

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PIRIDÍNICOS MEDIANTE DISTINTAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

J.J. Galán⁽¹⁾ M. Toledano⁽¹⁾ J. R. Rodríguez⁽²⁾

(1) ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad de A Coruña, España

(2) Facultad de Física. Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Santiago de Compostela. España

E-mail (Juan José Galán): jgalan@udc.es

RESUMEN

La dependencia de la conductividad específica de sales de cloro y bromo de alquilpiridinio en disolución acuosa fueron estudiadas con la temperatura. La concentración crítica micelar, cmc, y el grado de ionización de la micela, se determinaron directamente de los datos experimentales, tanto en conductivimetría como con medidas ultrasónica. Las funciones termodinámicas, tales como la variación de la energía libre de Gibbs, la variación de entalpía y la de entropía de micelización se estimadas teniendo en cuenta que el proceso de micelización verifica el modelo de separación de pseudo fases. Finalmente, se estudió la influencia de butanol, pentanol y hexanol en el cloruro de dodecilpiridinio.

Tópico: Tópico 3: Materiales poliméricos

Palabras clave: Concentración micelar crítica (cmc); variación de entalpía, entropía y energía de Gibbs de micelización

1. INTRODUCCIÓN

Los derivados de compuestos de piridinio están presentes en varias áreas tecnológicas, entre las cabe citar la industria de semiconductores [1]. Además la no toxicidad de estas sales con las células humanas las hace acreedoras de la atención de la investigación médica [2]. Más clásicas son las aplicaciones en la industria cosmética [3] o en la detergencia [4]. Las interacciones entre moléculas tensioactivas catiónicas y el ADN constituyen uno de los campos más relevantes de la investigación actual [5,6]. Esto hace que el conocimiento de las propiedades fisico-químicas de los materiales tensioactivos sea de capital importancia para determinar el correcto uso para cada tensioactivo [7].

En este sentido la termodinámica garantiza un profundo conocimiento de los mecanismos que rigen la formación micelar. Las funciones termodinámicas han sido estimadas teniendo en cuenta la dependencia de la cmc y el grado de ionización, β , con la temperatura y asumiendo que el sistema verifica el modelo de separación de pseudo-fase.

En el presente trabajo, las cmc_s de los tensioactivos considerados han sido obtenidas mediante dos técnicas: conductivimetría y velocidad ultrasónica.

Como es sabido, una de las cualidades más sobresalientes de los tensioactivos es su capacidad para disolver materiales poco o nada solubles en agua. Utilizando diversas cadenas de alcohol se ha procedido a estimar la cantidad de esta sustancia que puede hallarse en el interior de la micela, esto es, la cantidad de alcohol que fue solubilizada por el agregado tensioactivo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los tensioactivos utilizados fueron: cloruro de dodecilpiridinio (C12PCl) (Aldrich), cloruro de tetradecilpiridinio (C14PCl), cloruro de hexadecilpiridinio (C16PCl) (Aldrich), bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr) (Fluka), bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr), bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr) y bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr)(Aldrich). El C14PCl, C14PBr y el C15PBr fueron sintetizados tal y como se indica en la bibliografía [8-10]. Butanol (BuOH), Pentanol y hexanol (Merck) al 99,5%.

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo con un conductivímetro basado en el equilibrio de un puente de Wheatstone (CM-177 Kyoto Electronics). La constante de la célula fue determinada mediante la calibración con distintas concentraciones de disoluciones de KCl. Además las muestras se equilibran térmicamente mediante un baño termostático (Polysciencie 9010) que mantiene la temperatura constante con una incertidumbre de ± 0.05 °C.

La velocidad del sonido fue medida usando un densímetro y analizador de velocidad del sonido de la marca Anton-Paar DSA 5000. La velocidad del sonido es extremadamente sensible a la temperatura, por ello esta se mantiene constante en un margen de $\pm 10^{-3}$ K usando el método Peltier. La incertidumbre en los resultados de la de la velocidad ultrasónica $\pm 10^{-2}$ m.s⁻¹.

Se utilizó en todas las disoluciones agua destilada con una conductividad inferior a $3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La dependencia de la conductividad específica con la concentración se obtuvo para cada temperatura mediante una dilución continua sobre una disolución de alta concentración contenida en la célula de medida. Una cantidad fija de agua pura fue inyectada en la célula utilizando un dispensador automático con una incertidumbre de (0.7 ± 0.1) %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos para disoluciones acuosas de C12PCl a las temperaturas que se indican en la misma

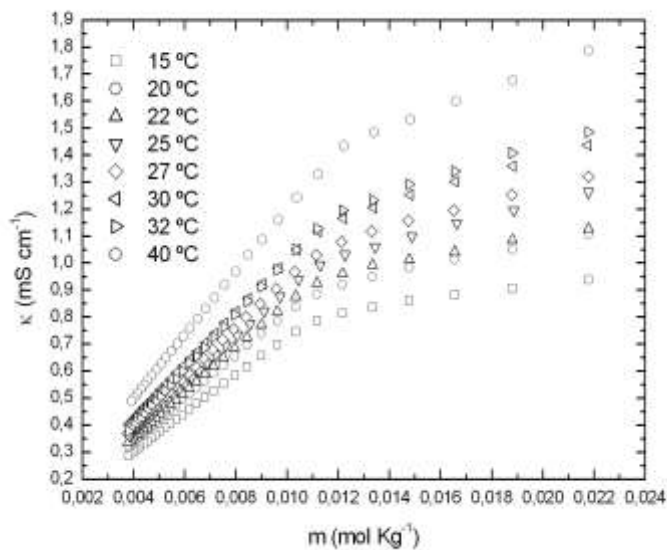


Figura 1: Conductividad específica frente a la molalidad del C12PBr

Como puede verse, en cada isoterma se produce un cambio abrupto en la pendiente de la conductividad en función de la concentración molal; lo que se asocia, normalmente, a la formación de agregados, es decir, a la concentración micelar crítica. Para estimar su valor, se procede al ajuste lineal de cada segmento, antes y después de ese cambio. La cmc se considera a como la coordenada de la abcisa en el punto de corte de las rectas. Para la temperatura de 25°C, la cmc alcanza un valor de 0,0112 mol kg⁻¹, que está en perfecta concordancia con los datos hallados en la bibliografía para este compuesto; así Adderson y Taylor en un trabajo seminal sobre la termodinámica de este compuesto hallaron una cmc de 0.0114 mol Kg⁻¹ [11], Venable y Nauman de 0.015 mol Kg⁻¹ [12]; en la década de los años 80 Rosen et al [13] calcularon la cmc de este compuesto en 0.0113 mol Kg⁻¹. El resto de valores de otros autores se mueve en una horquilla de 0.010-0.017 mol Kg⁻¹. [14-16].

En la figura 2 se representa el grado de ionización de las micelas, β , de las disoluciones acuosas del C14PBr. Este ha sido estimado por el método propuesto por Evans [17] y que supone que el grado de ionización como el cociente ente las pendientes de las regiones pre y postmicelares, la figura muestra un crecimiento lineal de β con la temperatura. Este hecho puede ser explicado por el aumento de la agitación térmica que produce un desgaje del contraíón de la micela.

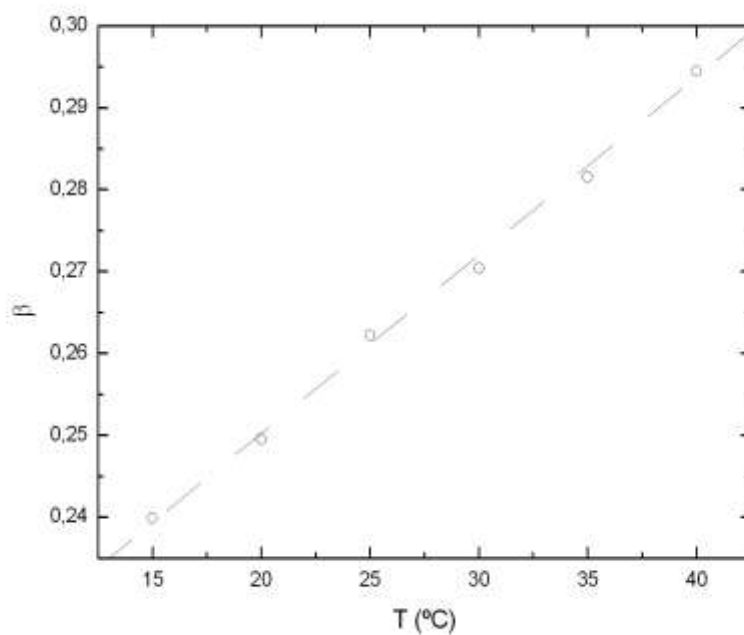


Figura 2 grado de ionización frente a la temperatura para el C14PBr

Para este compuesto, se ha obtenido un valor de β de 0.26 ± 0.01 , Skerjank et al [15] obtuvieron para este compuesto un valor de 0.31 ± 0.03 , que está en buena concordancia con nuestros resultados.

Un aspecto que merece ser destacado es el comportamiento de la cmc frente a la temperatura. La concentración micelar crítica presenta un mínimo con la temperatura, tal y como se muestra en la figura 3 para las disoluciones acuosas del C12PCL.

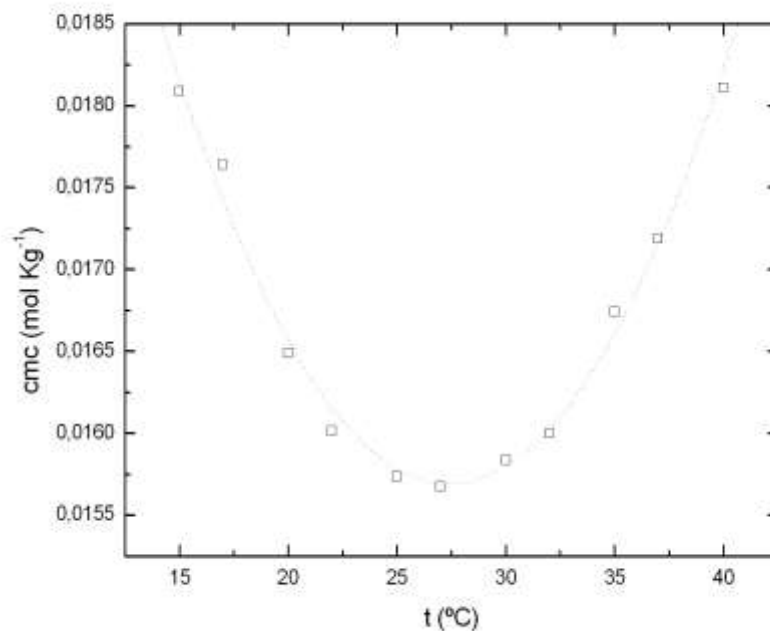


Figura 3. cmc frente a la temperatura para el C12PCI

Este comportamiento ha sido referenciado por Gosh et al. [18]. En la tabla 1 se muestran los resultados totales de la cmc para todas las sales estudiadas en este capítulo, apreciándose la influencia de la cadena y el contraión.

Tabla 1 cmc para los tensioactivos estudiados en este capítulo (mol Kg⁻¹)

T (°C)	C12PCI	C12PBr	C14PCI	C14PBr	C15PBr	C16PCI	C16PBr
15	1,81 10 ⁻²	1,190 10 ⁻²	4,5 10 ⁻³	2,5 10 ⁻³	-	9,7 10 ⁻⁴	-
20	1,65 10 ⁻²	1,124 10 ⁻²	4,4 10 ⁻³	2,6 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	9,5 10 ⁻⁴	-
25	1,57 10 ⁻²	1,120 10 ⁻²	4,3 10 ⁻³	2,7 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	9,6 10 ⁻⁴	-
30	1,58 10 ⁻²	1,135 10 ⁻²	4,4 10 ⁻³	2,8 10 ⁻³	1,4 10 ⁻³	9,8 10 ⁻⁴	-
35	1,67 10 ⁻²	1,192 10 ⁻²	4,6 10 ⁻³	2,9 10 ⁻³	1,5 10 ⁻³	9,9 10 ⁻⁴	7,4 10 ⁻⁴
40	1,81 10 ⁻²	1,223 10 ⁻²	4,7 10 ⁻³	3,1 10 ⁻³	1,6 10 ⁻³	1,1 10 ⁻⁴	7,6 10 ⁻⁴
45	-	-	-	-	-	-	8,2 10 ⁻⁴

Cabe señalar que no todos los tensioactivos fueron evaluados a las mismas temperaturas, dado que algunos de ellos presentaban poca solubilidad a bajas temperaturas.

Zielinsky et al observaron [19] para los bromuros de alquiltrimetilamonio un decrecimiento del mínimo frente al aumento de la cadena hidrofóbica. Este mismo comportamiento fue advertido, de igual manera, por Chen et al [20] para algunos tensioactivos no ionicos.

Asimismo, pauta similar fue puesta de manifiesto por el doctor González-Pérez para los bromuros de alkildimetilbencilamonio [21].

En la figura 4 representamos la cmc de cada una de las cadenas homólogas frente a la temperatura, de los cloruros de piridinio estudiados. En ella se insinúa la conducta que en el párrafo anterior se detalla; para el de doce carbonos la temperatura del mínimo en la cmc es 27 °C, para el de catorce, 25 °C y para el de dieciséis 22 °C. Cabe señalar que en el eje de ordenadas consignamos la cmc reducida, esto es, el cociente entre la cmc para cada temperatura del tensioactivo y el valor de la cmc mínima, cmc_m , con el fin de normalizar las gráficas a la unidad. En el caso de los bromuros de alkilpiridinio, la propensión del mínimo a disminuir con el aumento de la cadena se mantiene. Sin embargo, dado que algunos de los productos con los que trabajamos poseen una temperatura de Krafft más elevada que la temperatura en la que la cmc alcanza el mínimo, hace que su visualización en una gráfica conjunta sea deficiente, desaconsejando, consecuentemente, su inclusión en el artículo.

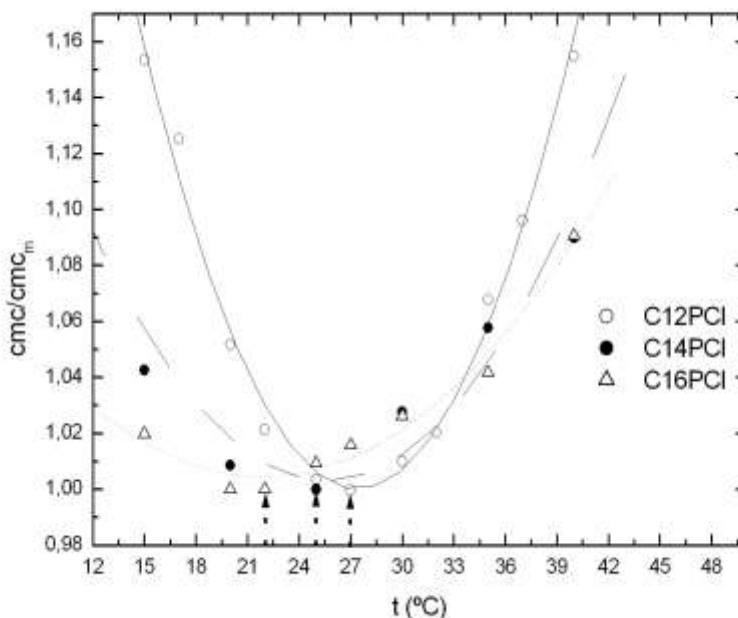


Figura 4. cmc_m frente a T para los cloruros de piridinio

Para estimar las funciones termodinámicas asociadas al proceso de micelización se utilizó la aproximación clásica del modelo de separación de pseudofase, que predice una variación de la energía standard libre de Gibbs, ΔG_m^0 , de la forma:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta)RT \ln x_{cmc}(T) \quad (1)$$

Donde β , es el grado de ionización y x_{cmc} es la fracción molar del tensioactivo en la cmc. Las otras magnitudes termodinámicas se calculan teniendo en cuenta las usuales relaciones termodinámicas:

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m^0}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (3)$$

La figura 5 representa la ΔG_m^0 para los cloruros de alquilpiridinio estudiados. Los resultados para las sales brómicas de la misma familia de tensioactivos son similares. En la figura 5 se aprecia la espontaneidad del proceso de micelización, al ser la variación de energía libre menor que cero. Y también que cuanto mayor es la cadena alquil menor es esa variación. Ello indica que la tendencia a formar micelas será más alta en los tensioactivos cuya longitud de cadena hidrofóbica es mayor, como por otra parte, era de prever.

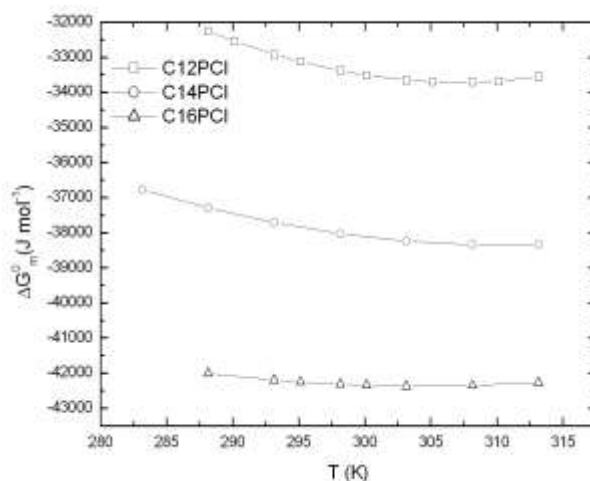


Figura 5 ΔG_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PCI, C14PCI y C16PCI

Para los compuestos de bromo estudiados, en el rango de temperaturas elegidas, la variación de entalpía de micelización ΔH_m^0 es negativa; esto mismo ocurre con los bromuros de alquildimetilbencilamonio, ya citados, y con los bromuros de alquildimetilfenilamonio [22]. Sin embargo, para los compuestos clorados, a bajas temperaturas se presentan valores de ΔH_m^0 por encima del cero, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento decreciente también se manifiesta en la variación de entropía como ya quedó descrito en los apartados correspondientes. En cuanto a la entropía de micelización se observa una disminución con la temperatura, lo que indicaría que el proceso de autoorganización aumenta el grado de orden del sistema.

En la tabla 2 se muestran las cmc_s obtenidas mediante las técnicas de conductivita (*k*) y velocidades del sonido (*u*) para las sales de C12PBr; así como sus diferencias porcentuales, que en el peor de los casos es del 6 % aproximadamente. Las diferencias son análogas para las otras sales estudiadas.

Tabla 2 resultados de la cmc para el C12PBr mediante las mediadas de la velocidad del sonido (u) y la conductividad (κ)

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
15°C	0,0111	0,0118	5,9
20°C	0,0110	0,0112	1,7
25°C	0,0114	0,0112	1,7
30°C	0,0114	0,0114	-
35°C	0,0119	0,0119	-
40°C	0,0121	0,0122	0,8

Para estimar la fracción molar de alcohol en la micela, x_2^M en términos se utiliza la ecuación de Motomura [22], cuya expresión viene dada por:

$$X_2^M = \frac{\left\{ \alpha_1 \left[\frac{1}{m_1} - \frac{\alpha_1}{\mu} \right] \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\mu} \right\}}{\left\{ \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\mu} \left[\alpha_2 - \alpha_1 \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} \right] + \frac{\alpha_1}{m_1} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_2}{m_2} \right\}} \quad (4)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan al tensioactivo y al alcohol respectivamente. En esta ecuación m_1 es la molalidad del tensioactivo en la cmc, m_2 es la molalidad del alcohol, α_i ($i = 1,2$) es el número de iones en que se disocia el componente i , por tanto $\alpha_1=2$ y $\alpha_2=1$. Finalmente $\mu = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 + (1000/M_w)$, donde M_w es el masa molar del agua. En la figura 6 se representa la fracción de alcohol en la micela frente a la concentración de butanol en la disolución acuosa. El comportamiento obtenido para este sistema esta en perfecta consonancia con lo hallado por Atwod et al [23] para los bromuros de tetradeciltrimetilamonio .Por lo visto en la gráfica, podemos inferir que no hay una correlación clara entre la temperatura y la fracción molar de alcohol en la micela. Por otra parte era fácil prever que a mayor cantidad de alcohol en la fase acuosa mayor será la concentración de alcohol en el seno de la micela, tal y como cabía esperar.

El resultado de la incidencia del pentanol y hexanol con el C12PBr es similar que en el casod del butanol, excepto que la cantidad de alcohol aumenta en la micela con la longitud de la cadena del alcohol.

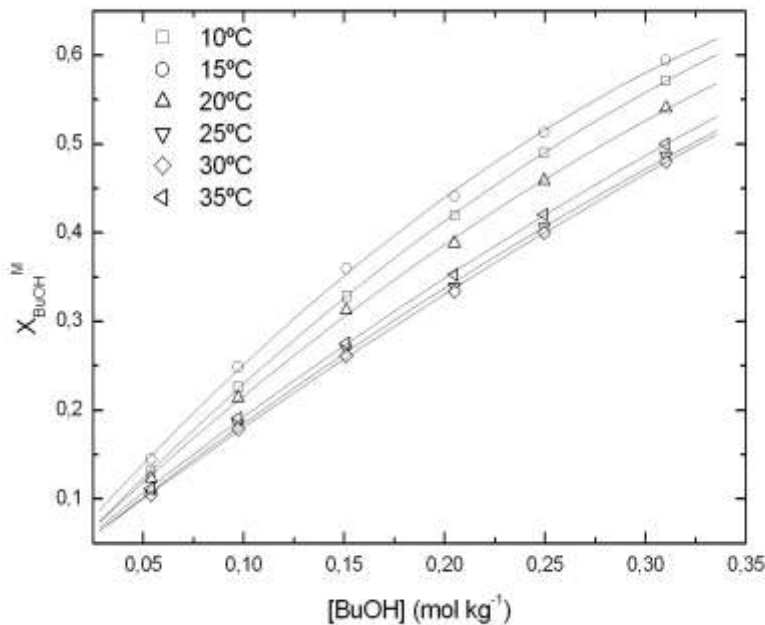


Figura 6 Fracción molar de butanol en la micela en función de la molalidad de butanol en la fase acuosa

4. CONCLUSIONES

Se han determinado la cmc de las sales C12PCl, C14PCl, C16PClAldrich, C12PBr, C14PBr, C15PBr y C16PBr mediante medidas de conductividad y a partir de ellas se obtuvieron los grados de ionización de las sales observando un comportamiento lineal con la temperatura. Las concentraciones micelares críticas fueron obtenidas también mediante la técnica de la velocidad del sonido con unos resultados análogos a los anteriores. Estos datos se han utilizado para la estimación de las funciones termodinámicas de micelización. Además se han estimado la fracción molar de alcohol en la micela mediante el modelo de Motomura.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.N. Trikalitis, K.K. Rangan, T. Bakas, M.G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 124 (41): (2002), p.12255.
- [2] K. Eisenschmidt, T. Lanio, A. Simoncsits, A. Jeltsch, V. Pingoud, W. Wende, A. Pingoud, Nucleic Acids Res. 33 (2005), p.7039
- [3] D. Myers, Surfactant Science and Technology. 2nd ed., VHC Publishers, New York (1992)
- [4] B. Jönson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 1st ed. John Wiley & Sons, Chichester (1998)
- [5] A. González-Perez, R.S. Días, Frontiers in Biosciencie E1 (2009), p. 228
- [6] M. Foroutan, N. Heidari, M. Mohammadlou, A.J. Sojahrood, J.Chem. Thermodynamics 41 (2009), p. 227.

- [7] G. Bai, J. Wang, H. Yan, Z. Li, R.K. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), p. 3105
- [8] T.W. Davey, G.G. Warr, M. Alegren, T. Asakawa, *Lagmuir* 17 (2001), p. 5283
- [9] T. Inoue, T. Ryoichi, Y. Shibuya, R. Shimosawa *J Colloid Interface Sci* 73 (1980), p.105
- [10] J.J. Galán, J.R. Rodríguez, *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-009-0385-9
- [12] R. L. Venable R. V. Nauman, 68 (1964) *J. Phys. Chem.*, p. 3498
- [11] J. E Adderson, H Taylor, 19 (1964), *J Colloid Sci*, p. 495
- [13] M. J. Rosen, M. Dahanayake, A. W. Cohen, 5 (1982) *Colloid and Sufaces*, p.159
- [14] E. Fisicaro, E. Pelizzetti, M. Barbieri, 168 (1990) *Thermochin. Acta.* p. 143
- [15] J. Skerjanc, K. Kogej, J. Cerar, 15 (1999) *Lagmuir.* p.5023
- [16] K. Fujio, T. Mitsui, H. Kurumizawa, Y. Tanaka, Y. Uzu, 282 (2004) *Colloid Polym. Sci.* p. 223
- [17] H. A. Evans (1956) p. 579
- [18] K. K. Ghosh, S. Roy, 37 (1998) *Indian J. Chem, Sec B*, p. 875
- [19] R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato. 129 (1989) *J. Colloid Interface Sci.*, p. 175
- [20] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huang. 102 (1998) *J. Phys. Chem. B*, p. 102
- [21] A. González Perez. “Propiedades Micelares de los Cloruros y Bromuros de Alquildimetilbencilamonio en Disolución Acuosa” USC. Santiago de Compostela (2001)
- [22] J. L. Del Castillo, J, Czapkiewicz, J. R. Rodríguez, b. Tutaj, 277 (1999) *Colloid and Polym. Sci.* p. 422
- [22] K. Motomura, S. Iwanaga, S. Uryu, H. Matsukiyo, M. Yamanaka, R. Matuura. 9 (1984) *Colloid Surf.* p.19
- [23] D. Attwood, V. Mosquera, J. R. Rodriguez, M. García, M.J. Suárez-Fillooy. *Colloid* 272 (1994) *Polym. Sci.*, p. 584