

Trabajos de revisión de un tema de frontera, de manera que sea utilizable para la docencia.

Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs

A. Miriam Novelo-Torres¹ y Jesús Gracia-Fadrique¹

Abstract

The critical micellar concentration (cmc) represents a specific process of molecular association in dissolution. This process takes place simultaneously when both saturation surface pressure and superficial saturation occur. The slope of surface pressure π vs. the molar fraction natural logarithm is a constant and maximum derivative in the vicinity of the critical micellar concentration ($x \leq x_{cmc}$); these behavior values allow the integration of the Gibbs Adsorption Equation in this region. The resulting equation is a linear expression where the x_{cmc} is obtained from the intercept; in addition, the maximum value in the first derivative permits the evaluation of the critical micellar concentration.

Resumen

La concentración micelar crítica (cmc) constituye un proceso específico de asociación molecular en disolución. Ocurre simultáneamente en el momento de la saturación de la superficie cuando la presión superficial es máxima. Como resultado de estos eventos, la variación de la presión superficial π con respecto al logaritmo de la fracción molar, presenta un valor constante y máximo en las vecindades de la concentración micelar crítica ($x \leq x_{cmc}$), comportamiento que permite integrar la ecuación de Adsorción de Gibbs, para obtener una expresión lineal en esta región, que contiene en su ordenada al origen el valor de la cmc; el valor máximo en la primera derivada permite su empleo como una segunda alternativa de evaluación.

Introducción

En el ámbito cada día más importante de la micro y nanotecnología, destacan los procesos de microen-

capsulación, la liberación controlada de fármacos, la formación de liosomas y liposomas en la cosmética fina y medicina, la formulación de microemulsiones, la solubilización de materiales no afines, nuevos combustibles y la encapsulación de esencias y sabores en la industria de los alimentos. En todos estos casos y otros ejemplos, el actor principal en esta escenografía es la organización micelar construida por tensoactivos, fosfolípidos y proteínas; moléculas con carácter anfílico (afinidad ambivalente hacia el agua y los lípidos) que por su estructura y orientación molecular construyen entidades moleculares que operan como receptáculo de materiales oleosos.

Entre los capítulos más importantes de la fisicoquímica de superficies, la estructura, modos de agregación y termodinámica de los anfífilos son una parte importante en los cursos de interfaces de las licenciaturas de Ingeniería Química, Farmacia, Alimentos, Bioquímica, Medicina y otras disciplinas. La identificación de esta propiedad mediante su correlación con diversas propiedades físicas, como la tensión superficial, dispersión luminosa, conductividad, etcétera, es parte de la discusión en el temario de estas materias. La tensión superficial es una de las propiedades de mayor capacidad para este fin. El procedimiento típico es la representación de la tensión o presión superficial, con respecto al logaritmo natural de la composición, que muestra un cambio abrupto cuando se alcanza la concentración micelar crítica. Esta técnica gráfica es mejorada sensiblemente si se recurre a su interpretación termodinámica, objetivo de esta comunicación.

Los tensoactivos son moléculas con actividad superficial que están constituidas por un grupo hidrofílico (polar o iónico) y una cadena hidrofóbica o hidrocarbonada (frecuentemente C_8 a C_{12}). En disolución acuosa, cada molécula o monómero del tensoactivo migra a la superficie debido al efecto hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada (adsorción en interfases gas/líquido), orientando los grupos polares o hidrofílicos hacia el interior de la superficie de la solución y la cadena hidrocarbonada sobre ella. Dependiendo de las características estructurales de

¹ Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, D.F.

Correo electrónico: omeollin@servidor.unam.mx y jgracia@servidor.unam.mx

Recibido: 8 de octubre de 2003; aceptado: 30 de marzo 2004.

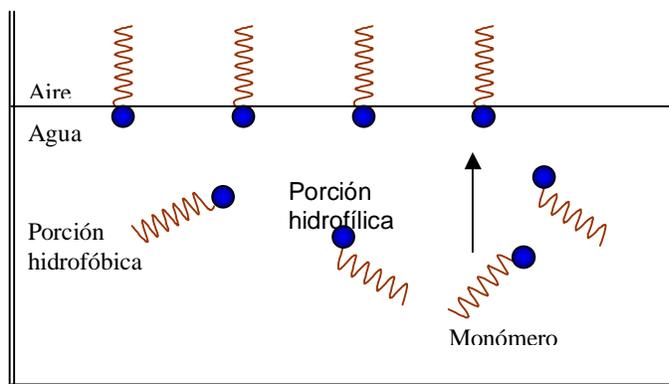


Figura 1. Porciones de un agente tensoactivo.

las cadenas, éstas adoptarán un tipo específico de conformación sobre el área superficial (figura 1).

Cuando la superficie de la disolución se encuentra totalmente ocupada por el agente superficial (tensoactivo), las moléculas en el seno de la solución recurren a una segunda alternativa energética, que consiste en la agregación espontánea o formación de micelas en solución, donde los grupos polares se reúnen adoptando la forma esférica sobre las cadenas hidrocarbonadas, estado que refleja un mínimo en energía. Estos agregados, distribuidos en el seno del líquido, mantienen un equilibrio con las moléculas libres del tensoactivo en disolución y en la superficie (figura 2).

Esta descripción cualitativa surge de la ecuación fundamental de la termodinámica de superficies: la Ecuación de Adsorción de Gibbs en fases fluidas (1),

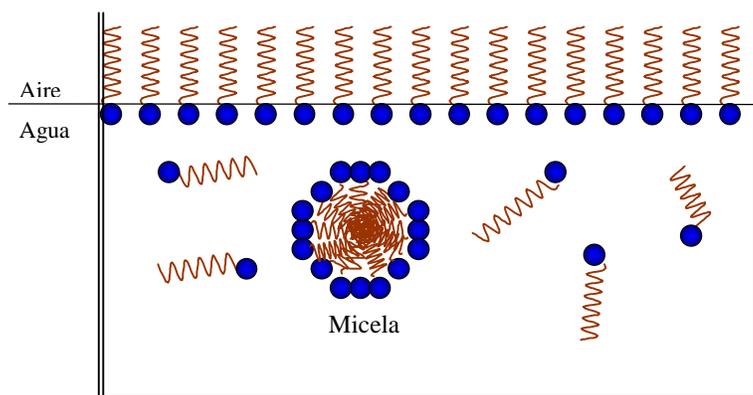


Figura 2. Formación de micelas al saturarse la superficie del líquido.

referida al proceso de adsorción líquido-vapor y a la observación del comportamiento de la tensión superficial de tensoactivos en disolución, relativa a la variación de la concentración. Esta ecuación expresada en términos del potencial químico ideal de la solución, adopta la más familiar de sus formas (Adamson, 1997); Castellan, 1987; Novelo, *et al.*, 2003).

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1)$$

donde: Γ se refiere a la concentración de superficie del tensoactivo (moles m^{-2}), x la concentración de la disolución en fracción mol del tensoactivo, R la constante de los gases ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T la temperatura absoluta (K) y π la presión superficial de la solución (mNm^{-1}) o diferencia entre la tensión superficial del líquido puro y el de la disolución ($\sigma_1^0 - \sigma$).

La ecuación de adsorción de Gibbs (1) indica que Γ depende de la concentración de la disolución y de la variación local de la presión superficial π (o de la tensión superficial σ) con respecto a la composición de la disolución, bajo condiciones isotérmicas. La figura 3 muestra el comportamiento típico de un tensoactivo en donde la presión superficial π varía con el cambio de composición de la disolución; nótese el intervalo de concentración expresado en fracción mol ($0 < x < 2.5 \times 10^{-6}$) donde el sistema es altamente diluido.

La figura 3 muestra cómo en la región diluida (I) la rapidez de cambio entre π vs x es la mayor de todo el intervalo de concentración. En la medida que aumenta la concentración (región II) la rapidez de cambio disminuye hasta tocar la región III, donde el límite de la derivada ($d\pi/dx$) tiende a cero. Si la ecuación (1) se expresa en términos de $\ln x$ el proceso de acumulación molecular en la frontera superficial es aún más evidente:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (2)$$

En la ecuación (2), la concentración de superficie Γ depende solamente de la derivada, esta versión corresponde a la figura 4, donde se marca el límite de la concentración de superficie (d) o concentración saturación de superficie $\Gamma_{\text{máx}}$.

La figura 4 muestra un aumento continuo en la pendiente $d\pi/d \ln x$ (a, b, c y d, respectivamente) conforme aumenta la concentración de la solución ($\ln x$), hasta un punto característico donde se interrumpe esta trayectoria ascendente, para ingresar a

una meseta de valor máximo y constante en la presión superficial (e), que evidencia la incapacidad de la superficie para aceptar moléculas de tensoactivo, dado que se encuentra ocupada a su máxima capacidad. Justo cuando la derivada es máxima coincide con el cambio de régimen en el punto donde se inicia la trayectoria a presión máxima y constante $\pi_{máx}$; la concentración corresponde al logaritmo natural de la concentración micelar crítica $\ln x_{cmc}$ (intersección d-e).

Es en este estado de composición donde el sistema selecciona otra alternativa para minimizar su energía ya que la opción de migración molecular hacia la superficie se encuentra impedida por agotamiento de localidades. Esta nueva alternativa es la formación de micelas, agregados con orientación hidrofóbica en la disolución. A partir de la composición de saturación, todo aumento en la composición de bulo se invertirá en un aumento en el número de micelas y la concentración de moléculas aisladas tipo monómero en disolución, se mantendrá constante. Este cambio de régimen en presión superficial es una de las alternativas experimentales más comunes para detectar la formación de micelas (Williams *et al.* 1955).

Concentración Micelar Crítica (cmc)

Experimentalmente, el valor de cmc se calcula por diversos métodos donde se mide el cambio de alguna propiedad como: tensión superficial, conductividad, fuerza electromotriz, dispersión de luz, presión osmótica, solubilización, estabilidad de espuma (Elizalde *et al.* 1988) o resonancia magnética nuclear (RMN) con respecto a la variación en concentración del tensoactivo; el valor de cmc lo marca el cambio de régimen en la variable experimental correspondiente (Patterson, 1987).

La concentración micelar crítica no constituye un proceso aislado; al contrario, su ocurrencia se encuentra asociada a otros parámetros que resulta importante reunir y destacar como condiciones de frontera en el proceso de adsorción: la presión superficial es máxima ($\pi \rightarrow \pi_{máx}$), la concentración superficial del tensoactivo se satura en ese punto ($\Gamma \rightarrow \Gamma_{máx}$), la concentración de la solución se continúa incrementando hasta un punto crítico donde se inicia la formación de micelas ($x \rightarrow x_{cmc}$) dado que grado de ocupación molecular en superficie la solución es total ($\theta \rightarrow 1$), siendo $\theta = \Gamma/\Gamma_{máx}$.

En la vecindad de la cmc, no sólo la derivada de la presión superficial con relación a $\ln x$ es máxima sino que además se comporta en forma lineal (figu-

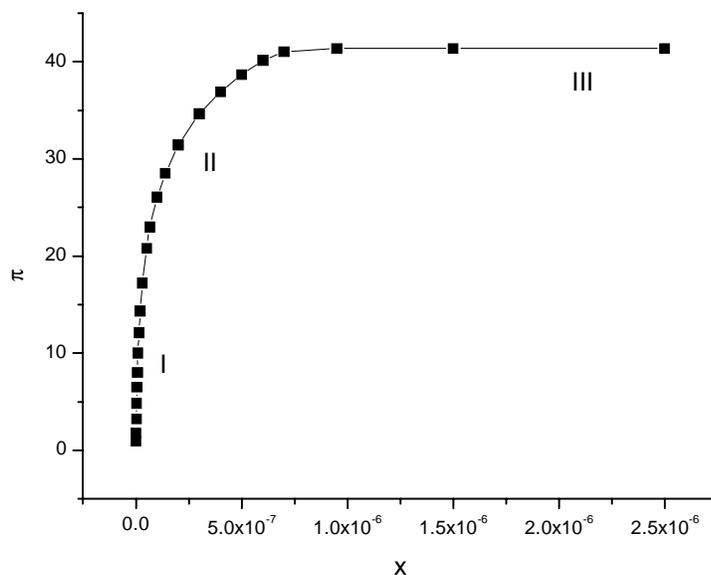


Figura 3. Comportamiento típico de un tensoactivo en disolución.

ra 5). Este hecho fue advertido por M. Rosen (1989) para una gran variedad de tensoactivos de diversa índole, quien no sólo señaló este comportamiento, sino que destacó que su inicio se produce alrededor de los 20 mNm^{-1} . Esto indica que a partir de esta presión la superficie se encuentra ya en los límites de la saturación.

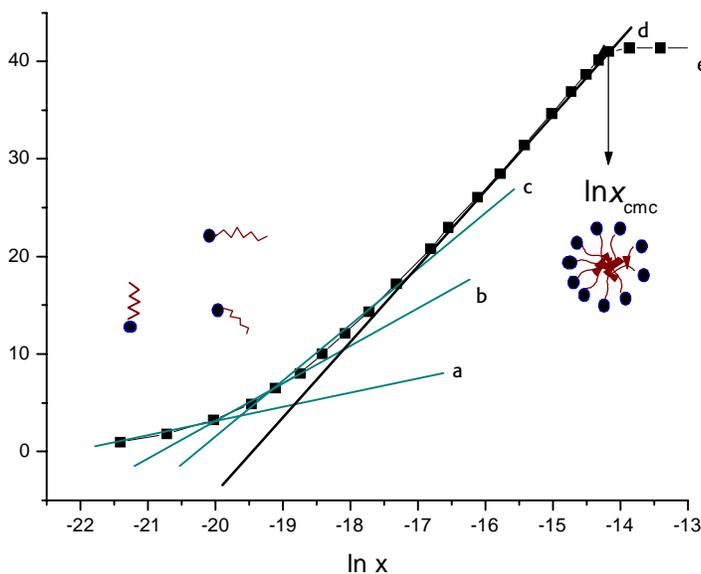


Figura 4. Aumento continuo en la pendiente ($d\pi/d\ln x$) hasta llegar a un máximo.

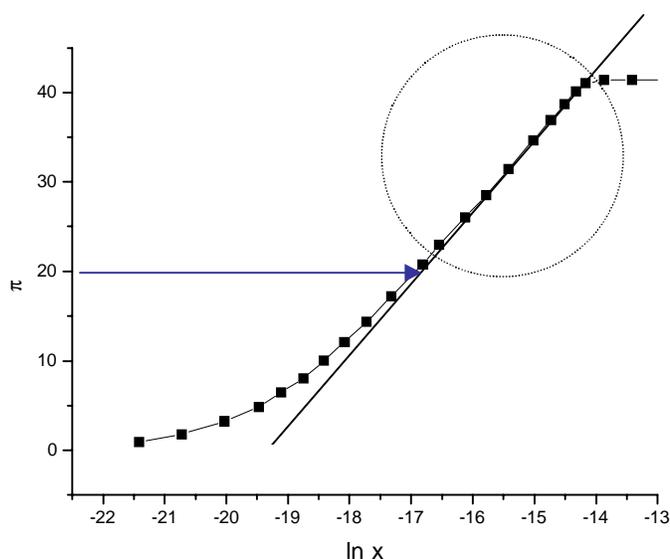


Figura 5. Condiciones de concentración (expresada en $\ln x$) y de presión superficial (π) en donde se observa un comportamiento lineal).

En este trabajo se emplea justo este comportamiento lineal para integrar la ecuación de Adsorción de Gibbs en las cercanías de cmc y traducir sobre una base termodinámica del procedimiento gráfico comúnmente empleado para evaluar cmc.

En las fronteras de cmc la ecuación (2) se present una pendiente máxima y los puntos cercanos menores a cmc ($x \leq x_{cmc}$) muestran un comportamiento lineal, por tanto señala la concentración máxima de superficie o concentración de saturación $\Gamma_{m\acute{a}x}$

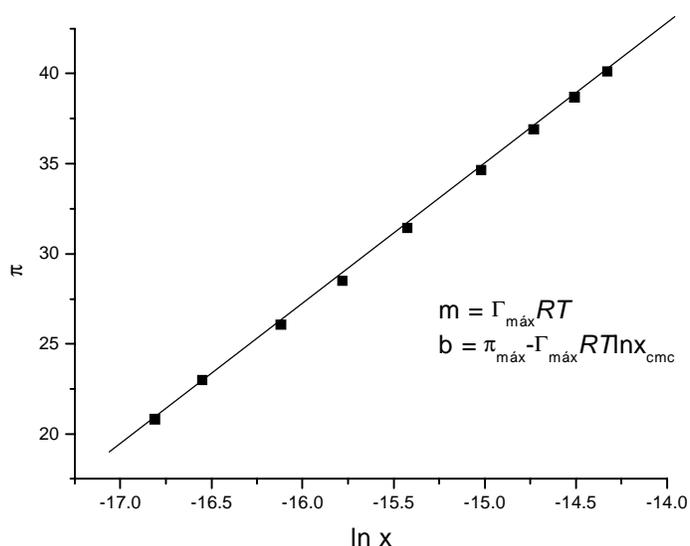


Figura 6. Intervalo de la pendiente máxima, obtención cualitativa de x_{cmc}

$$\Gamma_{m\acute{a}x} RT = \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} ; T = \text{cte} \quad (3)$$

Reagrupando e integrando la ecuación (3) en las cercanías de la concentración micelar crítica

$$\int_{\pi}^{\pi_{m\acute{a}x}} d\pi = \Gamma_{m\acute{a}x} RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (4)$$

se obtiene, como lo advierte el experimento, una relación lineal

$$\pi = \pi_{m\acute{a}x} - \Gamma_{m\acute{a}x} RT \ln x_{cmc} + \Gamma_{m\acute{a}x} RT \ln x \quad (5)$$

cuya pendiente corresponde a $\Gamma_{m\acute{a}x} RT$ y la ordenada al origen es $\pi_{m\acute{a}x} - \Gamma_{m\acute{a}x} RT \ln x_{cmc}$

La ecuación (5) corresponde a la expresión lineal del comportamiento gráfico observado para la concentración del tensoactivo en las cercanías de la zona de saturación ($\pi \approx 20-40 \text{ mNm}^{-1}$). Así, los datos de la zona señalizada por un círculo en la figura 5 son procesados mediante regresión lineal para obtener el valor de la pendiente y la ordenada al origen que contiene el término x_{cmc} (figura 6); $\pi_{m\acute{a}x}$ es el promedio de los valores máximos de presión superficial.

Ya que la función $d\pi/d \ln x$ es estrictamente creciente hasta el valor de $\ln x_{cmc}$ y que en consecuencia la concentración superficial Γ alcanzará un valor máximo o de saturación ($\Gamma_{m\acute{a}x}$), entonces es posible recurrir al cálculo de la primera derivada como una segunda alternativa para calcular el valor de cmc (figura 7).

La figura 7 muestra los valores de la primera derivada de π vs. $\ln x_{cmc}$, correspondientes a los datos mostrados en la figura 5. La pendiente en la relación $d\pi/d \ln x$ muestra un incremento sucesivo hasta lograr un valor máximo justo en $\ln x_{cmc}$. Así, podemos emplear esta propiedad para identificar el máximo valor y por tanto la cmc.

Conclusiones

La integración de la Ecuación de Adsorción de Gibbs en las cercanías de la cmc permite fundamentar termodinámicamente el procedimiento gráfico más común para la detección de la cmc. Adicionalmente, se obtiene de la pendiente el valor máximo o de saturación de un anfifilo en la región superficial y a partir de la ordenada al origen el valor de la concentración micelar crítica.

El máximo en la primera derivada de la presión superficial π contra el logaritmo natural de la

composición $\ln x$, aporta una alternativa adicional para la evaluación de la concentración micelar crítica. ▣

Bibliografía

- Adamson, A.W. and Gast, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Inc., 1997, p. 465-499.
- Castellan, G.W., *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, 1987, p. 446-449.
- Elizalde, F., Gracia, J. and Costas, M., Effect of aggregates in bulk and surface properties, Surface Tension, Foam Stability and Heal Capacities for 2-Butoxyethanol + Water, *J. Phys. Chem.*, **92** [12], 3565-3568, 1988.
- Novelo-Torres, A.M. y Gracia-Fadrique, J., Idealidad en superficies fluidas, *Educ. quím.*, **14**[4], p. 220-224, 2003.
- Patterson, L.K., Micelles, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press Inc., **8**, 1987, p. 281-293.
- Rosen, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., 1989, p. 109-169.
- Williams, R.J., Phillips, J.N., and Mysels, K.J., Properties of Colloidal Electrolyte Solutions-Sodium Dodecylsulfate, *Trans. Faraday Soc.*, **51**[728], 1955.

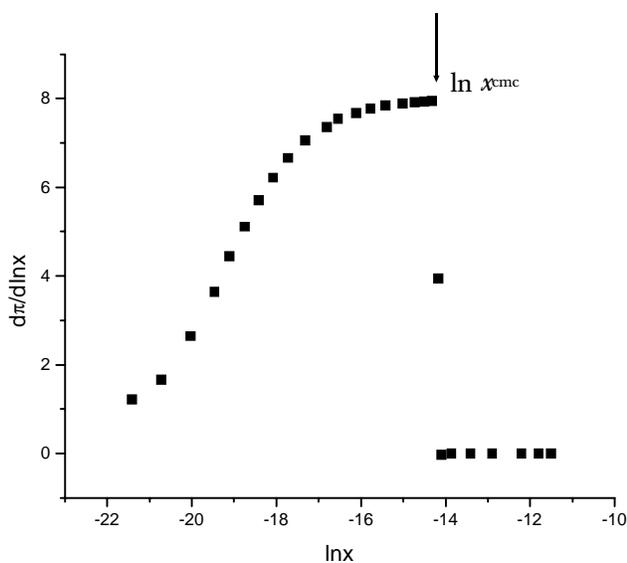


Figura 7. Comportamiento gráfico de la primera derivada $d\pi/d\ln x$ con relación al logaritmo de la composición del sistema.