

Coeficiente de actividad de $C_{16}E_{20}$ en solución acuosa a 25 °C a partir de Equilibrio Solución-Superficie (ESS)

$C_{16}E_{20}$ Activity Coefficient in Watery Solutions at 25 °C from the Surface Balance Solution

Julio Alberto Clavijo Penagos^{1,2*}, Jesús Gracia Fadrique²

¹ Laboratorio de Investigaciones Básicas, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá

² Laboratorio de superficies, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

FECHA DE ENTREGA: 18 DE FEBRERO DE 2016

FECHA DE EVALUACIÓN: 18 DE MARZO DE 2016

FECHA DE APROBACIÓN: 19 DE ABRIL DE 2016

Resumen En este trabajo se presentan resultados de tensión superficial de soluciones acuosas del tensoactivo no iónico de tipo etoxilado Polioxietilén (20) Cetil éter (alcohol cetílico etoxilado con 20 moles de óxido de etileno, $C_{16}E_{20}$, Brij 58) a 25 °C a varias concentraciones, obtenidos mediante el método del anillo de DuNoüy, así como de concentración micelar crítica (CMC) y de coeficiente de actividad a dilución infinita obtenidos mediante equilibrio solución superficie a la misma temperatura. Los resultados se discuten en términos de la idealidad de la solución a las distintas concentraciones trabajadas y se comparan con otros valores reportados en la literatura, y se discute sobre la utilidad del equilibrio solución superficie para la determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita.

Abstract This document presents the results of superficial tension of non-ionic tensoactive watery solutions of the type polyoxyethylene ethoxylated (20) cetyl ether (cetyl ethoxylated alcohol with 20 moles of ethylene oxide, $C_{16}E_{20}$, Brij 58) at 25 °C at various concentrations, obtained through the DuNoüy ring, as well as critical micelle concentration (CMC) and coefficient of infinite dilution activity obtained through surface balance solution at the same temperature. The results are discussed with respect to the ideal solution regarding the concentrations used. We also compare other values reported in the literature and we discuss the utility of the surface balance solution to determine activity coefficients at infinite dilution.

Palabras Clave: aro de DuNoüy, C16E20, coeficientes de actividad, dilución de actividad infinita

* jaclavijop@gmail.com

Keywords: DuNoüy ring, C16E20, activity coefficients, infinite dilution activity

1. Introducción

Los tensoactivos no iónicos son compuestos bien conocidos, y de gran importancia para la industria y la comunidad de la ciencia de superficies e ingeniería química. Es bien sabido que la mayoría de las mezclas que presenta el fenómeno conocido como mínima temperatura crítica de solución (Low critical Solution temperature LCST) incluyen agua en sus componentes [1,2] y tensoactivos no iónicos tales como 2 - butoxietanol como solutos [3]. Si bien se puede encontrar en la literatura una gran variedad de estudios para muchas propiedades físico-químicas y termodinámicas de soluciones acuosas de solutos tensoactivo no iónico, especialmente en relación con los coeficientes de actividad y superficie-solución de equilibrio [4,5,6,7,8], los valores que se encuentran en la literatura para las propiedades superficiales de las soluciones acuosas de este tipo de solutos no presentan buen acuerdo entre sí, quizás debido a la muy alta actividad superficial del $C_{16}E_{20}$ en agua y a la sensibilidad de los métodos usados para la determinación de la tensión superficial; los valores de CMC en fracción molar para el $C_{16}E_{20}$ en agua a temperatura ambiente oscilan entre $x_{CMC} = 5.1 \times 10^{-8}$ [9] y 1.4×10^{-6} [10]. Asimismo, teniendo en cuenta la gran utilidad que el coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto γ_2^∞ en agua presenta para la ingeniería química, el conocimiento preciso de esta propiedad es de suma importancia en cualquier solución acuosa. Dado que la práctica general para la determinación del valor de γ_2^∞ en agua es la utilización de equilibrio líquido-vapor, es conocida la gran dificultad que impone el estado sólido de los tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado para la determinación de sus valores de γ_2^∞ en agua al poseer una presión de vapor despreciable con respecto a la del solvente.

Por todo lo anterior, una determinación precisa de la variación de la tensión superficial de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ y del valor tanto de CMC como del coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto es de gran interés. Este trabajo presenta los resultados de tensión superficial de soluciones acuosas del tensoactivo no iónico de tipo etoxilado Polioxietilén (20) Cetil éter ($C_{16}E_{20}$, Brij 58) a 25 °C a varias concentraciones, obtenidos mediante el método del anillo, así como de concentración micelar crítica (CMC) y de coeficiente de actividad a dilución infinita obtenidos mediante equilibrio solución superficie a la misma temperatura, así como una discusión sobre la conveniencia del uso del equilibrio solución superficie para la determinación de los valores de CMC de este tipo de solutos.

En la literatura está bien establecida la teoría para determinar el valor de γ_2^∞ para el soluto dado que el mismo tenga actividad superficial [11]. A partir de la ecuación de estado bidimensional más simple, la Ecuación de Volmer

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (1)$$

Se puede escribir

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2)$$

Siendo el valor de la adsorción relativa cuando la superficie está saturada con soluto. Al reemplazar Γ en la isoterma de adsorción de Gibbs, $d\pi = \Gamma d\mu$, y tras integrar entre límites adecuados, se obtiene el potencial químico de superficie

$$\mu_2^s = \mu_2^{0,s} + RT \ln(\pi^*) - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0} \quad (3)$$

Donde $\mu_2^{0,s}$ corresponde al potencial químico superficial de referencia, $\pi^0 = \sigma_1 - \sigma_2$, y $\pi^* = \pi/\pi_0$ es la presión superficial reducida. Esto implica que el estado estándar para el potencial químico superficial del componente 2 está descrito por $\pi = \pi_0$, lo cual corresponde a una superficie saturada con el componente 2. De otra parte, el potencial químico para el componente 2 en el interior de la solución (bulto, b) está dado por

$$\mu_2^b = \mu_2^{0,b} + RT \ln(\gamma_2) + RT \ln(x_2) \quad (4)$$

Donde x_2 y γ_2 son la fracción mol del componente 2 y su coeficiente de actividad (bajo la convención simétrica, es decir, definido en referencia a una mezcla ideal en el sentido de la Ley de Raoult) respectivamente. En condiciones de equilibrio entre solución y superficie, y escogiendo el mismo estado de referencia ($x_2 = 1$) para ambos, se puede escribir

$$RT \ln(\gamma_2 x_2) = RT \ln \pi^* - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0} \quad (5)$$

Y reordenando, se obtiene

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right) = \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0 RT} + \ln \gamma_2 \quad (6)$$

Y al reemplazar $\ln \gamma_2$ por una función adecuada en x_2 , tal como la Ecuación de Margules de tres sufijos, se obtiene

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right) = \frac{\pi^0}{\Gamma_0 RT} (1 - \pi^*) + (\alpha + 2\beta x_2)(1 - x_2)^2 \quad (7)$$

Donde $\alpha = \ln \gamma_2^\infty$, y $\alpha + \beta = \ln \gamma_1^\infty$. Los tres parámetros de la ecuación (7) ($\pi^0/\Gamma_0 RT$, α y β) se pueden obtener mediante ajuste no lineal la ecuación (7) con datos experimentales de alta calidad.

Para obtener la relación entre Γ_2^∞ y x_{CMC} , y siguiendo lo reportado en la literatura [12], a dilución infinita, la ecuación (3) se puede escribir

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \mu_2^s = \mu_2^{0,s} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi_0}{\Gamma_0} \quad (8)$$

El potencial químico del bulto a dilución infinita es

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \mu_2^s = \mu_2^{0,b} + RT \ln(\gamma_2^\infty) + RT \ln(x_2) \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9), se obtiene

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{\pi_0}{\Gamma_0 RT} \quad (10)$$

Ahora, a través de la igualdad de potenciales químicos en el bulto y en la superficie $d\mu^s = d\mu^b$, se obtiene

$$d \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right) = - \frac{d\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (11)$$

Y al integrar, se llega a versión integral de la Ecuación de Estado Superficial (EES) de Volmer:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right) = \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (12)$$

Y expresando la ecuación (??) en términos de la presión reducida, se llega a que

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (13)$$

La aplicación de la ecuación (??) a un tensoactivo en solución acuosa cuando $x = X_{CMC}$, $\pi = \pi^0 = \pi_m$, $\Gamma_0 = \Gamma_m$ y $\pi^* = 1$ permite escribir que

$$- \ln X_{CMC} = \ln \left(\frac{\pi^*}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_m RT} \quad (14)$$

Comparando las ecuaciones (10) y (14), se llega a que

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln x_{CMC} \quad (15)$$

Y, finalmente,

$$\gamma_2^\infty = x_{CMC}^{-1} \quad (16)$$

Entonces, si el valor de x_{CMC} se conoce, se puede conocer el valor del γ_2^∞ para el tensoactivo. Sin embargo, si los datos experimentales no son de alta calidad (como lo requiere la ecuación (7) para una buena determinación del valor de γ_2^∞) o no se comportan según las ecuaciones anteriores, se ha de encontrar el valor de x_{CMC} mediante otra vía, para así poder aplicar la ecuación anterior para obtener el valor de x_{CMC} para el tensoactivo no iónico etoxilado, en el caso de este trabajo.

Para conocer el valor de x_{CMC} en este trabajo, a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs escrita en la forma $d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$, y teniendo en cuenta que si $x = x_{CMC}$, $\Gamma_1 = 0$, $\Gamma_2 = \Gamma_s$ y $\mu = \mu_m = \mu_s$, $d\pi = \Gamma_s d\mu_2$, se llega a que

$$d\pi = \Gamma_s RT d \ln x \quad (17)$$

E integrando entre π y π_s y x y x_{CMC} , se llega a que

$$\pi = (\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{CMC}) + \Gamma_s RT \ln x \quad (18)$$

La ecuación (18) indica que una gráfica de π contra $\ln x$ en la región de la CMC se comporta como una línea recta de cuya pendiente se puede obtener $\Gamma_s RT$ y de cuya ordenada al origen se puede obtener $\ln x_{CMC}$.

De esta forma, a través de equilibrio solución–superficie, se puede establecer el valor tanto de x_{CMC} como de γ_2^∞ , y así, discutir sobre la naturaleza de la solución acuosa cuando el tensoactivo es de tipo no iónico etoxilado.

Constante	a	b	C	D^*	d^*	R	F
Valor	0.725	0.0009075	0.0140154	0.997048	0.00082	0.9537 cm	0.9368

Cuadro 1. Valores de las constantes usadas en las determinaciones experimentales a través del método del anillo de DuNoüy.

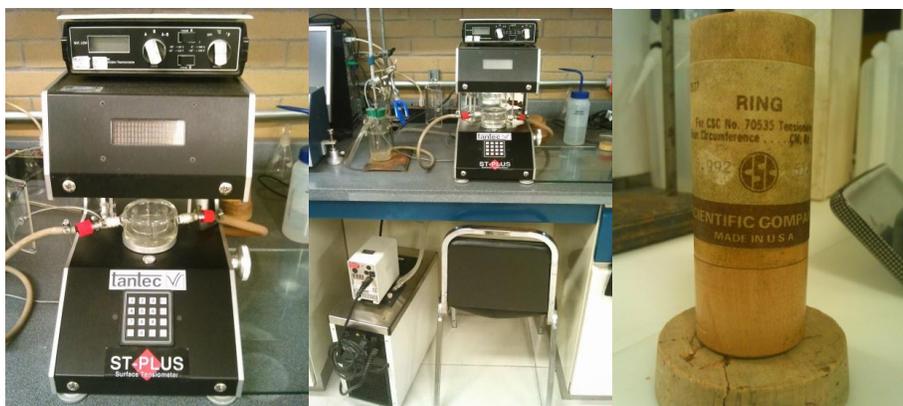


Figura 1. Montaje experimental para la determinación de la tensión superficial de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ por el método del anillo de DuNoüy. A la izquierda se observa el detalle del tensiómetro Tantec ST-PLUS Surface Tensiometer con la celda de medida; al centro, se observa el baño termostatado ThermoHaake DC 30, y a la derecha, el empaque del anillo de platino usado en las determinaciones.

2. Experimental

Las determinaciones de tensión superficial de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ se realizaron mediante el método del anillo de DuNoüy, tal como está suficientemente ilustrada, tanto la técnica experimental como el procedimiento de cálculo, en la literatura [13]. El equipo usado para las mediciones fue un tensiómetro marca Tantec ST-PLUS *Surface Tensiometer* acoplado a un baño termostatado marca

ThermoHaake DC 30 con control de temperatura de precisión de ± 0.1 °C. El montaje se ilustra en la Figura 1.

Se usó un anillo de platino marca CSC Scientific Company, Inc., con un valor de circunferencia promedio de 5.992 cm y un valor de $R/r = 53.6$; De esta forma, el valor de la tensión superficial tanto del agua pura como de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ se obtuvo mediante la ecuación

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} F \quad (19)$$

En donde es el peso en gramos del líquido que el anillo eleva sobre la superficie del resto del líquido, g es el valor de la aceleración de la gravedad (977.94 cm s^{-2} en la UNAM), R es el radio promedio del anillo y F es el factor de corrección que se obtiene mediante la ecuación

$$(F - a)^2 = \left(\frac{4b}{\pi^2} \frac{1}{R^2} \right) \left(\frac{P}{D - d} \right) + C \quad (20)$$

En la cual $D - d$ es la diferencia entre las densidades de la solución (o del solvente puro) y del vapor sobre el líquido, a , b y C son constantes de ajuste, y R es el radio del anillo. Los valores de las constantes antes descritas se presentan en Cuadro 1. Como se observa en la ecuación 20, la densidad del líquido es necesaria para el cálculo del valor de la tensión superficial. Las densidades del agua pura y de las distintas soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ estudiadas en este trabajo fueron determinadas por medio de un densímetro de Tubo Vibrante Anton Parr DMA 4500 M, el cual tiene un control de temperatura con precisión de ± 0.01 °C; sin embargo, se encontró que las densidades de las soluciones acuosas a 25 °C no difieren de la del agua pura en grado significativo dentro de la incertidumbre experimental.

El tensoactivo no iónico etoxilado $C_{16}E_{20}$ (CAS 9004-95-9) fue suministrado por Sigma, y se usó sin purificación adicional. Todas las soluciones acuosas se preparan por pesada en una balanza digital marca Shimadzu AW220 con precisión de ± 0.1 mg y usando agua destilada de alta calidad, lo cual se nota al observar el valor de la tensión superficial del agua pura a 25 °C obtenido en este trabajo y reportado en el Cuadro 1 (71.69 ± 0.02 mN/m) en comparación con el valor de literatura tomado como referencia en este trabajo (71.99 ± 0.36 mN/m [14]). De esta forma, se obtuvieron los resultados de tensión superficial del agua pura y de varias soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ a 25 °C que se reportan y se discuten en este estudio.

3. Resultados y discusión

En el Cuadro 2 y en la Figura 3 se presentan los resultados de tensión superficial de las soluciones acuosas del tensoactivo no iónico $C_{16}E_{20}$ a 25 °C. Observando dichos resultados, se nota que el $C_{16}E_{20}$ es un compuesto de alta actividad superficial; a concentración tan baja como 9×10^{-10} en fracción mol del soluto, σ ya muestra un descenso de más de 10 mN/m con respecto al valor para el

agua pura (71.69 ± 0.02 mN/m), y este abatimiento del valor de σ ocurre de manera muy drástica hasta $x \cong 10^{-8}$; entre $x \cong 10^{-8}$ y $x \cong 10^{-7}$ el abatimiento es mucho más moderado, y alrededor de $x \cong 10^{-6}$ el valor de σ se estabiliza en ~ 42 mN/m.

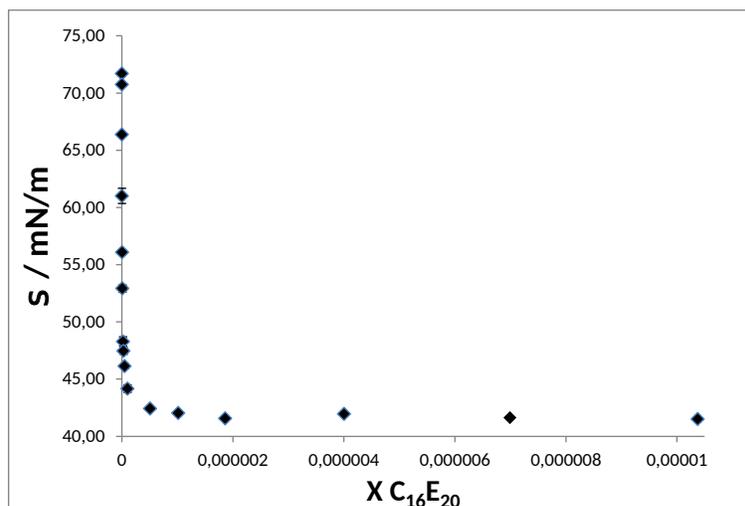


Figura 2. Tensión superficial σ de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ a 25°C obtenidos mediante el método del anillo de DuNoüy

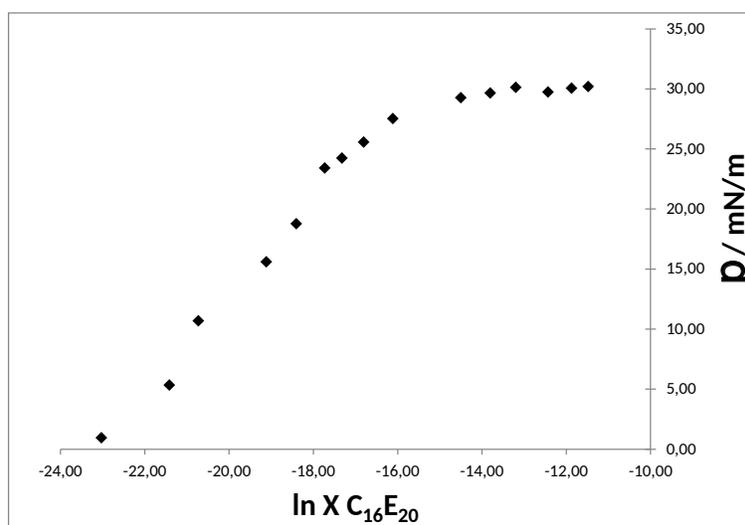


Figura 3. π vs $\ln x$ para las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ a 25°C

$x_{C_{16}E_{20}}$	σ mN/m	$u(\sigma)$ /mN/m	π /mN/m	n
0.0000	71.69	0.02	0	9
1.001×10^{-10}	70.75	0.14	0.94	18
5.002×10^{-10}	66.36	0.18	5.33	15
9.975×10^{-10}	61.01	0.67	10.12	17
4.991×10^{-9}	56.09	0.21	15.6	11
1.017×10^{-8}	52.92	0.31	18.77	12
2.001×10^{-8}	48.28	0.41	23.41	19
3.002×10^{-8}	47.46	0.28	24.23	14
5.046×10^{-8}	46.12	0.21	25.57	20
1.010×10^{-7}	44.16	0.33	27.53	18
5.063×10^{-7}	42.42	0.15	29.27	18
1.015×10^{-6}	42.03	0.10	29.66	11
1.863×10^{-6}	41.57	0.04	30.12	12
4.005×10^{-6}	41.95	0.06	29.74	18
6.992×10^{-6}	41.63	0.03	30.06	18
1.038×10^{-5}	41.50	0.03	30.19	12

Cuadro 2. Tensión superficial σ de las soluciones acuosas de $C_{16}E_{20}$ a 25 °C obtenidos mediante el método del anillo de DuNoüy. n indica el número de repeticiones.

Ecuación	x_{CMC}	γ_2^∞
(18)	1.42×10^{-7}	7.04×10^6

Cuadro 3. Resultados de x_{CMC} y γ_2^∞ para el $C_{16}E_{20}$ en solución acuosa a 25 °C a partir de Equilibrio Solución-Superficie (ESS)

La Figura 3 ilustra la aplicación de la ecuación (18) a los resultados presentados en el Cuadro 2, De esta forma, se obtuvieron los valores de x_{CMC} y de γ_2^∞ (mediante la ecuación (16)) que se presentan en el Cuadro 3.

Observando los valores de x_{CMC} y de γ_2^∞ reportados en el Cuadro 3 se puede afirmar que el tensoactivo no iónico tipo etoxilado $C_{16}E_{20}$ forma soluciones que rápidamente tienden a micelización a medida que la concentración en fracción mol de soluto aumenta desde cero. El valor de γ_2^∞ es bastante grande (en el orden de 10^6); esto indica que el tensoactivo no iónico $C_{16}E_{20}$ forma soluciones altamente no ideales, lo cual permite afirmar que debe tener un efecto bastante evidente sobre la estructura del agua, teniendo en cuenta que el $C_{16}E_{20}$ sin duda alguna que debe provocar cambios en la estructuración del agua como solvente para permitir la rápida micelización observada. Finalmente, el valor de x_{CMC} hallado en este estudio (1.42×10^{-7}) a través de medidas de tensión superficial y del uso de equilibrio solución superficie concuerda muy bien con lo

reportado en la literatura gracias al correcto uso del método del anillo y a la sólida fundamentación termodinámica que tiene la teoría sobre equilibrio solución superficie usada en este trabajo.

4. Conclusiones

Se determinaron los valores de tensión superficial σ de las soluciones acuosas del alcohol cetílico etoxilado con 20 moles de óxido de etileno $C_{16}E_{20}$ a 25 °C obtenidos mediante el método del anillo de DuNoüy, y se obtuvieron los valores de x_{CMC} y γ_2^∞ (Cuadro 2) para el alcohol cetílico etoxilado con 20 moles de óxido de etileno $C_{16}E_{20}$ en solución acuosa a 25 °C a partir de Equilibrio Solución-Superficie (ESS). Se encontró que el tensoactivo no iónico $C_{16}E_{20}$ produce una rápida micelización, la cual queda prácticamente establecida, mostrando una presión superficial de saturación de ≈ 30 mN/m desde concentraciones tan pequeñas como 1.015×10^{-6} . Finalmente, se encontró que el tensoactivo no iónico $C_{16}E_{20}$ tiene un gran efecto sobre la estructura del agua, en virtud de los valores de x_{CMC} y γ_2^∞ hallados en este trabajo.

Referencias

1. A. W. Francis, Am. Chem. Soc., Adv.Chem. Ser, Washington, DC (1961) No. 31.
2. N. Nishino, M. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 1617.
3. F. Elizalde, J. Gracia, M. Costas, J. Phys. Chem. 92 (1988) 3565–3568.
4. J. L. López-Cervantes, J. Gracia-Fadrique, E. Calvo, A. Amigo, Fluid Phase Equilibria 356 (2013) 193–200.
5. J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 264 (2008) 12–17.
6. E. Calvo, R. Bravo, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 282 (2009) 14–19.
7. J. Viades-Trejo, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 250 (2006) 158–164.
8. J. Aguila-Hernández, A. Trejo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 185 (2001) 165–175.
9. A. Patist, S.S Bhagwat, K.W. Penfield, P. Aikens, D.O Shah, Journal of Surfactants and Detergents, 3, 1 (2000) 53–58.
10. A. Helenius, K. Simons, Biochimica et Biophysica Acta, 415 (1975) 29-79.
11. P. Brocos, Á. Piñeiro, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 260 (2007) 343–353.
12. J. Viades-Trejo, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Fluid Phase Equilibria 250 (2006) 158–164.
13. W. D Harkins, H. F Jordan. J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930) 1751.
14. N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, J. Phys. Chem. Ref. Data 12, 3, 1983, 817-820.