

ESTUDIO DE SISTEMAS DE MICELAS MEZCLADAS. COMPARACIÓN Y VALIDACIÓN DE MODELOS DE MICELIZACIÓN.

Tesista: **Romina Belén Pereyra. Físicoquímica**

Director: **Erica Patricia Schulz. Físicoquímica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur**

Codirector: **Hernán Alejandro Ritacco. Departamento de Física. Universidad Nacional del Sur**

La relevancia práctica de los surfactantes y sus estructuras de agregación se debe principalmente a sus capacidades de solubilización y emulsificación. Las micelas se utilizan en aplicaciones de vanguardia, por ejemplo, en el transporte de drogas oncológicas.

Las mezclas de surfactantes se usan en muchas aplicaciones en vez de los anfífilos puros porque tienen propiedades mejoradas en comparación con la suma de las propiedades de los componentes puros (sinergia). Una buena descripción, caracterización y predicción del comportamiento de los sistemas micelares es necesaria para su aplicación racional. Un panorama adecuado de las propiedades termodinámicas de los sistemas micelares es una herramienta valiosa para un tecnólogo en surfactantes para diseñar y seleccionar mezclas no ideales de surfactantes con propiedades únicas y deseadas, como ser interacciones muy atractivas que pueden resultar en concentraciones micelares críticas (CMC) de mezclas sustancialmente más bajas que la de los surfactantes puros que las componen.

Un problema relevante es la determinación de la fracción molar de cada surfactante en los agregados ya que el experimentador sólo tiene acceso a la composición micelar total de la solución. Por lo tanto, la composición de las micelas tiene que ser determinada experimentalmente o calculada sobre la base de un modelo termodinámico parametrizado con propiedades fisicoquímicas, principalmente la CMC.

Dentro de los métodos para el estudio de la formación de micelas se encuentra la *Teoría de Soluciones Regulares (TSR)*¹⁻² que ha sido desarrollado para el tratamiento termodinámico de las no idealidades en los sistemas micelares mezclados sobre la base del *Modelo de Separación de Pseudo Microfases* y es extensamente utilizado para mezclas binarias de surfactantes. La TSR asume que las expresiones de los coeficientes de actividad, y por ende también la energía libre de mezclado en exceso, son simétricas con respecto a la composición de surfactantes en los agregados. Algunos autores han implementado las formulaciones asimétricas de Margules³ en sistemas binarios resolviendo los modelos en forma iterativa y local para cada composición de las mezclas. Un problema mayor que ocurre cuando los modelos se resuelven localmente para cada composición de las mezclas es que se obtienen diferentes parámetros Margules para cada composición de las mezclas y por lo tanto, la ecuación de Gibbs-Duhem no se satisface.

Recientemente hemos desarrollado en el grupo un método (Equation Oriented Mixed Micellization Modelling - EOMMM) basado en la Optimización Orientada a Ecuaciones⁴, minimizando la energía libre total del diagrama de fases y utilizando formulaciones de Margules asimétricas. Este método no se restringe al número de componentes, garantiza la aplicabilidad de la relación de Gibbs-Duhem y permite contemplar los casos de surfactantes iónicos y no iónicos con y sin electrolitos soporte con expresiones apropiadas para las actividades⁵.

En esta tesis se estudian y analizan los modelos de termodinámica de micelización y se busca validar y mejorar el modelo recientemente propuesto en el grupo mediante el estudio de sistemas que no cumplen con las suposiciones de la TSR, en especial sistemas asimétricos. Para demostrar las ventajas del EOMMM, se ha estudiado un sistema que a *prima facie* resultaba fuertemente no ideal y asimétrico por las muy diferentes estructuras de los surfactantes: el sistema cataniónico acuoso dehidrocolato de sodio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio.⁶ También se ha estudiado un sistema tricomponente que presenta un dominio con coacervato: mezclas de DTAB; 10-undecenoato de sodio y dodecanoato de sodio⁷. La representación apropiada de la energía de exceso de este sistema requirió el uso de formulaciones de Margules de cuarto orden. Además fue estudiado el sistema triton x100-bromuro de dodeciltrimetilamonio, el cual se ha caracterizado por los notables cambios en el tamaño y en la movilidad electroforética de las micelas.⁸ Finalmente, se han estudiado con EOMMM mezclas de homólogos, lo que permite tener una visión más detallada del mecanismo y la energética mediante los cuales se produce la no idealidad de mezclado. Este trabajo se encuentra en redacción.

1- Holland, P. M. and Rubingh, D. N.. In Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 501; American Chemical Society: Washington, DC, 1992, Chapters 1 y 2: "Modeling Mixed Surfactant Systems".

2- Holland P.M.; Rubingh D.N. "Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model". *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1984-1990.

3- Mukhopadhyay, B.; Basu, S.; Holdaway M. J. "A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach". *Geochim.Cosmochim.Acta.* **1992**, 57, 277–283.

4- Schulz E.P., Durand G.A. "Equation oriented mixed micellization modeling based on asymmetric Margules-type formulations". *Comput. Chem. Eng.* 87, **2016**, 145–153.

5.- Letellier, P.; Mayaffre, A. and Turmine, M. "Thoughts on the ideal behavior of mixed micelles and the appropriate application of regular solution theory (RST)". *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 354, 248–255.

6.- Pereyra R.B.; Schulz E.P.; Durand, G.A.; Ritacco H.A.; Schulz P.C. "Thermodynamic analysis of an asymmetric system: Aqueous sodiumdehydrocholate- hexadecyltrimethylammonium bromide mixedmicelles" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 509 (**2016**) 675–683.

7.- Pereyra R.B.; Schulz E.P.; Durand, G.A.; Rodriguez J.; Minardi R.; Ritacco H.; Schulz P.C. "Equation oriented mixed micellization modeling of a subregular ternary surfactant system with potential medical applications." *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 56 (39) (**2017**) 10972–10980.

8.-Serafini P.; Fernández Leyes M.; Sánchez M. J.; Pereyra R.B.; Schulz E.P.; Durand, G.A.; Schulz P.C. Ritacco H.A. "The aqueous Triton X-100 - Dodecyltrimethylammonium bromide micellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis." *Colloids and surfaces A* 559 (**2018**) 127-135