

Actividad de superficie de las soluciones acuosas de Laurilaminas oxietilenadas. *

F. J. Carrión (**)

J. Ribé (***)

RESUMEN

Las laurilaminas oxietilenadas son productos utilizados en el campo textil como agentes igualadores en la tintura de la lana con colorantes ácidos. La aplicación de estos productos se realiza en presencia de los electrolitos de la tintura, como son el acetato sódico y el ácido acético. En este trabajo se ha efectuado una contribución al estudio físico-químico de estas laurilaminas oxietilenadas, en presencia de los indicados electrolitos de tintura, para analizar la influencia que la longitud de la cadena oxietilenada tiene en la formación de la micela.

A partir de las tensiones superficiales estáticas se dedujeron los estados micelares de las soluciones acuosas de diferentes laurilaminas oxietilenadas con 15, 20, 25, 40 y 60 moles de óxido de etileno, con y sin presencia de acetato sódico y ácido acético, bajo la influencia de la temperatura y el pH. Se calculó el área interfacial molecular en la interfase aire-agua, con el objeto de relacionarla con la longitud de la cadena oxietilenada.

Con los datos micelares obtenidos se dedujeron los parámetros termodinámicos, analizando el efecto de la cadena oxietilenada en los mismos, con y sin la presencia de los electrolitos indicados.

RESUME

Les laurylaminés oxyéthylénés sont des produits utilisés dans le domaine textile comme des agents égalisateurs dans la teinture de la laine avec des colorants acides. Ces produits sont appliqués en présence des électrolytes de la teinture, tels que l'acétate de sodium et l'acide acétique. Dans ce travail on a effectué une contribution à l'étude physico-chimique de ces laurylaminés oxyéthylénés, en présence de ces électrolytes de teinture, a fin d'analyser

(*) Comunicación presentada a las XIII Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona. Feb. 1982.

(**) Dr. Ing. Francisco-Javier Carrión Fité, Investigador de este Instituto.

(***) Dr. Ing. José Ribé Pons, Investigador de este Instituto. Director de la EUITI de Terrassa.

l'influence de la longueur de la chaîne oxyéthylénée a sur la formation de la micelle.

A partir des tensions superficielles statiques, on a déduit les états micellaires des solutions aqueuse de différente laurylamines oxyéthylénées avec 15, 20, 25, 40 et 60 mols d'oxyde d'éthylène, avec et sans la présence d'acétate de sodium et d'acide acétique, sous l'influence de la température et du pH. On a calculé l'aire interfaciale moléculaire dans l'inter-phase air/cau, dans le but de la rapporter à la longueur de la chaîne oxyéthylénée.

Avec les données micellaires obtenues, on a déduit les paramètres thermodynamiques, en analysant l'effet de la chaîne oxyéthylénée sur ces paramètres, avec et sans la présence des électrolytes indiqués.

SUMMARY

Polyoxyethylenated laurylamines are products employed in the textile field as levelling agents in the dyeing of wool with acid dyes. These products are applied in presence of dyeing electrolytes like sodium sulfate and acetic acid. This paper contributes to the physico-chemical study of these polyoxyethylenated laurylamines in presence of the same dyeing electrolytes, by analysing the influence of the polyoxyethylenated chain length on the formation of micelles.

From the static surface tension, the micelle formation of the aqueous solutions of different oxyethylenated laurylamines having 15, 20, 25, 40 and 60 groups of ethylene oxide was deduced, with and without the presence of sodium acetate and acetic acid under the influence of temperature and pH. The area occupied per molecule at air-water interface in the aqueous surfactant solutions was calculated, with the aim of finding their relation with the length of polyoxyethylenated chain.

Thermodynamics parameters were deduced from the data of micellar system obtained, the influence of polyoxyethylene chain was analysed with and without the presence of electrolytes.

1. INTRODUCCION

Las laurilaminas oxietilenadas R.N. $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{H}]_2$ son productos tensioactivos que pueden tener características de compuestos no-iónicos derivadas de su cadena oxietilenada y de catiónicos derivadas de su grupo amino. Así pues, al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada llegan a adquirir prácticamente la naturaleza de no-iónicos, disminuyendo considerablemente su carácter catiónico (1) (2).

Una de las características fundamentales de los tensioactivos es la formación de micelas constituidas por agregados de moléculas o iones. Cuando estos tensioactivos son disueltos en agua a bajas concentraciones, las propiedades físicas de las soluciones, como puedan ser: la tensión superficial, conductancia, presión de vapor, turbidez etc. presentan una brusca variación de linealidad motivada por la agregación (3). A la concentración en la cual aparece esta variación, se la denomina concentración crítica para la formación de las micelas (c.m.c.), y constituye una división entre las concentraciones inferiores constituidas por tensioactivo en forma de molécula disuelta y las concentraciones superiores que corresponden a las soluciones coloidales. Esta concentración micelar crítica se ve influenciada por la presencia de

electrolitos y por la temperatura. Basándose en el citado cambio de propiedades han sido propuestos muchos métodos para determinar la c.m.c. Entre los más destacados, se encuentran los de conductimetrías y los de medidas de la tensión superficial. Este último método ha sido ampliamente usado para los tensioactivos no-iónicos y es el que se utilizó en este trabajo (4).

Entre las aplicaciones de las laurilaminas oxietilenadas en el campo textil cabe destacar su uso como agente de igualación en la tintura de la lana, en presencia de colorantes ácidos (5). En este proceso tintóreo actúan como auxiliares de tintura en presencia de acetato sódico y ácido acético, además del colorante. El estudio de la actividad superficial de estos productos con objeto de ver la influencia que la concentración de tensioactivos, la temperatura y la presencia o ausencia de los electrolitos citados tienen en la formación de la micela, será de gran interés para la comprensión de su comportamiento en solución acuosa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se emplearon laurilaminas oxietilenadas (L.A.) sintetizadas por Tensia Surfac de Barcelona, con los grados de oxietilenación siguientes: 15, 20, 25, 40 y 60 moles de óxido de etileno. Los verdaderos pesos moleculares de estos productos fueron suministrados por la citada Firma mediante la valoración del grupo amina, presentando los valores siguientes:

L.A.—15 O.E., 855,1, g/mol; L.A. — 20 O.E., 1.121 g/mol; L.A.—25 O.E., 1.263 g/mol; L.A.—40 O.E., 1.961 g/mol y L.A.—60 O.E., 2.828 g/mol.

Los electrolitos utilizados como aditivos fueron el acetato sódico anhidro y el ácido acético glacial, reactivos del mercado para análisis.

2.2. Aparatos

Se utilizó un tensiómetro automático Lauda con registro gráfico de la tensión superficial, termostatzado con una variación de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (6).

2.3. Métodos

La determinación de la concentración micelar crítica (c.m.c.) se realizó a partir del punto de intersección de las curvas extrapoladas que representan la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración, obtenidas por encima y por debajo del estrecho intervalo de la concentración crítica. La tensión superficial fue medida por el método de Wilhelmy (7), empleando una placa de platino con un perímetro total de 4 cm.

Las soluciones de tensioactivo fueron medidas a partir de las 24 horas de su preparación, siendo considerado este tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio del tensioactivo en la solución, ya que las tensiones superficiales dinámicas de estos productos en soluciones recién preparada dieron un valor constante de la tensión superficial entre las 7 y 10 horas, según los casos.

Para comprobar el error experimental del método se escogió la laurilamina de 25 moles de óxido de etileno, como media de los productos utilizados en este trabajo. Se realizaron varios colectivos de 10 muestras en idénticas condiciones de concentración y temperatura de sus disoluciones acuosas, obteniendo una variación máxima del 1,5 %, lo que se encuentra dentro del límite de error del 4 % que se admite actualmente para los valores de la c.m.c. (8).

El calor de formación para que un mol de tensioactivo forme agregados en forma de micela, se encontró con la ecuación siguiente: (12)

$$\Delta H_m = -RT^2 \left(\frac{\delta \ln \text{ c.m.c.}}{\delta T} \right)_P = R \cdot 2,302 \left(\frac{\delta \log \text{ c.m.c.}}{\delta (1/T)} \right)_P \quad [2]$$

A partir de las Figuras 1 y 2 que relacionan el log c.m.c. con el recíproco de la temperatura, como que dieron ostensiblemente una recta, se determinó con la anterior ecuación [2] los valores de ΔH_m° .

Utilizando todos los anteriores datos se hallaron los valores de $T \cdot \Delta S_m^\circ$ con la ecuación,

$$T \Delta S_m^\circ = \Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ \quad [3]$$

En las Tablas III y IV, se muestran los respectivos valores termodinámicos de formación de la micela a 298° K de las laurilaminas oxietilenadas en solución acuosa y en presencia de 0,02 M de acetato sódico y ácido acético hasta pH 4.

TABLA III

Valores termodinámicos de formación de la micela de los tensioactivos en solución acuosa a 298° K

Laurilaminas moles O.E.	ΔH_m° (KJ/mol)	ΔG_m° (KJ/mol)	$T \cdot \Delta S_m^\circ$ (KJ/mol)
15	8,53	— 20,5	29,03
20	8,85	— 20,31	29,16
25	8,56	— 20,08	28,64
40	8,27	— 19,94	28,21
60	7,33	— 19,73	27,06

TABLA IV

Idem a lo anterior con 0,02 M. de acetato sódico y ácido acético hasta pH 4

Laurilaminas moles O.E.	ΔH_m° (KJ/mol)	ΔG_m° (KJ/mol)	$T \cdot \Delta S_m^\circ$ (KJ/mol)
15	7,94	— 19,24	27,18
20	6,08	— 18,30	24,38
25	3,93	— 17,84	21,77
40	3,29	— 17,67	20,96
60	1,91	— 17,42	19,33

3.3. Area por molécula en la interfase aire/solución

Utilizando las gráficas entre la tensión superficial y el logaritmo de la concentración molar, se aplicó la ecuación de Gibbs, para los tensioactivos en solución acuosa. Esto permitió efectuar el cálculo del área ocupada por molécula en la interfase aire/solución de tensioactivo, según las ecuaciones siguientes: (13)

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [4]$$

$$A = \frac{10^{18}}{\Gamma \cdot N}$$

Siendo, Γ = Cantidad de tensioactivo por m^2 (mol/m^2), γ = Tensión superficial (N/m), c = Concentración molar, T = Temperatura absoluta, R = Constante de los gases y A = área por molécula ($[nm]^2/molécula$).

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla V.

TABLA V

Area por molécula de las laurilaminas oxietylenadas, en la interfase aire/solución acuosa de tensioactivo a la temperatura de 30° C y en ausencia de electrolitos

Grupos O.E. laurilaminas	A ($[nm]^2/molec.$)
15	0,619
20	0,686
25	0,736
40	0,979
60	1,070

4. DISCUSION

La presencia de micelas en la disolución de un agente de superficie es de gran interés, ya que, la formación de tales micelas, formadas por agregados de moléculas y/o iones, le confiere propiedades derivadas de sus características coloidales.

La concentración a partir de la cual los agregados de tensioactivo empiezan a formarse constituye la concentración micelar crítica (c.m.c). Si se observan las Tablas I y II se aprecia que los valores de las c.m.c de las laurilaminas oxietylenadas estudiadas en solución acuosa son del orden de $10^{-4}mol/l$, característicos en general de los tensioactivos no-iónicos (2) (4), ya que los tensioactivos iónicos con la misma cadena hidrofóbica tienen valores

superiores. De este hecho se deduce el mayor carácter no-iónico de sus soluciones acuosas, como consecuencia de la débil influencia del grupo iónico.

4.1. Estudio de la variación de las c.m.c. de las laurilaminas oxietilenadas en solución acuosa

4.1.1. En ausencia de electrolitos

Según se deduce de la Tabla I y Fig. 1, las c.m.c de los compuestos estudiados, en disolución acuosa, aumentan ligeramente al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada. Comportamiento lógico, ya que al aumentar el número de óxidos de etileno en la cadena, se presenta una mayor facilidad de fijación de moléculas de agua, aumentando su carácter hidrofílico no ionizable y en consecuencia su solubilidad (1).

4.1.2. En presencia de electrolito orgánico

Al añadir acetato sódico y ácido acético a las laurilaminas, tal como se muestra en la Tabla II y Fig. 2, se produce el mismo efecto indicado en el

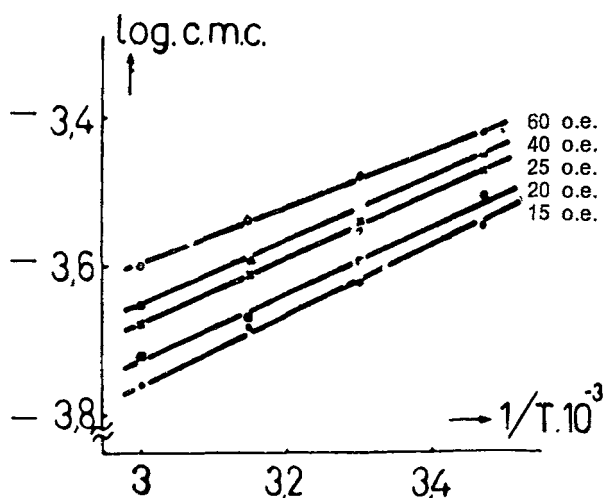


Fig. 1. Variación del logaritmo de la c.m.c. con el recíproco de la temperatura para las laurilaminas oxietilenadas en ausencia de electrolito.

apartado anterior, es decir, el aumento de la c.m.c. con longitud de cadena oxietilenada, siendo sus diferencias mayores que las encontradas en ausencia de electrolito. Por otro lado, las c.m.c. tienen valores superiores a las encontradas sin electrolito, siendo estos valores tanto mayores cuanto mayor es el grado de oxietilación de la laurilamina. A la vista de los resultados obtenidos, cabe indicar que el citado electrolito orgánico, al igual que otras sustancias con carácter hidrofílico, tiene capacidad de romper la estructura de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Este hecho permite incrementar el grado de hidratación de los grupos hidrofílicos oxietilenados

del tensioactivo y en consecuencia se presenta una cierta oposición a la micelización, lo que motiva el incremento encontrado en la c.m.c. respecto a la c.m.c. si electrolito (2).

4.1.3. Influencia del pH

Tal como se deduce de la Tabla II, no existen marcadas diferencias entre los diferentes pH, por lo que no se aprecia influencia alguna del cambio del pH en las c.m.c. de los casos analizados. Esto implica que la solubilidad de las laurilaminas estudiadas en presencia del electrolito orgánico ensayado, no presenta cambios apreciables con la variación del pH. Así pues, si bien la longitud de cadena oxietilenada tiene influencia en la solubilidad, se mantiene insensible a los cambios de pH (2).

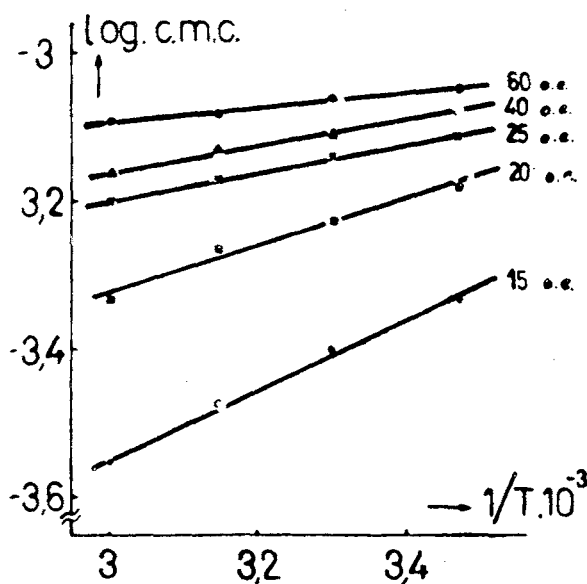


Fig. 2. Idem a lo anterior con la presencia de 0,02 M. de acetato sódico y ácido acético hasta pH 4.

4.1.4. Influencia de la temperatura

Tal como se aprecia en las Tablas I y II (Figuras 1 y 2) al aumentar la temperatura decrece la c.m.c. en todos los casos. Este comportamiento es típico de los compuestos oxietilenados, en los cuales el aumento de temperatura causa la disminución de la hidratación del grupo hidrofílico, lo que favorece la micelización (4). Por el contrario, la rotura del agua estructurada en los alrededores del grupo hidrófobo (cadena de lauril), proceso que desfavorece la micelización (2), al ser opuesto al anterior citado y de magnitud mucho menor no se manifiesta en este caso.

4.2. Termodinámica de formación de la micela

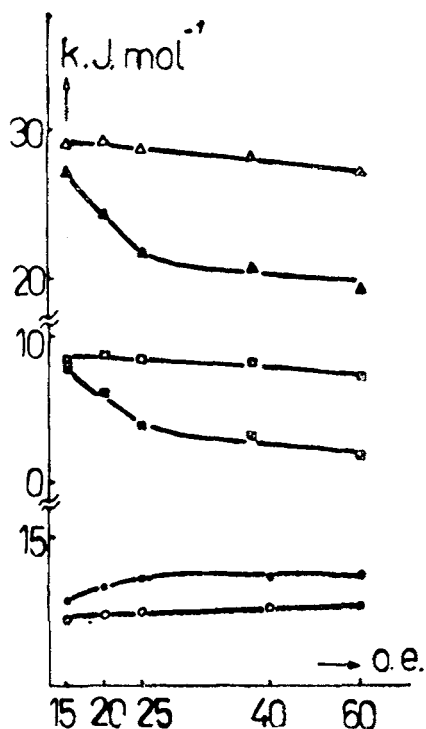
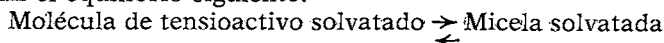


Fig. 3 Variación entre los valores termodinámicos de micelarización de las laurilaminas a 298° K, versus el número de grupos de óxido de etileno.

Curva superior — $T.\Delta S_m^\circ$ sin electrolitos
 2.ª curva. — $T.\Delta S_m$ con electrolito orgánico.
 3.ª curva. — ΔG_m sin electrolitos.
 4.ª curva. — ΔG_m con electrolito orgánico.
 5.ª curva. — ΔH_m° sin electrolitos.
 6.ª curva. — ΔH_m con electrolito orgánico.

En las Tablas III y IV representadas en la Figura 3, se indican para las laurilaminas oxietilenadas en presencia y ausencia de electrolito orgánico y pH 4, los valores estándares a 298° K de la energía libre de Gibbs (ΔG_m°), entalpía (ΔH_m°) y entropía ($T.\Delta S_m^\circ$) en el proceso de formación de la micela, según el equilibrio siguiente:



4.2.1. Estudio de la entalpía

Dado que el aumento de temperatura da lugar a una disminución de la c.m.c., el equilibrio anterior debe ser endotérmico, lo que conduce a una $\Delta H_m^\circ > 0$, conforme se aprecia en los resultados obtenidos.

Los valores de ΔH_m° , cuando la laurilamina se encuentra en ausencia de electrolito se muestran en general del mismo orden cuantitativo entre sí, con un ligero descenso al aumentar el grado de oxietilenación.

Los valores de ΔH_m° de las laurilaminas en presencia de una concentración constante de acetato sódico y ácido acético, se muestran tanto más inferiores a los obtenidos en ausencia de tales electrolitos, cuanto más larga es la longitud de la cadena oxietilenada. Como consecuencia de ello, cabe señalar que al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada disminuye la entalpía de

micelarización. En este comportamiento se muestra que la micela formada está influenciada por la presencia del electrolito orgánico en la solución acuosa, tal como se indicó. Así pues, al disminuir ΔH_m° es probablemente apto el aumento del grado de hidratación de las cadenas oxietilenadas en el proceso de micelarización, dando un estado de agregación diferente, que habría que confirmar estudiándolo con técnicas experimentales específicas.

4.2.2. Estudio de la entropía

En los valores de las entropías de formación de micela, Tablas III y IV (Fig. 3) de las laurilaminas se han obtenido todos los valores positivos, lo que está de acuerdo con los valores que se esperan en procesos de micelarización de tensioactivos no-iónicos (12).

Los valores de entropía calculados para las laurilaminas en presencia de electrolitos, son del mismo orden de magnitud, con un ligero descenso al aumentar el grado de oxietilación en la molécula. Los valores de entropía en presencia del electrolito orgánico son menores a los anteriores y disminuyen al aumentar el grado de oxietilación.

Del anterior comportamiento de la entropía se deduce una mayor probabilidad de libertad de las cadenas de tensioactivo en el interior de la micela que cuando se encuentra en el seno acuoso de la disolución. Así pues, el agua de hidratación mantiene el tensioactivo en la disolución acuosa en un estado de mayor orden que en la micela. En el caso de la presencia del electrolito orgánico en la disolución, se presenta un mayor grado de hidratación en las cadenas hidrofílicas de la micela, que aumenta al subir el grado de oxietilación y por tanto justifica el menor valor de la entropía encontrado.

4.2.3. Variación de la energía libre

De los valores de la energía libre, Tablas III y IV (Fig. 3), cabe indicar que tanto en ausencia como en presencia de electrolito se tiene una mayor posibilidad de formación de micelas al disminuir la longitud de la cadena oxietilenada. Sin embargo, en el caso de ausencia de electrolito orgánico, la formación de micelas ha resultado con más posibilidad de formación que con la presencia de electrolito.

4.3. Area ocupada por molécula en la interfase aire/solución

Tal como se deduce de la Figura 4, el área molecular que presentan en la superficie de la solución las laurilaminas oxietilenadas por debajo de la c.m.c., aumenta al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada, ya que, aceptando su forma de espiral, al estar inmersa en la solución acuosa, su sección transversal aumenta con el número de unidades de óxido de etileno en la cadena (4) (13).

5. CONCLUSIONES

Las c.m.c. obtenidas a partir de tensiones superficiales de las soluciones acuosas de laurilaminas oxietilenadas de 15, 20, 25, 40 y 60 moles de óxido de

etileno, presentaron las características de los tensioactivos no-iónicos, con débil influencia del grupo iónico, habiéndose encontrado lo siguiente:

1) Las c.m.c. de estos compuestos, tanto en ausencia como en presencia de electrolito orgánico aumentaron al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada, ya que ésta permite una mayor facilidad de fijación de moléculas de agua y, en consecuencia mayor solubilidad.

2) Al añadir el electrolito orgánico, las c.m.c. presentaron valores superiores a las encontradas sin electrolito. Este comportamiento obtenido, se justificó indicando que el electrolito orgánico tiene capacidad de romper la estructura interna entre moléculas de agua y esto permite incrementar la hidratación de los grupos hidrofílicos oxietilenados del tensioactivo.

3) La variación del pH, no afectó sustancialmente las c.m.c. de los casos estudiados.

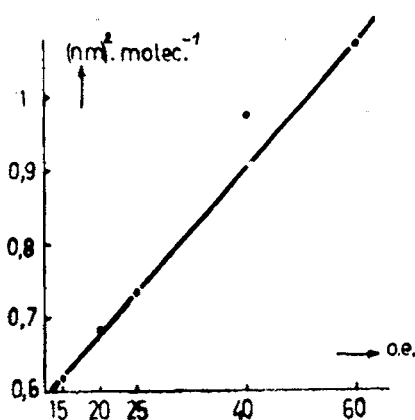


Fig. 4. Variación del área interfacial molecular en función de los moles de óxido de etileno de las laurilaminas oxietilenadas.

4) Al aumentar la temperatura disminuyó la c.m.c., ya que es un comportamiento típico de los compuestos oxietilenados.

Con respecto a la termodinámica de formación de la micela cabe señalar lo siguiente:

5) El equilibrio fue endotérmico con $\Delta H_m^\circ > 0$. Las ΔH_m° del tensioactivo, en solución acuosa, dieron valores casi iguales. En presencia del electrolito orgánico se apreció que, al aumentar la longitud de cadena oxietilenada,

disminuye la ΔH_m° . Fenómeno que se asoció a un diferente estado de agregación, dado por el aumento de hidratación que presenta la cadena oxietilenada al aumentar su longitud.

6) Las entropías fueron de signo positivo y descendieron, tanto en ausencia como en presencia de electrolito orgánico, al aumentar la longitud de cadena oxietilenada, siendo este efecto más acusado en presencia del electrolito. Este comportamiento se justificó admitiendo que el agua de hidratación mantiene al tensioactivo en la disolución acuosa en un estado de mayor ordenamiento que el que tenga en el interior de la micela.

7) La variación de la energía libre, con y sin electrolito, indicó una mayor posibilidad de formación de micelas al disminuir la longitud de cadena oxietilenada. Con la presencia de electrolito fue menor la posibilidad de formación de las micelas que sin él.

8) El área ocupada por las moléculas en la superficie de la solución acuosa de las laurilaminas oxietilenadas, aumentó al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada.

6. AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a Tensia Surfac, por el suministro de los productos utilizados en este trabajo. Se agradece también a la Sra. M.^a Mercedes Simó, la ayuda en buena parte de la labor experimental.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1) Schonfeldt, N. — Surface Active Ethylene oxide adducts. Pergamon Press, London, 1969.
- 2) Rosen, M. J. — Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley and Sons. New York. 1978.
- 3) Preston, W. G. — J. Phys. Colloid Chem. **52**, 84 (1948).
- 4) Schick, M. J. editor. — Nonionic Surfactants, Marcel Dekker Inc. New York. 1967.
- 5) Cegarra J., Valldeperas, J., Navarro, J. A., Navarro, A. — XII Congreso de la F.I.A.T.C. y C., 10-13, Junio 1981, Budapest.
- 6) Heusch, R. — Tenside Detergens. **12**, 2,81-92 (1975).
- 7) Padday, J. F. — The Measurements of Surface Tension. Surface and Colloid Science, Volumen I, Ed. Matijevic, Wiley Inters. New York. 1969.
- 8) Alba Mendoza, J., Gómez Herrera, C., Pereda Marín, J. — Grasas y Aceites **24**, 4, 236-241 (1973).
- 9) Herrmann, J. — J. Phys. Chem. **66**, 295-300 (1962).
- 10) Tanford, C. — J. Mol. Biol. **67**, 59 (1972).
- 11) Phillips, J. N. — Trans Faraday Soc., **51**, 561-569 (1955).
- 12) Corkill, J. M., Goodman, J. F. Tate, J. F. — Trans. Faraday Soc. **60**, 996-1002 (1964).
- 13) Lange, H. — Tenside Detergents **12**, 1. 27-34 (1975).

