reactivos entre las distintas fases de la micela, se ha llevado a cabo una serie de experiencias calorimétricas las cuales indican que los complejos $cis-Fe(CN)_2(bpy)_2$ y $Fe(bpy)_3^{2+}$ se reparten entre las fases acuosa y micelar de los sistemas micelares

CONCLUSIONES

directos de AOT en agua. Se han extrapolado estos resultados, de manera cualitativa, para concluir que también en microemulsiones de agua en fase orgánica se produce dicha distribución.

6.- BIBLIOGRAFIA

BILIOGRAFIA

1. J.W. McBain, E.C.V. Cornish y R.C. Bowden; *Trans. Chem. Soc.* **101**, 2042 (1912)
2. N.K. Adam; *J. Phys. Chem.* **29**, 98 (1925)
3. A.S.C. Lawrence; *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660 (1938)
4. G.S. Hartley; *Kolloid-Z* **88**, 22 (1939)
5. H.B. Klevens; *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3526 (1948)
6. W.D. Harkins; *J. Chem. Phys.* **16**, 156 (1948)
7. A.N. Maitrer y H.-F. Eicke; *J. Phys. Chem.* **85**, 2687 (1981)
8. P.A. Winsor; "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds"; Butterworths Scientific Publications, England (1981)
9. J.H. Hildebrand y R.L. Scott; "The Solubility of Non-electrolytes"; 3^a ed. ReniholdPub., New-York (1977)
10. L.E. Sairen; "Micellization, Solubilization and Microemulsions"; K.L. Mittal; Editor, Vol 2, Plenum Press - New York (1977)
11. C. Tanford; *J. Phys. Chem.* **76**, 3020 (1972)
12. J.N. Israekhvili, D.J. Mitchell y B.W. Niham; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **72**, 1525 (1976)
13. D.J. Mitchell y B.W. Niham; *J. Chem Soc., Faraday Trans. II*, **77**, 601 (1981)
14. B. Lemaire, P. Bothorel y D. Roux; *J. Phys. Chem.* **87**, 1023 (1983)
15. J.W. Gibbs, *Collected Works* vol. 1; Yale University Press, New Haven, conn., pag. 55 (1948). Ver también F. P. Buff; *J. Chem. Phys.* **26**, 146 (1956)
16. W. Helfrich; *Z. Naturforsch, C* **28**, 693 (1973)
17. M.L. Robbins; "Micellization, Solubilization and Microemulsions" vol. 2; K. Mittal, Ed., Plenum, New York (1977)

BILIOGRAFIA

18. A. Calje, W. Atgerof and A. Vrij; "Micellization, Solubilization and Microemulsions", vol. 2; K. Mittal, Ed. , Plenum, New York (1977)
19. R. Ober y C. Taupin; J. Phys. Chem. 84, 2418 (1980)
20. M. Moha-Ouchane, J. Peyrelasse y C. Boned; Phys. Rev. A 35 (7), 3027 (1987)
21. D. Langevin; Acc. Chem. Res. 21, 255 (1988)
22. Y. Talman y S. Prager; J. Chem. Phys. 69, 2984 (1978)
23. P.G. Gennes y C. Taupin; J. Phys. Chem. 86, 2294 (1982)
24. A. De Geyer y T. Tabony; J. Chem. Phys. Lett. 113, 83 (1985) y J. Chem. Phys. Lett. 124, 357 (1986)
25. T.N. Zemb, S.T. Hyde, P.J. Derian, I. Barnes y B.W. Ninham; J. Phys. Chem. 91, 3814 (1987)
26. M. Devolaitzky, M. Guyot, M. Lagnes, J.P. Legerant, R. Oser, C. Sauterey y C. Taupin; J. Chem. Phys. 69, 3279 (1978)
27. J. Biais, M. Mercier, P. Bothorel, B. Clin, P. Labanne y B. Lemancean; J. Microsc. 121, 10 (1980)
28. H.-F. Eicke y H. Rehak; Helv. Chim. Acta 59, 2883 (1976)
29. B. Lindman, N. Kamenka, I. Kathopoulis, B. Brun y P.G. Nilson; J. Phys. Chem. 84, 2485 (1980)
30. S. Chiou y D. Shah; J. Colloid Int. Sci. 80, 49 (1981)
31. A.M. Cazabat y D. Langevin; J. Chem. Phys. 74, 3148 (1981)
32. H.B. Sturhmann; J. Appl. Crystallogr. 7, 173 (1974)
33. G.E. Hall y G.A. Kenney-Wallace; Chem. Phys. 32, 313 (1978)
34. M.P. Pileni, P. Brochette, B. Hickel y B. Lerebours; J. Colloid Int. Sci. 98, 549 (1984)
35. M. Cazabat, D. Langevin, J. Meunier, O. Abillon y D. Chatenay; "Macro- and Microemulsions"; D.O. Shah, ed., American Chem. Soc., Washington D.C. (1985)

BILIOGRAFIA

36. M.J. Hou y D.O. Shah; *Lagmuir* **3**, 1086 (1987)
37. S. Mukherjee, C.A. Miller y T. Fort Jr.; *J. Colloid Int. Sci.*, **91**, 223 (1983)
38. S. Brunetti, D. Roux, A.M. Belloaq y P. J. Bothorel; *J. Phys. Chem.* **87**, 1028 (1983)
39. D. Roux, A.M. Belloaq y P. Bothorel; "Surfactants in Solution"; K.L. Mittal y B. Lindman, Eds., Plenum, New York (1984)
40. B.W. Niham, S.J. Chen y D.F. Evans; *J. Phys. Chem.* **88**, 5855 (1984)
41. C.A. Martin y L.J. Magid; *J. Phys. Chem.* **85**, 3938 (1981)
42. M.J. Hou, M.Kim y D.O.Shah; *J. Colloid Int. Sci.* **123**, 398 (1988)
43. S. Bisal, P.K. Bhattacharya y S.P. Monlik; *J. Phys. Chem.* **94**, 350 (1990)
44. J. Lang, N. Lalem y R. Zana; *Colloids and Surfaces* **68**, 199 (1992)
45. J.F. Jeng y C.A. Miller; "Surfactants in Solution"; K. L. Mittal y B. Lindman, Eds., Plenum, New York (1984), Pág. 182
46. B. Badwell y E. Gulari; *J. Colloid Int. Sci.* **102**, 88 (1984)
47. E.B. Leodides y T.A. Hatton; *Lagmuir* **5**, 741 (1989) y referencias que contiene
48. C. Cabas y P. De Lord; *J. Phys. Lett.* **41**, 455 (1980)
49. D.G. Oakenfull; *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I* **76**, 1875 (1980)
50. B.H. Robinson, C. Toprakcioglu y J.C. Dore; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **80**, 13 (1984)
51. C. Izquierdo, M.L. Moyá, J.L. Usero y J. Casado; *Monast. Chem.* **123**, 383 (1992)
52. C. Toprakcioglu, J.C. Dore, B.H. Robinson, A. Howe y P. Chieux; *J. Chem. Soc.,Faraday Trans. I* **80**, 413 (1982)
53. M. Zulauf y H.-F. Eicke; *J. Phys. Chem.* **94**, 350 (1990)
54. H.-F. Eicke; *Chimia* **36**, 241 (1982)

BILIOGRAFIA

55. P.L. Luisi, M. Giomini, M.P. Pileni y B.H. Robinson; *Biochim. et Biophys. Acta* 947, 209 (1988)
56. P. Linse; *J. Phys. Chem.* 90, 4992 (1989)
57. M. Wong, J.K. Thomas y M. Gratzel; *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2391 (1976)
58. M. Wong, J.K. Thomas y T. Nowak; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4730 (1977)
59. H. Kondo, I. Niwa y J. Sunamoto; *J. Phys. Chem.* 86, 4826 (1982)
60. A. Goto, H. Yoshioka, H. Kishimoto y T. Fujita; *Termichimica Acta* 163, 139 (1990)
61. H. Hauser, G. Haring, A. Pande y P.L. Luisi; *J. Phys. Chem.* 93, 7869 (1989)
62. G. Onori y A. Santucci; *J. Phys. Chem.* 97, 5430 (1993)
63. B.M. Fung y J.L. Adams; *Biochim. et Biophys. Acta* 451, 313 (1976)
64. L. Liu y J.L. Fendler; *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7490 (1978)
65. R. Kubik, H.-F. Eicke y B. Jönsson; *Helv. Chim Acta* 65, 170 (1982)
66. M.J. Politi y H. Chaimovich; *J. Phys. Chem.* 90, 282 (1986)
67. W.I. Higuchi, J. Misra; *J. Pharm. Sci.* 51, 455 (1962)
68. F.M. Menger y J.H. Saito; *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4376 (1978)
69. P.D.I. Fletcher y B.H. Robinson; *Ber Bunsenges Phys. Chem.* 85, 863 (1981)
70. N.J. Bridge y P.D.I. Fletcher; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79, 2161 (1983)
71. E. Keh y B. Valeur; *J. Colloid Interf. Sci.* 79, 465 (1981)
72. E. Bardez, E. Mounier y B. Valeur; *J. Phys. Chem.* 89, 5031 (1985)
73. C. Petit, P. Brochette y M.P. Pileni; *J. Phys. Chem.* 90, 6517 (1986)
74. E. Gelade y F.C. De Schryver; "Reverse Micelles"; P.L. Luisi y B. Straus, eds., Plenum Press (1976)
75. J.M. Funis, P. Brochette y M.P. Pileni; *J. Colloid Int. Sci.* 97, 552 (1984)

BILIOGRAFIA

76. E. Ródenas y E. Pérez-Benito; *J. Phys. Chem.* **95**, 4552 (1991)
77. T.F. Hunter; *Chem. Phys. Lett.* **75**, 152 (1980)
78. S.M. Hubig y M.A.J. Rodgers; *J. Phys. Chem.* **94**, 1933 (1990)
79. P.D.I. Fletcher, A. Howe y B.H. Robinson; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **83**, 985 (1987)
80. J. Tabony; *Chem. Phys. Lett.* **113**, 75 (1985)
81. B. Valeur y E. Bardez; "Structure and Reactivity in Reverse Micelles"; M.P. Pileni, Ed., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio (1989), Pág. 103
82. M. Miyoshi y G. Tomita; *Z. Naturforsch* **35b**, 736 (1980)
83. P.D.I. Fletcher, N.M. Perruis, B.H. Robinson y C. Toprakcioglu; "Reversed Micelles"; P.L. Luisi y B. Straus, eds., Plenum Press, New York (1984), Pág. 323
84. F.M. Menger y K. Yamada; *J. Am. Chem. Soc.* **201**, 6731 (1979)
85. R.E. Smith y P.L. Luisi; *Helv. Chim. Acta* **63**, 2302 (1980)
86. F.M. Menger y G. Saito; *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4376 (1978)
87. O.A. El Seoud y R.C. Vieira; *J. Colloid Int. Sci.* **93**, 289 (1983)
88. O.A. El Seoud y A.M. Chruletto; *J. Colloid Int. Sci.* **95**, 163 (1983)
89. M.A. López-Quintela y J. Rivas, "Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems"; D.M. Bloor y E. Wyn-Jones, Eds., Kluwer Academic: Dordrecht (1990)
90. P. Lianos y J.K. Thomas; *J. Colloid Int. Sci.* **117**, 505 (1987)
91. S. Vera y E. Ródenas; *Anales de Química* **84**, 174 (1988)
92. F. M. Menger y J. Portnoy; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4698 (1967)
93. a) E. Pelizzetti, E. Fiscaro, C. Minero, A. Sassi y H. Hidaka; *J. Phys. Chem.* **95**, 761 (1991)
b) F. Ortega, y E. Ródenas; *J. Phys. Chem.* **90**, 2408 (1986)
94. E. Pelizzetti y E. Pramauro; *Inorg. Chem.* **18**, 882 (1979)

BILIOGRAFIA

95. C. Bravo, J.R. Leis y M. E. Peña; *J. Phys. Chem.* **96**, 1957 (1992)
96. a) F. Ortega y E. Ródenas; *Trans. Met. Chem.* **11**, 351 (1986)
b) F. Ortega y E. Ródenas; *J. Phys. Chem.* **90**, 2408 (1986)
97. C. A. Bunton, L. S. Romsted y G. Savelli; *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1253 (1979)
98. L. García-Río, J. R. Leis, M.E. Peña; *J. Phys. Chem.* **97**, 3437 (1993)
99. R. Da Rocha Pereira, D. Zanette y F. Nome; *J. Phys. Chem.* **94**, 356 (1990)
100. C. J. O'Connors, E. J. Frenkler y J. H. Frenkler; *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 600 (1973)
101. C. J. O'Connors, E.J. Frenkler y J. H. Frenkler; *J. Chem. Soc. Dalton* **625** (1974)
102. C. J. O'Connors, E. J. Frenler y J. H. Frenkler; *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 370 (1974)
103. M. Valiente y E. Ródenas; *J. Phys. Chem.* **95**, 3368 (1991)
104. P.D.I. Fletcher y B.H. Robinson; *Techn. and Applications of Fast Reactions in Solutions* **283** (1979)
105. P.D.I. Fletcher y B.H. Robinson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **80**, 2417 (1984)
106. E. Muñoz, C. Gómez-Herrera, M.M. Graciani, M.L. Moyá y F. Sánchez; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1), 129 (1991)
107. C. Gómez-Herrera, M.M. Graciani, E. Muñoz, M. L. Moyá y F. Sánchez; *J. Coll. Int. Sci.* **141**, 454 (1991)
108. a) C. Izquierdo, J. Casado, A. Rodríguez y M.L. Moyá; *Int. J. Chem. Kinet.* **24**, 19 (1992)
b) M. L. Moyá, C. Izquierdo y J. Casado; *J. Phys. Chem.* **95**, 6001 (1991)
109. V. Athanassakis, C. A. Bunton y F. de Buzzaccarini; *J. Phys. Chem.* **86**, 5002 (1982)
110. K. Martinek, A.V. Levashov, N.C. Klyachko y I.V. Berezin; *Dok. Akad.*

BILIOGRAFIA

- SSSR Eng. ED. 236, 951 (1978)
111. P.D.I. Fletcher y B.H. Robinson; J.Chem.Soc. Farady Trans. I 81, 2667 (1985)
112. T.A. Hatton; ACS. Symp. Ser. 342, 170 (1987)
113. M.V. Genkin, R.M. Davydov, L.H. Blovolova, A.N. Yuschishina y O.V. Krylov; J. Mol. Catalysis 56, 249 (1989)
114. K. Bergström y K. Holmberg; Colloids and Surfaces 63, 273 (1992)
115. T.E. Bausch, P.K. Plucinski y W. Nitsch; J. Colloid Int. Sci. 150 (1), 226 (1992)
116. a) M. Dekker, R. Hilhorst y C. Laane; Anal. Biochem. 178, 217 (1989)
- b) S.R. Dungan, T. Bauch, T.A. Hatton, P. Plucinski y W. Nitsch; J. Colloid Int. Sci. 145, 33 (1991)
- c) J.P. Samara, K.M. Lee y J.-F. Biellmann; Eur. J. Biochem. 163, 609 (1987)
117. R. De Lisi, C. Génova y V. Turco Liveri; J. Coll. Int. Sci. 95, 428 (1983)
118. A. D'Aprano, I.D. Donato, F. Pinio y V. Turco Liveri; J. Sol. Chem. 18, 949 (1989)
119. A. D'Aprano, I.D. Donato, F. Pinio y V. Turco Liveri; J. Sol. Chem. 18, 589 (1989)
120. A. D'Aprano, F. Pinio y V. Turco Liveri; J. Sol. Chem. 20, 301 (1991)
121. J. Burgess y M.S. Patel; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 783 (1993)
122. J. Holluta y W. Hermann; Z. Phys. Chem. 166, 453 (1933)
123. R. W. Chlebeck y M. W. Lister; Can. J. Chem. 44, 437 (1966)
124. M. K. Basu y M. N. Das; J. Chem. Soc. A, 2181 (1968)
125. M. R. Kershaw y J. E. Prue; Trans. Faraday Soc. 63, 1198 (1967)
126. A. R. Olson y T.R. Simonson; J. Chem. Phys. 17, 1167 (1949)
127. R. W. Chlebeck y M. W. Lister; Can. J. Chem. 45, 2411 (1967)

BILIOGRAFIA

128. R. W. Chlebeck y M. W. Lister; *Can. J. Chem.* **49**, 2943 (1971)
129. V. Holba y J. Benko; *Chem. Zvesti.* **28**, 24 (1974)
130. J. Burgess; *J. Chem. Soc. A*, 2351 (1970)
131. M. C. Carmona; Tesis de Licenciatura, Sevilla (1979)
132. J. Baños, F. Sánchez Burgos, M.C. Carmona; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985)
133. M.A. Rodríguez Rodríguez; Tesis Doctoral, Sevilla (1988)
134. H. E. Toma y J. M. Malin; *Inorg. Chem.* **12**, 1039 (1988)
135. M. A. Blesa, J. A. Olabe y P. J. Aymonino; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1196 (1976)
136. H. E. Toma y J. M. Malin; *Inorg. Chem.* **13**, 1772 (1974)
137. M. A. Blesa, I. A. Funai, P. J. Morando y J. A. Olabe; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2092 (1977)
138. N. E. Katz, M. A. Blesa, J. A. Olabe y P. J. Aymonino; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1603 (1978)
139. N. E. Katz, P. J. Aymonino, M. A. Blesa y J. A. Olabe; *Inorg. Chem.* **17**, 556 (1978)
140. P. J. Morando y M. A. Blesa; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2147 (1982)
141. H. E. Toma, J. M. Martins y E. Giesbrecht; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1610 (1978)
142. Z. Bradic, M. Prismabic y S. Asperger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 353 (1975)
143. I. Murati, D. Palovic, A. Sustra y S. Asperger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 500 (1978)
144. D. Palovic, D. Sustic y S. Asperger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2406 (1976)
145. M. J. Blandamer, J. Burgess, K. Morcom y R. Sherry; *Trans. Met. Chem.* **8**, 354 (1983)

BILIOGRAFIA

146. M. L. Moyá, A. Barrio, M. M. Graciani, R. Jiménez, E. Muñoz y J. Burgess; *Trans. Met. Chem.* **16**, 165 (1991)
147. C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell y S. Alunni; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 502 (1983)
148. D. Palovic, S. ASperger, A. Hang, V. Sucic y A. Sustra; *Acta Pharm. Jugosl.* **32**, 153 (1982)
149. T. R. Sullivan, D. R. Stranks, J. Burgess y R. I. Haines; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1460 (1977)
150. M. J. Blandamer, J. Burgess y R. I. Haines; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1293 (1976)
151. J. Benko, O. Vallárová, O. Grancicová y V. Holba; *J. Coord. Chem.* **14**, 175 (1985)
152. G. C. Pedrosa, N. L. Hernández, N. E. Katz y M. Katz; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2297 (1982)
153. A. Barrio, M.M. Graciani, E. Muñoz, F. Sánchez, M. L. Moyá, S. Alshehri y J. Burgess; *Trans. Met. Chem.* **17**, 231 (1992)
154. J. Burgess y C. D. Hubbard; *Inorg. Chimica Acta* **64**, L71 (1982)
155. M. J. Blundell, J. Burgess y C. D. Hurbbard; *Inorg. Chimica Acta* **155**, 165 (1989)
156. M.J. Blandamer, J. Burgess, N.V. Reed y P. Wellings; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (12), 3245 (1981)
157. J. Burgess, D. N. Drasdo y B. Shraydeh; *J. Chem. Res.* 288 (1992)
158. E. Muñoz, M. M. Graciani, R. Jiménez, A. Rodríguez, M. L. Moyá y F. Sánchez *Int. J. Chem. Kinet.* (en prensa)
159. J. Burgess; *J. Chem. Soc. A*, 2114 (1970)
160. M. J. Blandamer, J. Burgess y R. I. Haines; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 963 (1978)
161. J. Burgess y R. H. Prince; *J. Chem. Soc. A*, 1772 (1966)
162. J. Burgess; *J. Chem. Soc. A*, 2571 (1968)

BILIOGRAFIA

163. A.P. Szecky, S.S. Miller y A. Haim; *Inorg. Chim. Acta* **28**, 189 (1978)
164. A.A. Schilt; *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3000 (1960)
165. F.H. Burstall y R.S. Nyholm; *J. Chem. Soc.* 3570 (1952)
166. C. Izquierdo, M.L. Moyá, J.L. Usero y J. Casado; *Monatsh. Chem.* **123**, 383 (1992)
167. S.J. Ashcroft, D.R. Booker y J.C.R. Turner; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 145 (1990)
168. G.S. Kell; *J. Chem. Eng. Data* **20**, 91 (1975)
169. J. Ortega y M.I. Paz-Andrade; *J. Chem. Eng. Data* **31**, 231 (1986)
170. T. W. Swadle; *Coord. Chem. Rev.* **14**, 217 (1974)
171. M.J. Blandamer, J. Burgess y R.I. Haines; *J. Chem. Soc. Dalton*, 244 (1978)
172. I. Tejera, R. Jiménez, A. Rodríguez, F. Sánchez y M.L. Moyá; *React. Kinet. Catal. Lett.* **46** (2), 427 (1992)
173. A. Al-Alousy, S. Alshehri, J. Burgess, M.M. Graciani, M.L. Moyá, E. Muñoz, A. Rodríguez y F. Sánchez; *Trans. Met. Chem.* (en prensa)
174. a) H. E. Toma y J. M. Malin; *Inorg. Chem.* **12**, 2080 (1973)
- b) I. Murati, D. Sustic y S. Asperger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1196 (1976)
175. A.L. Lehninger; "Bioquímica", ed. Omega, cap.22 (1982)
176. H. Horning, G.L. Zimmerman y W.F. Libby; *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3808 (1950)
177. J. Suurkuus y I. Wadsö; *Chem. Scripta* **20**, 155 (1982)
178. A. D'Aprano, I. D. Donato, F. Pinio y V. Turco Liveri; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 132 (1979)
179. R. A. Day, B. H. Robinson y J. H. R. Doherty; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 132 (1979)
180. a) J. M. Furois, P. Brochette y M. P. Pileni; *J. Coll. Int. Sci.* **97**, 552 (1984)

BILIOGRAFIA

- b) P. Brochette, T. Zemb, P. Mathis y M. P. Pileni; *J. Phys. Chem.* **91**, 1444 (1987)
181. a) M. Kotlarchyk, S. M. Chen y J. S. Huang; *J. Phys. Chem.* **86**, 3275 (1982)
M. Kotlarchyk, S. M. Chen y J. S. Huang; *Phys. Rev. A*, **28**, 508 (1983)
- b) M. Brouwer, E. A. Nieuvenhuis y M. Kops-Werhoven; *J. Coll. Int. Sci.* **92**, 57 (1983)
- c) G. Peck, R. S. Schechter y K. P. Johnston; *J. Phys. Chem.* **95**, 9541 (1991)
182. A. Goto, H. Yoshioka, H. Kishimoto y T. Fujita; *Lagmuir* **8**, 441 (1992)
183. R. A. Robinson y R. H. Stokes; *Electrolyte Solutions*, Butterwoths Scientific Publications, London, (1959)
184. a) G. Onori y A. Santucci; *J. Phys. Chem.* **97**, 5430 (1993)
- b) E. Bardez, M. J. Goguillon, E. Keh y B. Vallur; *J. Phys. Chem.* **88**, 1909 (1984)
185. a) A. D'Aprano, G. D'Arrigo, A. Paparelli, M. Goffredi y V. T. Livery; *J. Phys. Chem.* **97**, 3614 (1993)
- b) A. Jada, J. Lang, R. Zana, R. Makhloufi, E. Hirsch y S. J. Candau; *J. Phys. Chem.* **94**, 387 (1990)
186. M. C. Carmona, J. Velasco, E. Dobarganes y F. Sánchez; *An. Quim.* **80**, 381 (1984)
187. J. Rodríguez, F. Sánchez y E. Dobarganes; *An. Quim.* **72**, 592 (1979)
188. a) J. Burgess; *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 1957 (1970); *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 1369 (1970); *Spectrochim. Acta, Part A*, **45**, 159 (1989) y *J. Organomet. Chem* **19**, 218 (1969)
- b) A. Al-Alousy y J. Burgess; *Trans. Met. Chem.* **12**, 565 (1987)
189. M. L. Moyá, A. Rodríguez y F. Sánchez; *Inorg. Chim. Acta* **197**, (1992)
190. S. Bisal, P. Kumar y S. D. Moulik; *J. Phys. Chem.* **94**, 350 (1990)

BILIOGRAFIA

191. a) E.M. Kosower y M. Mohammed; *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3271 (1968)
b) E. M. Kosower; *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3253 (1958)
192. A. D'Aprano, I. Donato, F. Pinio y V. T. Livery; *J. Sol Chem.* **19**, 1055 (1990)
193. E. Fisicaro, E. Pelizzetti, M. Babieri, P. Savarino y G. Viscardi
Termochimica Acta **162**, 277 (1990)
194. C. Treiner y R. Bury; *Prog. Colloid Polym. Sci.* **84**, 108 (1991)
195. D. Attwood, E. Boitard, J.-P. Dubés y H. Tachoire; *J. Phys. Chem.* **96**, 11018 (1992)
196. A. D'Aprano, I. D. Donato, M. Goffredi y V. T. Livery; *J. Sol. Chem.* **21**, 323 (1992)
197. M. S. Bakshi, R. Crisantino, R. De Lisi y S. Milioto; *J. Phys. Chem.* **97**, 6914 (1993)
198. G. Pitarresi, C. Sbriziolo, M. L. Turco Livery y V. Turco Livery; *J. Sol. Chem.* **22**, 279 (1993)
199. R. Bury, C. Treiner, J. Chevalet y A. Makayssi; *Anal. chim. Acta* **251**, 69 (1991)
200. L. J. Magid, K. Kon-no y C. A. Martin; *J. Phys. Chem.* **85**, 1434 (1981)
201. K.G. Furton y A. Norelus; *J. Chem. Ed.* **70**, 254 (1993)
202. A. M. Cazabat, B. Chatenay, D. Langevin y J. Meunier; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **76**, 291 (1982)
203. S. Bhattachrya, J. P. Stokes, M. W. Kim y J. S. Huang; *Phys. Review Letters* **55**, (1985)

UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ

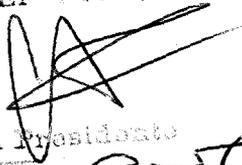
Reunido el Tribunal Académico en sesión ordinaria celebrada en el día de la fecha, para juzgar al Tesis Doctoral de

D. María del Pilar López Corzo
titulada Estudio de la reactividad química en sistemas Miscelares
Truena

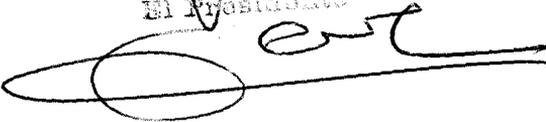
acordó otorgarle la calificación de APTO CON LAUDE

Bogotá, 24 de JUNIO de 1974

El Vocal,



El Presidente



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

