



**Tensioactivos. CMC a temperaturas bajas o moderadas.
Influencia sobre la CMC de la presencia de compuestos
neutros o polares. *L-valina***

Trabajo de fin de grado. Curso (2019 / 2020)

Facultad de Farmacia

Autora

Patricia García Quintero

Tutor

Dr. Domingo M. Grandoso Medina

ÍNDICE

Resumen	3
Abstract	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 Consideraciones termodinámicas del proceso de adsorción.....	5
1.2 Formación de micelas	6
1.3 Dodecil sulfato sódico (SDS)	7
1.3.1 Reacciones adversas y medioambiente	8
1.4 L-valina	9
2. OBJETIVOS	10
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
4.1 Fundamento teórico de la determinación de CMC y α a partir de medidas de conductividad.....	14
4.2 Resultados experimentales	17
4.3 Cálculo del grado de ionización α	19
4.4 Parámetros termodinámicos para el proceso de micelización.....	21
5. CONCLUSIONES	27
6. BIBLIOGRAFÍA	28
7. ANEXO	30

Resumen

Se realizó un trabajo experimental a través de medidas de conductividad específica con el objetivo de conocer la influencia del aminoácido l-valina junto con el tensioactivo SDS en la formación de micelas.

Las medidas de conductividad para distintas concentraciones de aminoácido (0,05 M, 0,10 M y 0,25 M) con diferentes cantidades de SDS, a distintas temperaturas (20, 25, 30, 35 y 40 °C) permitieron obtener los datos necesarios para calcular diferentes parámetros termodinámicos tales como: CMC, grado de ionización y variaciones de la entropía, energía libre y entalpía. Tomando como referencia el modelo de asociación cerrada para tratar los datos.

Comparando estos parámetros con los obtenidos en la bibliografía consultada para una disolución de SDS y agua, fue posible conocer cómo influye la l-valina en el comportamiento del tensioactivo.

Abstract

An experimental work was carried out through specific conductivity measurements with the aim of knowing the influence of the amino acid l-valine together with the SDS surfactant on the formation of micelles.

Conductivity measurements for different amino acid concentrations (0.05 M, 0.10 M and 0.25 M), with several amounts of SDS, at different temperatures (20, 25, 30, 35 and 40 °C) allowed obtaining the necessary data to calculate different thermodynamic parameters such as: CMC, degree of ionization and changes of entropy, free energy and enthalpy. Taking as a reference the closed association model to process the data.

Comparing these parameters with those obtained in the consulted bibliography for a solution of SDS and water, it was possible to know how l-valine influences the behaviour of the surfactant.

1. INTRODUCCIÓN

Los tensioactivos son moléculas de peso molecular medio-alto, formadas por dos grupos, uno polar (hidrofílico) y otro no polar (hidrofóbico), bien diferenciados. Debido a la naturaleza de ambos grupos, estas moléculas se denominan anfífilas [1].

La porción hidrofóbica suele ser una cadena lineal o ramificada de hidrocarburos o fluorocarburos de 8-18 átomos de carbono unida a la región polar. La región polar puede ser no iónica, iónica (aniónica o catiónica) o anfótera y en los dos últimos casos estará acompañada de un contraión.

Según la naturaleza iónica de la superficie activa de las especies existen cuatro tipos de tensioactivos:

1. Aniónico: En solución se ionizan, pero el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. En el extremo polar de la molécula se encuentra un anión.
2. Catiónico: En solución el grupo hidrófobo queda cargado positivamente.
3. Anfótero: Actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos.
4. No iónico: Se solubilizan sin ionizarse mediante grupos solubilizantes de su estructura, como hidroxilos.

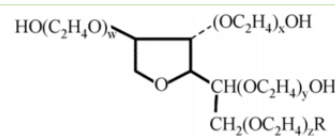
Tipo de tensioactivo	Ejemplo	Estructura
Aniónico	Estearato sódico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
	Dodecil sulfato sódico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Catiónico	Hidrocloruro de laurilamina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
	Cloruro de trimetildodecilamonio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Anfóteros	Dodecil betaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	Lauramidopropil betaína	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
No iónico	Polisorbato 80 $w + x + y + z = 20$ $\text{R} = (\text{C}_{17}\text{H}_{33})\text{COO}$	
	Etoxilato de alquilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

Tabla 1. Tipos de tensioactivos

En disolución los tensioactivos se orientan, como monómeros, en la interfase entre el líquido y una segunda fase (sólida, líquida o gaseosa). El grupo polar interactúa fuertemente a través de enlaces tipo dipolo-dipolo o ión-dipolo con el disolvente y la fuerza con la que se produce esta interacción es lo que hace que el tensioactivo sea soluble en él. La cadena de hidrocarburos, por el contrario, interactúa débilmente con el disolvente por lo que no se solubiliza, contrarrestando la tendencia del grupo polar.

Una de las características principales de los tensioactivos es su capacidad de adsorberse en la interfaz de un sistema disminuyendo la tensión superficial entre dos fases. [2]

1.1 Consideraciones termodinámicas del proceso de adsorción

La variación de la tensión superficial por parte de los tensioactivos atiende a la ecuación de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec (1)}$$

De donde; ΔH es la variación de la entalpia, ΔS es la variación de la entropía y T es la temperatura.

A través de una serie de consideraciones matemáticas en donde se tiene en cuenta: la variación de la tensión superficial ($d\gamma$), del potencial químico del tensioactivo en el disolvente ($d\mu_i$) y la energía superficial de Gibbs (ΔG) llegamos a la siguiente ecuación [1].

$$\Gamma_i = - \frac{d\gamma}{d\mu_i} \quad \text{Ec (2)}$$

Γ_i se conoce como el exceso de concentración de tensioactivo en el interfaz.

Teniendo en cuenta que a temperatura constante:

$$\mu_i = R \cdot T \cdot \ln a_i \quad \text{Ec (3)}$$

Y sustituyendo en la Ec.2:

$$\Gamma_i = - \frac{1}{R \cdot T} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad \text{Ec (4)}$$

De donde; a_2 es la actividad del tensioactivo que es proporcional a su concentración (C). Se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{R \cdot T} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad \text{Ec (5)}$$

A través de esta ecuación podemos relacionar las variaciones en la tensión superficial con el potencial químico a través del exceso de concentración del tensioactivo.

Para que un tensioactivo sea capaz de disminuir la tensión superficial de un sistema; $\frac{d\gamma}{d \ln C} < 0$ [3], de manera que Γ_i tendrá signo positivo. Por tanto, cuanto mayor sea la concentración de tensioactivo, menor será la tensión superficial.

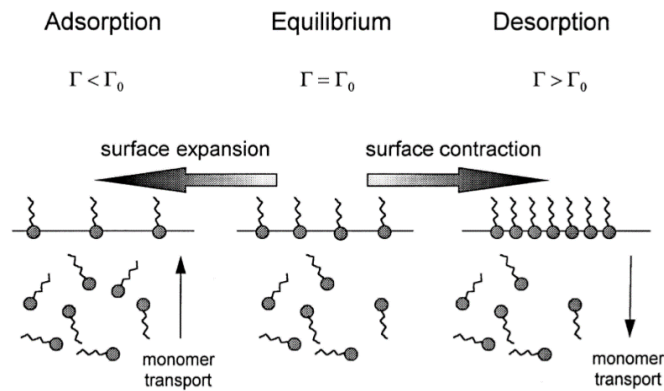


Figura 1. Expansión y contracción de la superficie y la consecuente fluctuación de tensioactivos

1.2 Formación de micelas

Una de las propiedades fundamentales de los tensioactivos, es su capacidad de formar micelas. Las micelas son un tipo de agregados en el que las moléculas de tensioactivo se disponen con sus grupos hidrofílicos en contacto con el disolvente (polar) y la parte hidrofóbica hacia el interior. Este tipo de formación se debe a la tendencia de las cadenas hidrocarbonadas de evitar enlaces energéticamente desfavorables con el agua y el deseo de las partes polares de mantener contacto con el medio acuoso.^[4]

La concentración a la cual se producen estos agregados se conoce como concentración micelar crítica (CMC), y dependerá de características inherentes al tensioactivo como, por ejemplo, la longitud de la cadena alquil, el grupo iónico y el contraión. Además de otras influencias como la temperatura y aditivos. [5]

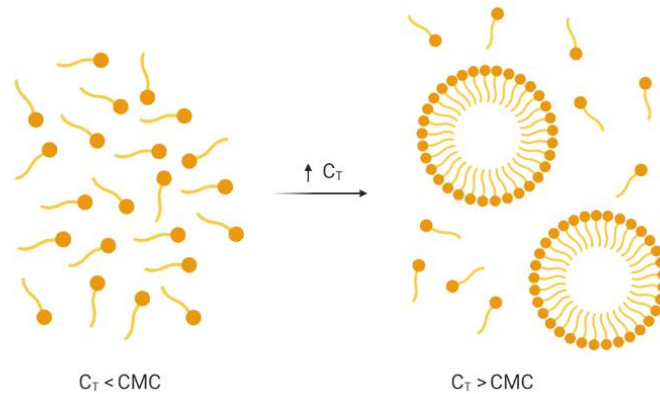


Figura 2. Formación de micelas en disolvente polar

La formación de micelas conlleva cambios fisicoquímicos en el medio. La conductividad del sistema se verá afectada por el aumento de la concentración del tensioactivo porque la micela no libera el 100% de los contraiones a la disolución como hace el monómero de tensioactivo libre. Este cambio permitirá conocer la CMC. [6]

1.3 Dodecil sulfato sódico (SDS)

El dodecil sulfato sódico es una sal orgánica de sodio [7]. Es un tensioactivo aniónico que, por sus propiedades químicas, es utilizado en diferentes industrias:

- En champús y pastas de dientes como agente espumante por su capacidad de atrapar la suciedad.
- En productos de limpieza como desengrasantes porque es capaz de descomponer aceite y grasas. [8]
- En alimentación se puede utilizar como aditivo por sus propiedades emulsionantes y espesantes [9].

- En la industria farmacéutica el SDS se usa a bajas concentraciones como lubricante para cápsulas y comprimidos ^[10]. No existen preparaciones farmacéuticas vía oral que contengan SDS como principio activo, sin embargo, si existen productos óticos. Es el caso de *Anticerum Liade*, que aprovecha las propiedades detergentes y reblandecientes del SDS para modificar la estructura del cerumen facilitando su eliminación. ^[11]

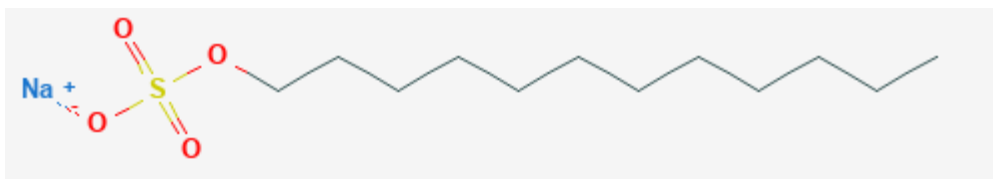


Figura 3. Estructura del SDS

1.3.1 Reacciones adversas y medioambiente

Debido a las bajas concentraciones en las que se encuentra el SDS en las diferentes preparaciones, las reacciones adversas tienen una incidencia muy baja y están relacionadas con procesos irritativos de la piel.

Sin embargo, se ha demostrado que los tensioactivos producen un impacto medioambiental negativo. Una vez usados en jabones y detergentes llegan a aguas superficiales. Y, aunque un porcentaje elevado es eliminado durante el proceso de tratamiento de las aguas residuales ^[12], la acumulación de pequeñas concentraciones da lugar a ecotoxicidad como resultado de su actividad superficial y su acción perjudicial sobre las membranas celulares.

Su presencia en el medio acuático puede desencadenar consecuencias como ^[13]:

- Producción de espumas
- Toxicidad para microorganismos, provocando la inhibición del crecimiento de algunas algas.
- Generación de residuos que al reaccionar con algunos compuestos presentes en el agua son tóxicos para el ser humano.

1.4 L-valina

La l-valina es un aminoácido esencial alifático y extremadamente hidrófobo. Pertenece al grupo de aminoácidos de cadena ramificada junto con la leucina e isoleucina.

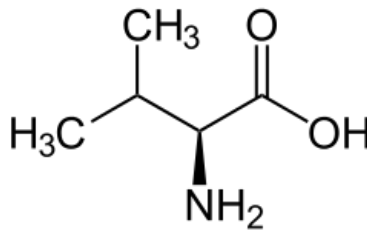


Figura 4. Estructura de la l-valina

La l-valina interviene en distintos procesos biológicos como el crecimiento y reparación de tejidos y cicatrización ósea y muscular en fracturas y lesiones. Propiedades que hacen que se encuentre en preparados nutricionales destinados a deportistas que deseen aumentar su musculatura y prevenir el catabolismo celular.



Figura 5. Preparado nutricional con l-leucina + l-isoleucina + l valina en la proporción 2:1:1

También se utiliza la l-valina como suplemento dietético, medios de cultivo, investigaciones bioquímicas y en la industria alimentaria como aditivo. ^[14]

2. OBJETIVOS

El objetivo del trabajo es conocer la influencia de la L-valina en las cualidades tensioactivas del SDS, por medidas conductimétricas y tratando los datos obtenidos con el modelo de *asociación cerrada*. Bajo estas consideraciones se obtendrán:

- Determinación de la CMC a diferentes temperaturas (20°C, 25°C, 30°C, 35°C y 40°C) y concentraciones del aminoácido (0,05 M, 0,1 M, 0,25M) junto con el SDS a distintas concentraciones.
- Cálculo del grado de ionización en cada caso.
- Cálculo de los cambios en las magnitudes termodinámicas: entalpía, entropía y energía libre del proceso de formación de micelas.

Comparando los datos obtenidos con los valores conocidos de las disoluciones de [SDS + agua] se podrá comprobar cómo afecta la presencia del aminoácido a la disolución y sacar las conclusiones adecuadas.

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se midieron las conductividades de las diferentes disoluciones. Se empleó agua de conductividad (resistencia de 18,2 M Ω a 25°C) obtenida por un sistema de purificación *Millipore Q-Pod*®.



Figura 6. Sistema de purificación *Millipore Q-Pod*®

En primer lugar, se prepararon los disolventes formados por l-valina y agua por pesada directa. Las concentraciones preparadas de l-valina en agua fueron: 0,05 M, 0,10 M, 0,25 M y 0,50 M. Hay que reseñar que los datos obtenidos de la última preparación no están completos debido a la interrupción del trabajo experimental por la pandemia del Covid-19. La L-valina utilizada fue de la marca Sigma de 99% *mínimum*.

La disolución preparada de agua y aminoácido se utilizó como disolvente para preparar las disoluciones con el SDS también por pesada directa de SDS y el *disolvente l-valina*. El SDS utilizado fue *para biología molecular* (sin DNAsas, RNAsas y proteasas) con pureza de + 99% de la marca *Acros Organics*, comercializada por *Scharlab*.



Figura 7. SDS para biología molecular (sin DNAsas, RNAsas y proteasas) con pureza de +99 % de la marca *Acros Organics*

Para cada mezcla de agua-l-valina se prepararon un total de 10 disoluciones con diferentes cantidades de SDS para obtener un intervalo espaciado de concentraciones de SDS. Estas 10 preparaciones junto con dos tubos, que incluían muestras de agua pura y de disolvente agua-l-valina, fueron objetos de las medidas de conductividad. Conociendo la dependencia de esta propiedad y la temperatura, todos los tubos fueron colocados en un termostato, utilizando agua como líquido termostático, de la marca *Heto HTM 200* que mantuvo la temperatura estabilizada con un error de $\pm 0,01$ °C. Para una mayor comodidad de las lecturas conductimétricas, se colocaron los tubos con gomas de sujeción en un soporte de polivinilo con agujeros del tamaño apropiado.

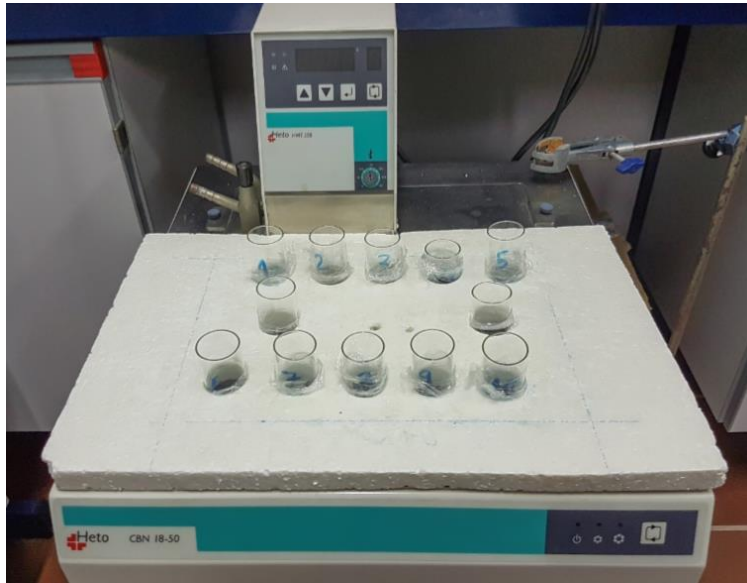


Figura 8. Estructura de polivinilo con los tubos de muestras introducidos en el baño termostático

Para medir las conductividades se utilizó un conductímetro de la marca *Mettler*, modelo *Toledo*. Éste fue previamente calibrado, empleando disoluciones patrón a 25°C (de KCl en medio acuoso) con valores de conductividad conocidos.

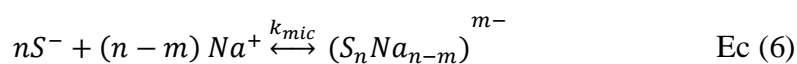
Las medidas se realizaron comenzando por el agua pura, después el disolvente agua-l-valina y a continuación las 10 disoluciones de la mezcla de l-valina con las distintas cantidades de SDS, de la más diluida a la más concentrada. Para evitar contaminaciones, entre medidas, la sonda fue lavada y secada. Este procedimiento se repitió con cada una de las temperaturas ensayadas y con las diferentes concentraciones de l-valina.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fundamento teórico de la determinación de CMC y α a partir de medidas de conductividad

Para el análisis de los datos se utilizó el *modelo de asociación cerrada* [15]. En este modelo se asume que las moléculas de tensioactivo libre en la disolución están en equilibrio químico con las micelas mono-dispersas, comprendidas por un número n de moléculas de tensioactivo a cada temperatura. Algunos autores comprueban que no siempre son mono-dispersas, pero se ha comprobado que apenas afecta a la validez del modelo.

Se ha propuesto el siguiente equilibrio para describir el proceso de micelización del SDS en solución acuosa.



De donde; S^- y Na^+ son el anión dodecil sulfato y el catión sodio, respectivamente y las micelas $(S_n Na_{n-m})^{m-}$, son restos con carga neta $-m$ que contienen n moléculas de SDS y $(n-m)$ iones de sodio. La correspondiente constante de equilibrio (K_{mic}) del sistema monómero-micela, se puede expresar como:

$$K_{mic} = \frac{[(S_n Na_{n-m})^{m-}]}{[S^-]^n [Na^+]^{n-m}} \quad \text{Ec (7)}$$

Los corchetes representan la concentración molar. Normalmente la CMC es suficientemente baja y los coeficientes de actividad iónica pueden aproximarse a 1.

Para determinar los cálculos de la formación de micelas se necesitan valores de CMC y del grado de disociación (α) y estos se obtienen a través de medidas de conductividad. Las medidas de conductividad de tensioactivos iónicos han sido previamente tratadas por *Bachofer* [15]. Las expresiones matemáticas que describen la conductividad eléctrica de las disoluciones de tensioactivos iónicos, por debajo o por encima de la CMC son diferentes.

Por debajo de la CMC, la molécula de SDS se considera un electrolito fuertemente disociado 1:1. Bajo estas circunstancias y suponiendo que las conductividades molares iónicas son independientes de la concentración, la conductividad eléctrica κ de la disolución de tensioactivo puede calcularse como:

$$\kappa = (\lambda^{S^-} + \lambda^{Na^+})C_T = p_1 C_T \quad \text{Ec (8)}$$

De donde λ^{S^-} y λ^{Na^+} son las conductividades molares iónicas para el anión dodecil sulfato y para el catión Na^+ (expresadas en $mS \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$), C_T es la concentración molar total de tensioactivo y p_1 representa la pendiente del ajuste lineal de κ frente a C_T antes de alcanzar la CMC.

Por encima de la CMC, las moléculas libres de SDS coexisten con estructuras micelares que se consideran un electrolito débil. Un aumento en la concentración de SDS conduce a un aumento de la concentración micelar, mientras que la concentración de tensioactivo libre permanece prácticamente constante en las cercanías del valor de la CMC. En este caso, la conductividad eléctrica para la disolución de SDS se puede representar como:

$$\kappa = CMC (\lambda^{S^-} + \lambda^{Na^+}) + \frac{C_T - CMC}{n} \lambda^{mic} + (C_T - CMC)\alpha\lambda^{Na^+} \quad \text{Ec (9)}$$

De donde λ^{mic} es la conductividad iónica de la micela y $\left(\frac{C_T - CMC}{n}\right)$ es la concentración molar de las micelas. En principio, el valor de la conductividad iónica de la micela es desconocido, pero se pueden usar dos aproximaciones para hacer una estimación:

1. Considerar $\lambda^{mic} = n\lambda^{S^-}$
2. Emplear la ley de Stokes, que establece que la conductividad de un ión esférico es proporcional al cuadrado de la carga dividido entre el radio iónico.

Utilizando esta última aproximación las cantidades termodinámicas obtenidas están de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía para $\Delta_{mic}\overline{H^0}$.

Suponiendo que el radio de las micelas está relacionado con $n^{1/3}$, λ^{mic} puede aproximarse como:

$$\lambda^{mic} \approx \frac{m^2}{n^{1/3}} \lambda^{S^-} \quad \text{Ec (10)}$$

Siguiendo con las simplificaciones de la Ley de Stokes, el valor de λ^{mic} puede ser estimado a partir de λ^{S^-} . La conductividad del monómero SDS ($n=1$) cargado

unitariamente ($m = -1$). De esta manera, la ecuación (9) puede ser reordenada para obtener:

$$\frac{\kappa - \text{CMC} (\lambda^{S^-} + \lambda^{Na^+})}{C_T - \text{CMC}} = \frac{1}{n} \lambda^{mic} + \alpha \lambda^{Na^+} \quad \text{Ec (11)}$$

Sustituyendo las ecuaciones 8 y 10 en la ecuación 11 y reordenando, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\kappa - \text{CMC} (\lambda^{S^-} + \lambda^{Na^+})}{C_T - \text{CMC}} = \frac{m^2}{n^{4/3}} (p_1 - \lambda^{Na^+}) + \alpha \lambda^{Na^+} \quad \text{Ec (12)}$$

El lado izquierdo de la ecuación 12 representa la pendiente del ajuste lineal de κ frente a C_T para concentraciones por encima de la CMC, es decir p_2 . Considerando la definición de $\alpha = m/n$, la ecuación 12 puede reescribirse como una ecuación de segundo grado.

$$n^{2/3} (p_1 - \lambda^{Na^+}) \alpha^2 + \lambda^{Na^+} \alpha - p_2 = 0 \quad \text{Ec (13)}$$

Pero para calcular el grado de disociación a partir la ecuación 13 son necesarias dos suposiciones más:

1. Se admite que el parámetro n cambia con la temperatura. Los siguientes valores se obtuvieron por medio de inter y extrapolaciones de datos experimentales publicados por *Zana y colaboradores* ^[16]. Adaptados a las temperaturas utilizadas para este trabajo.

T/K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
n	64	61	58	55	53

2. Los valores de λ^{Na^+} fueron aproximados por el valor a dilución infinita $\lambda_{\infty}^{Na^+}$. Estos valores se calcularon siguiendo interpolación lineal de los datos publicados por *Benson y Gordon* ^[17].

T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
$\lambda_{\infty}^{Na^+}$	45,1	50,8	56,2	62,2	67,8

4.2 Resultados experimentales

Representando gráficamente las conductividades de las disoluciones de SDS + l-valina, frente a las concentraciones de SDS se obtuvieron gráficos como este que mostramos a modo de ejemplo:

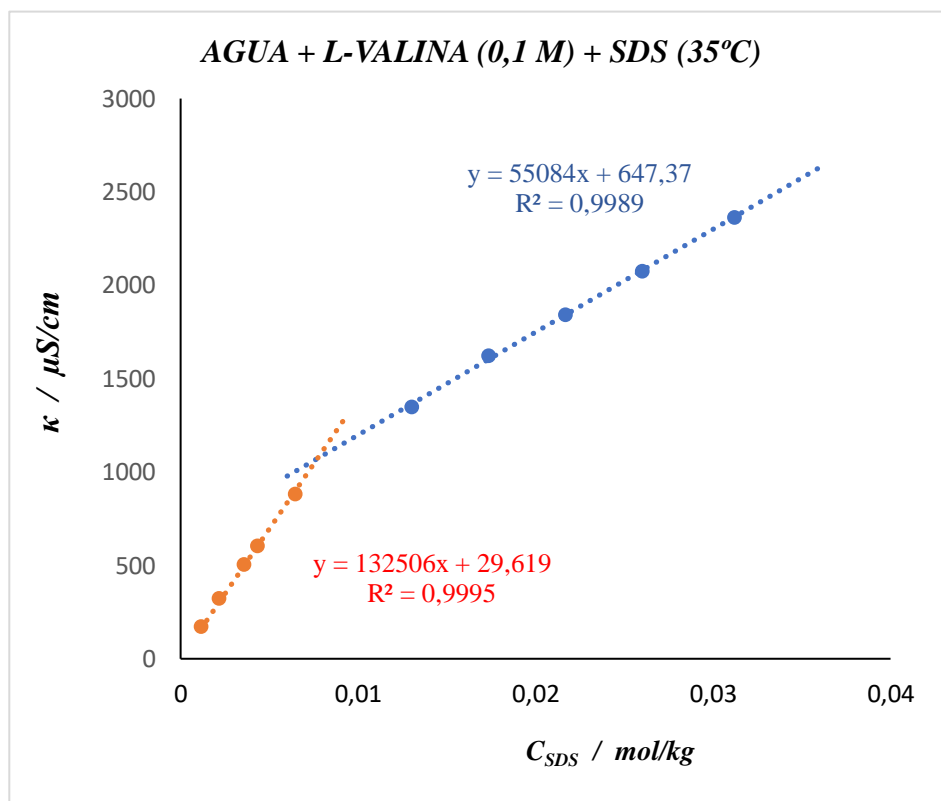


Figura 8. Representación de κ frente a C_{SDS} para disolvente 0,10 M en l-valina a 35°C

Se observa una diferencia significativa entre la pendiente de la línea para los valores bajos de concentración (p_1) y la pendiente de la línea de los valores altos de concentración (p_2), esto se debe a la formación de micelas. Aunque las micelas son capaces de conducir la corriente, la disminución de iones libres en el sistema hace que esta crezca más lentamente.

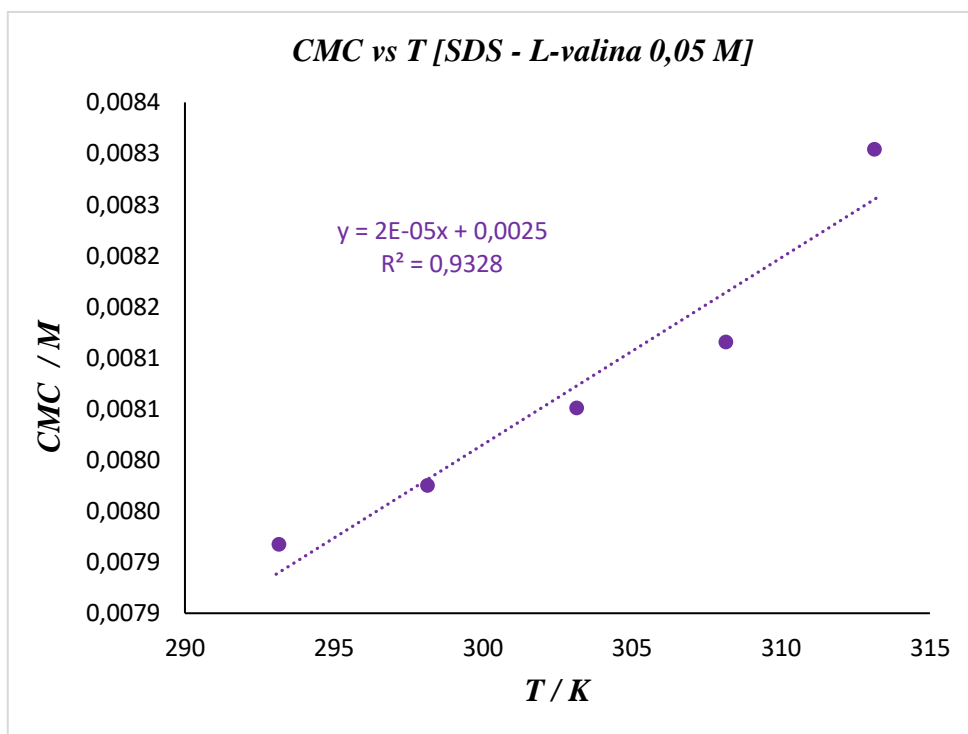


Figura 9. CMC frente a la temperatura para una concentración 0,05 L-valina con SDS

Igualando las ecuaciones lineales (figura 7) y calculando el punto de corte entre ambas se obtendrá la CMC. En un trabajo anterior se obtuvieron las CMC del [SDS + agua] a diferentes temperaturas ^[19], que servirán para comprobar la influencia de la L-valina en la CMC. Siguiendo el mismo procedimiento para todas las temperaturas y concentraciones ensayadas se obtiene los valores de la siguiente tabla:

T/ (K)	CMC · 10 ³ / M SDS + agua + L-valina			CMC · 10 ³ / M SDS + agua
	0,05M	0,10M	0,25 M	
293,15	7,92	7,75	7,26	8,1
298,15	7,98	7,63	7,27	8,1
303,15	8,05	7,79	7,39	8,1
308,15	8,12	7,98	7,61	8,2
313,15	8,30	8,14	7,80	8,4

Tabla 2. CMC de cada concentración de L-valina a diferentes temperaturas y de SDS + agua

La CMC aumenta a medida que se eleva la temperatura, esto es debido a una interrupción del agua que rodea el grupo hidrofóbico, lo que dificulta la formación de micelas ^[18], por tanto, mayor concentración de tensioactivo será necesaria para que estas se formen.

A pesar de no ser diferencias muy significativas, las CMC en las disoluciones con L-valina son, en su conjunto, menores que las [SDS + agua]. El proceso de micelización ocurre por la interacción de los grupos hidrofóbicos, que al añadir aminoácidos a la disolución aumenta el número de carbonos de la mezcla y por tanto el carácter hidrofóbico de las moléculas. El aumento de las interacciones hidrofóbicas requerirá menor concentración de tensioactivo para la formación de micelas ^[18].

La L-valina es un aminoácido de naturaleza anfótera, sus grupos ionizados en disolución interactúan con las moléculas de agua, provocando la deshidratación de la cabeza hidrofílica de las micelas formadas por el tensioactivo, esto favorece la micelización por lo que también explica la disminución de la CMC del SDS en presencia de aminoácidos.

4.3 Cálculo del grado de ionización α

A través de los datos de CMC se pueden calcular los valores del grado de ionización para cada temperatura, utilizando la ecuación 13.

$$n^{2/3} (p_1 - \lambda^{Na^+}) \alpha^2 + \lambda^{Na^+} \alpha - p_2 = 0$$

Los valores de n y λ^{Na^+} se obtienen de la bibliografía ya citada ^[16] y p_1 y p_2 son propios de los datos experimentales obtenidos.

- SDS en 0,05 M L-valina

T / °C	20	25	30	35	40
T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
λ^{Na^+}	45,1	50,8	56,5	62,2	67,8
n	64	61	58	55	53
P ₁	126365	128687	131129	134769	137116
P ₂	46347	48065	50735	53274	55771
α	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17

- SDS en 0,10 M L-valina

T / °C	20	25	30	35	40
T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
λ^{Na^+}	45,1	50,8	56,5	62,2	67,8
n	64	61	58	55	53
P ₁	123499	126910	129352	132506	134734
P ₂	47218	50748	52710	55084	57792
α	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17

- SDS en 0,25 M L-valina

T / °C	20	25	30	35	40
T / K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
λ^{Na^+}	45,1	50,8	56,5	62,2	67,8
n	64	61	58	55	53
P ₁	115777	117345	120279	122402	125846
P ₂	50660	53947	56651	59407	62178
α	0,17	0,17	0,17	0,18	0,19

Para las disoluciones de SDS en las mezclas de l-valina indicadas, el grado de ionización aumenta con la temperatura, pero no de manera acusada. La formación de micelas disminuye la cantidad de iones libres en el medio, aumentando el número de moléculas pertenecientes a las micelas y, por consiguiente, su grado de ionización.

4.4 Parámetros termodinámicos para el proceso de micelización

La energía libre estándar en la formación de micelas $\Delta_{mic}G^0$, se pueden expresar utilizando la constante de equilibrio K_{mic} (Ecuación 7):

$$\Delta_{mic}G^0 = -RT \ln K_{mic} \quad \text{Ec (14)}$$

Combinando las ecuaciones 7 y 14 y dividiendo por n se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{mic}G^0}{n} = \Delta_{mic}\bar{G}^0 = & -\frac{RT}{n} \ln[(S_n N a_{n-m})^{m-}] + RT \ln[S^-] \\ & + (1 - \alpha)RT \ln[Na^+] \end{aligned} \quad \text{Ec (15)}$$

Donde $\alpha = m/n$ es el grado de ionización micelar. Considerando que las micelas de SDS normalmente contienen un gran número de moléculas de tensioactivo en la micela ($n > 50$), el primer término a la derecha de la ecuación es despreciable con respecto a los demás. Además, cuando la concentración de tensioactivo es cercana al CMC; $[S^-] \approx [Na^+] \approx \text{CMC}$, por tanto:

$$\Delta_{mic}\bar{G}^0 \approx RT (2 - \alpha) \ln \text{CMC} \quad \text{Ec (16)}$$

Aplicando la ecuación de *Gibbs-Helmholtz* para la ecuación 16 se obtiene:

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = \frac{-\Delta H}{T^2} \quad \text{Ec (17)}$$

Para la entalpía molar de la expresión de micelas se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta_{mic}\bar{H}^0 \approx -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln \text{CMC}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \ln \text{CMC} \right] \quad \text{Ec (18)}$$

Por último, la entropía molar de la formación de micelas ($\Delta_{mic}\bar{S}^0$) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta_{mic}\bar{G}^0 = \Delta_{mic}\bar{H}^0 - T\Delta_{mic}\bar{S}^0 \quad \text{Ec (19)}$$

El valor de $\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}\right)$ coincidirá con la pendiente de la línea recta que se obtiene en la representación gráfica de $\ln CMC$ frente a la temperatura (K):

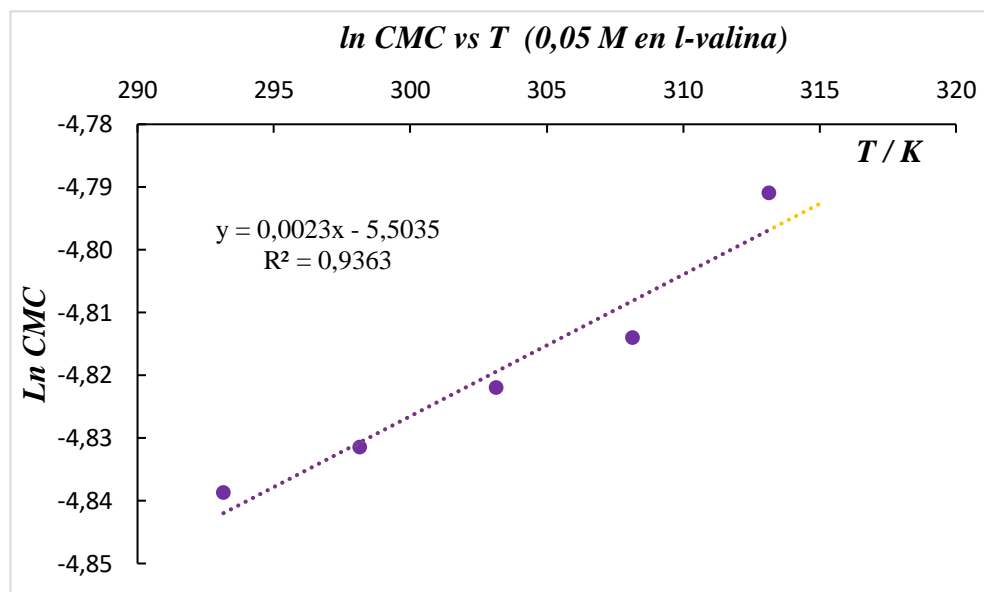


Figura 10. Representación del $\ln CMC$ frente a la temperatura para 0,05 M l-valina

La otra derivada necesaria para determinar los cambios de los parámetros termodinámicos $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)$, se obtuvo de representar α frente a la temperatura (K), como en este ejemplo:

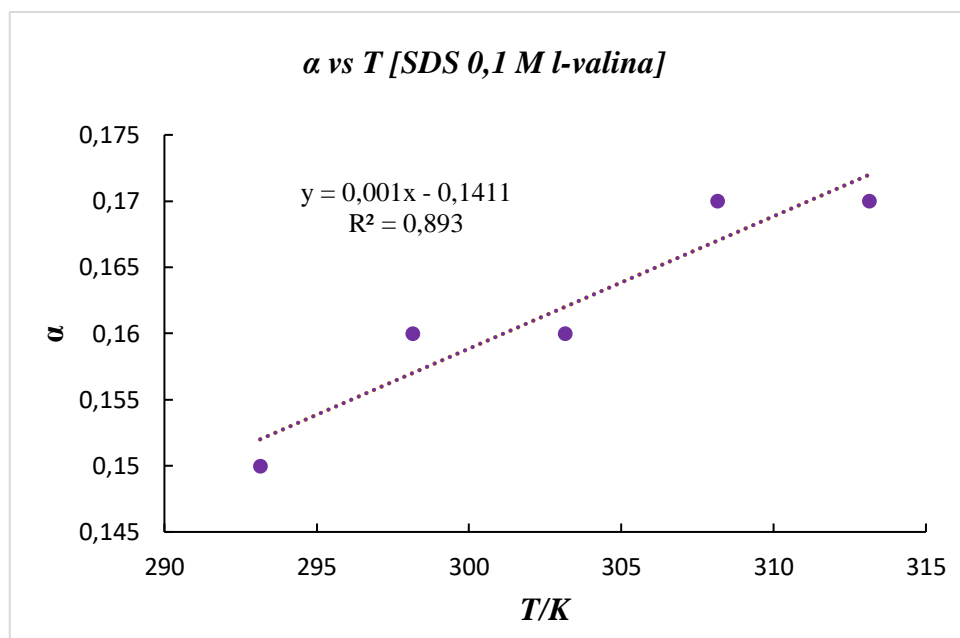


Figura 11. Representación del grado de ionización (α) frente a la temperatura (K)

Teniendo en cuenta lo anterior se obtuvieron los siguientes valores para las derivadas:

Concentración l-valina (M)	$\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)$
0,05	2,3	0,001
0,10	2,8	0,001
0,25	3,8	0,001

Tabla 3. Valores numéricos de la derivada de CMC entre la derivada de la temperatura y de la pendiente de la recta tras la representación de α frente a la temperatura para cada concentración de L-valina

Aplicando estos resultados en la ec. 18 se calcularon los valores del incremento de la energía libre, entalpía y entropía del proceso de micelización a diferentes temperaturas y concentraciones de l-valina, que se listan a continuación:

0,05 M l-valina				
T/K	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	$\Delta \bar{S}^0$ (kJ/mol · K)	$\Delta \bar{S}^0 \cdot T$ (kJ/mol)
293,15	-21,80	-6,49	0,0522	15,31
298,15	-22,14	-6,71	0,0518	15,43
303,15	-22,35	-6,91	0,0509	15,44
308,15	-22,68	-7,14	0,0504	15,54
313,15	-22,82	-7,33	0,0494	15,48
0,10 M l-valina				
293,15	-21,90	-7,17	0,0503	14,73
298,15	-22,23	-7,37	0,0498	14,85
303,15	-22,51	-7,64	0,0490	14,86
308,15	-22,64	-7,86	0,0480	14,78
313,15	-22,91	-8,10	0,0473	14,82
0,25 M l-valina				
293,15	-21,95	-8,48	0,0460	13,47
298,15	-22,33	-8,77	0,0455	13,55
303,15	-22,63	-9,06	0,0448	13,57
308,15	-22,73	-9,31	0,0436	13,43
313,15	-22,86	-9,56	0,0425	13,30

La energía libre de Gibbs confirma que el proceso de micelización es espontáneo una vez alcanzada la concentración micelar crítica. La disminución de la energía libre con respecto a la temperatura puede atribuirse a la disminución de la disponibilidad de los contraiones de sodio para las interacciones con los grupos polares en la superficie de las micelas, por las propias interacciones entre los contraiones.

Con respecto a la entalpía, los valores negativos indican que el proceso de micelización es, a todos los efectos, una reacción exotérmica variando entre -6,49 y -9,56 kJ/mol.

Si bien la entropía se conoce como la magnitud termodinámica relacionada con el grado de desorden del sistema, la organización de micelas en el medio podría conducir a suponer que su presencia disminuiría la entropía del medio. Sin embargo, los valores obtenidos son positivos. Esta aparente contradicción puede explicarse por las modificaciones que sufre el disolvente que rodea las micelas, las cuales aumentarán el grado de desorden del sistema ^[20]. Aun así, los resultados apenas varían al aumentar la temperatura para cada concentración de L-valina lo que demuestra la poca influencia del aminoácido sobre la entropía.

A continuación, se recogen los correspondientes cambios para el SDS en agua ^[19]:

T/K	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	$\Delta \bar{S}^0$ (kJ/mol · K)	$\Delta \bar{S}^0 \cdot T$ (kJ/mol)
293,15	-21,7	-1,8	0,0680	19,93
298,15	-22,1	-3,8	0,0611	18,22
303,15	-22,3	-5,9	0,0541	16,40
308,15	-22,6	-8,1	0,0471	14,51
313,15	-22,8	-10,2	0,0403	12,62

Tabla 4. Incrementos de entalpía, energía libre de Gibbs y entropía del agua+SDS

El incremento de la energía libre es del orden de -22 kJ/mol, resultado muy similar a los obtenidos para las disoluciones con L-valina.

Todo lo anterior se puede observar en los siguientes gráficos seleccionados a modo de ejemplo para las disoluciones de SDS en l-valina 0,05M:

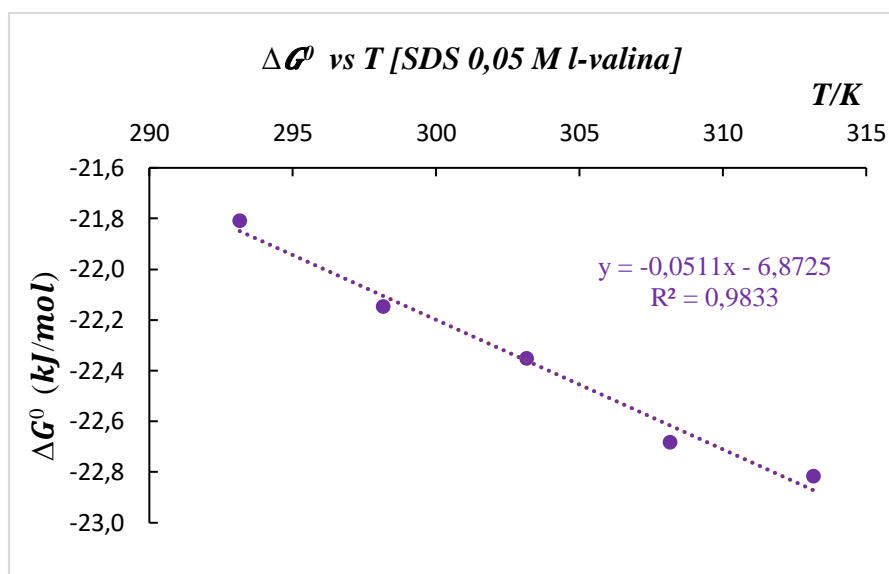


Figura 12. Energía libre (kJ/mol) frente a temperatura (K) para 0,05 M l-valina

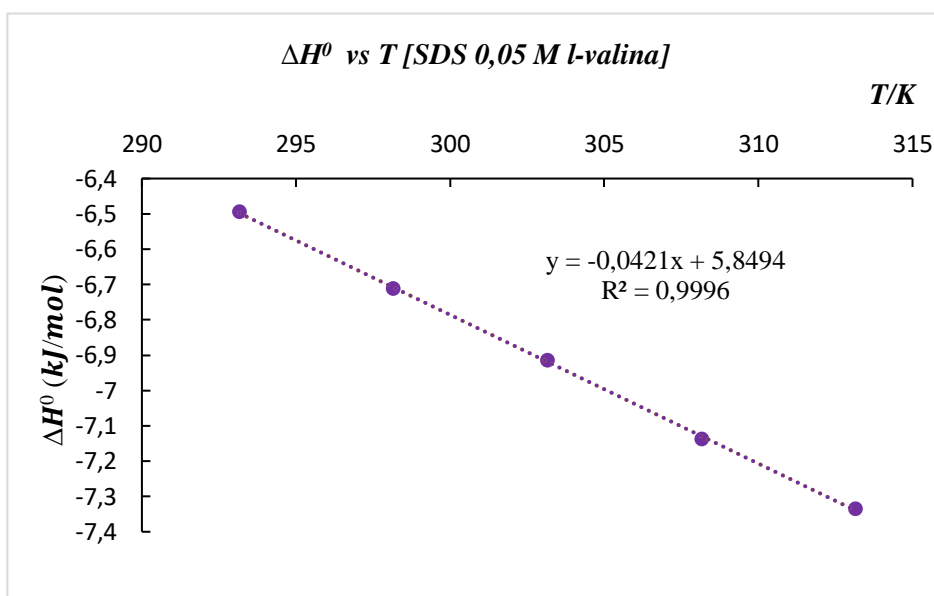


Figura 13. Cambios de entalpía (kJ/mol) frente a temperatura (K) para 0,05 M l-valina

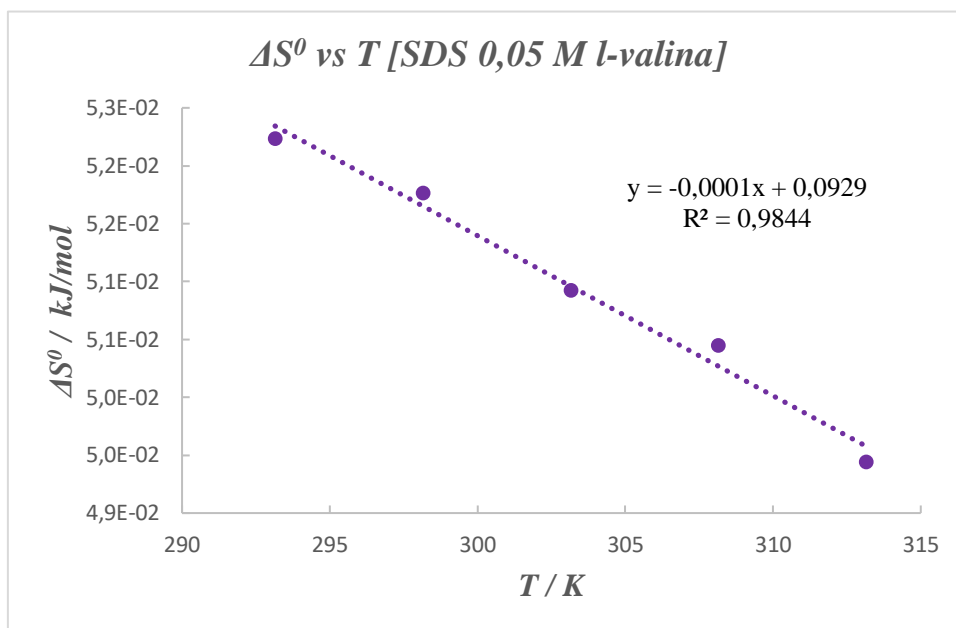


Figura 14. Cambios de entropía (kJ/mol) frente a la temperatura (K) para 0,05 M l-valina.

En el presente trabajo se incluye un anexo en donde se muestran todas las gráficas de los distintos parámetros estudiados, obtenidas para cada concentración de l-valina junto con SDS.

5. CONCLUSIONES

Tras el análisis de los resultados se obtienen las siguientes conclusiones:

- La presencia del aminoácido l-valina junto con el SDS no influye de manera cuantiosa en la formación de micelas. Las mayores diferencias en CMC se observaron para las disoluciones de SDS en 0,25 M de l-valina, con una diferencia máxima del 12,4% para los 293,15 K con respecto a los datos de SDS en agua sin aminoácido.
- La energía libre del proceso de micelización para las disoluciones de l-valina presenta datos muy similares a los del agua ^[19], manteniéndose en torno a -22 kJ/mol. En todos los casos, el proceso de micelización es espontáneo.
- La entalpía disminuye un poco con la temperatura presentando valores entre -6,5 y -9,6 kJ/mol, revelando un proceso exotérmico. Estos valores se mantienen más estables que los del SDS + agua.
- La entropía apenas presenta variaciones con respecto a la temperatura, obteniendo valores de 52 a 42 J/mol·K, del mismo orden que en las disoluciones acuosas, demostrando la baja influencia del aminoácido sobre la entropía.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Dukhin, S., Kretzschmar, G., & Miller, R.** (1995). Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces, Volumen 1 (1st ed.). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
2. **Kunjappu, J., & Rosen, M.** (2013). *Surfactants and interfacial phenomena*. Hoboken, N.J.: Wiley
3. [Estudio termodinámico de las interfases](#)
4. **Laurier & Stasiuk, Elaine & Marangoni, Gerrard.** (2003). Surfactants and their Applications. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. 99. 3-48.
5. **Oremusová, J., Vitková, Z., Vitko, A., Tárnik, M., Miklovičová, E., Ivánková, O., Murgaš, J., & Krchňák, D.** (2019). Effect of Molecular Composition of Head Group and Temperature on Micellar Properties of Ionic Surfactants with C12 Alkyl Chain. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 24(3), 651
6. [Determinación de la concentración micelar crítica y grado de disociación de un tensioactivo iónico mediante medidas de conductividad](#)
7. [PubChem. Dodecil sulfato sódico. Propiedades experimentales](#)
8. **Bondi, C. A., Marks, J. L., Wroblewski, L. B., Raatikainen, H. S., Lenox, S. R., & Gebhardt, K. E.** (2015). Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products. *Environmental health insights*, 9, 27–32.
8. [Laurilsulfato de sodio. Usos.](#)
9. [Ficha técnica Laurilsulfato sódico. Acofarma](#)
10. [PubChem. Dodecil sulfato sódico. Propiedades experimentales](#)
11. [Laurilsulfato sódico. Vademecum](#)
12. **Olkowska, E., Ruman, M., & Polkowska, Z.** (2014). Occurrence of surface active agents in the environment. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2014, 769708
13. **Ríos Ruiz, F.** (2014). *Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: Biodegradabilidad, toxicidad y ozonización* (Doctorado). Universidad de Granada, Departamento de ingeniería química
14. [L-valina características](#)
15. **Bachofer, S. J. J.** Chem. Educ. 1996, 73, 861–864.
16. **Benrraou, M.; Bales, B. L.; Zana, R. J.** Phys. Chem. B 2003, 107, 13432–13440
17. **Benson, G. C.; Gordon, A. R. J.** Chem. Phys. 1945, 13, 473–474.
18. **Ali, Anwar & Ansari, Nizamul.** (2010). Studies on the Effect of Amino Acids/Peptide on Micellization of SDS at Different Temperatures. *Journal of Surfactants and Detergents*. 13. 441-449

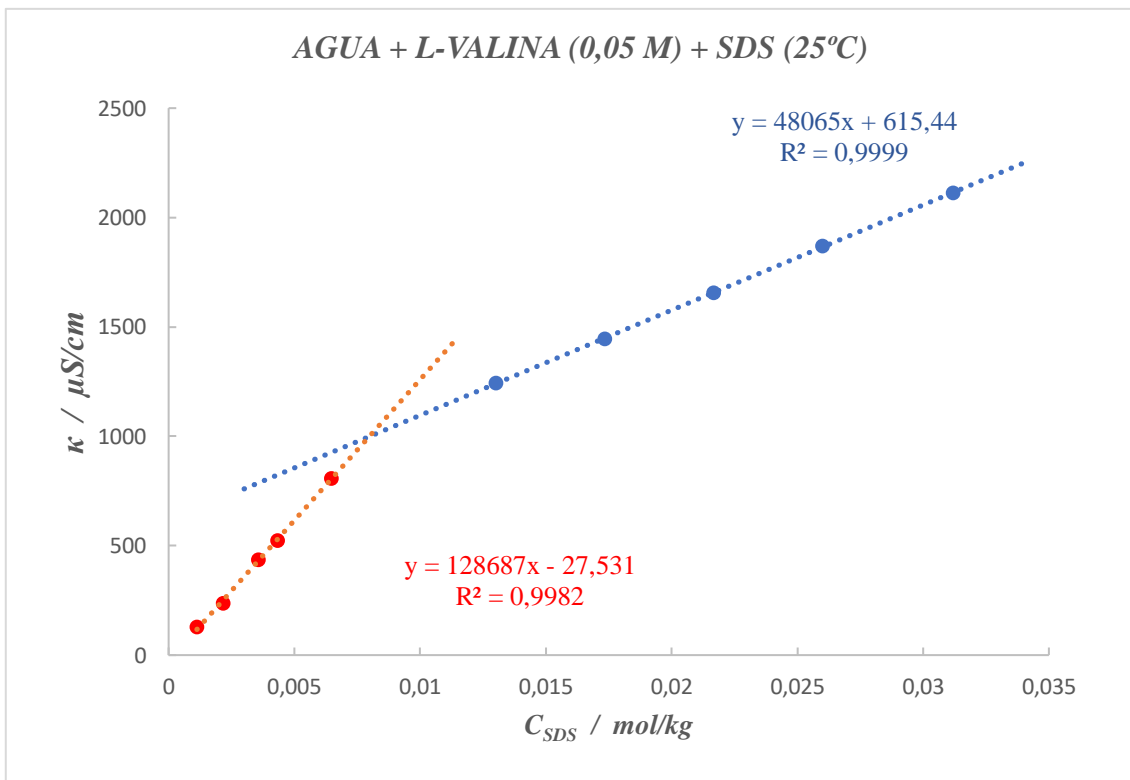
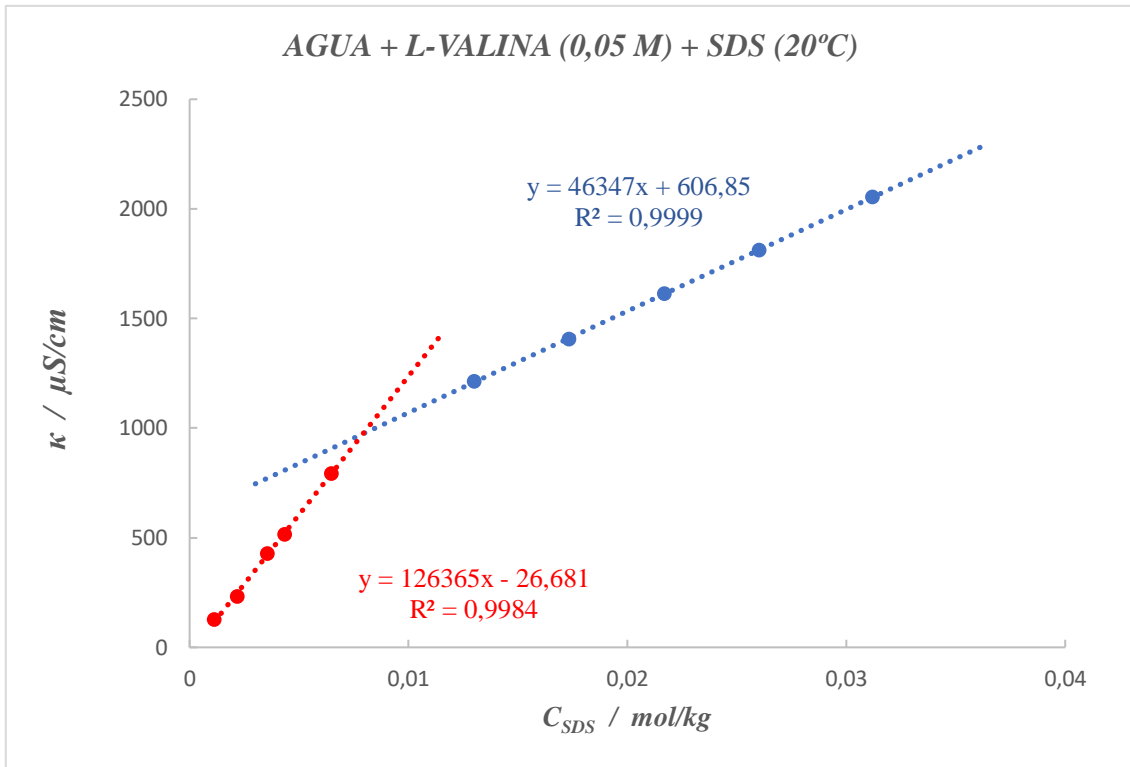
19. **Cabello, I.** (2017). *Tensioactivos. Concentración micelar crítica a temperaturas bajas o moderadas* (Grado). Universidad de La Laguna.

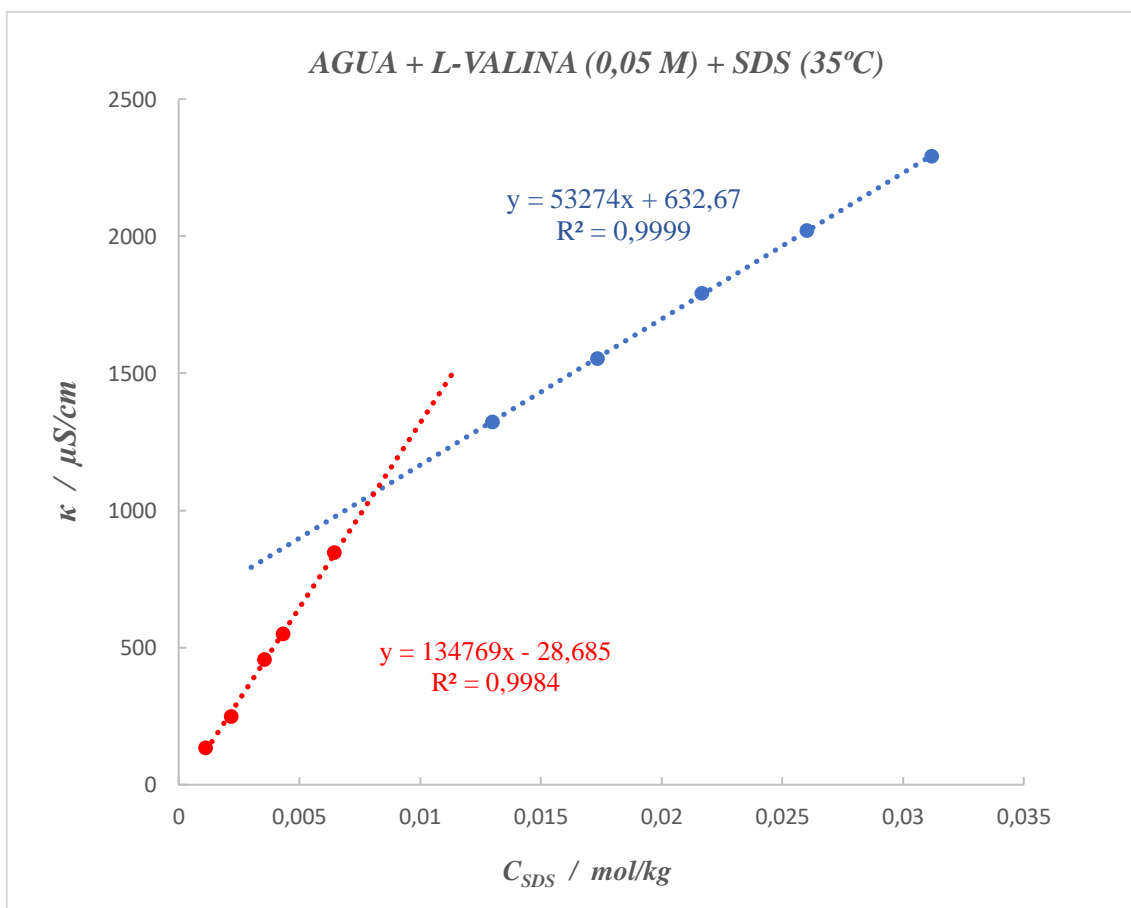
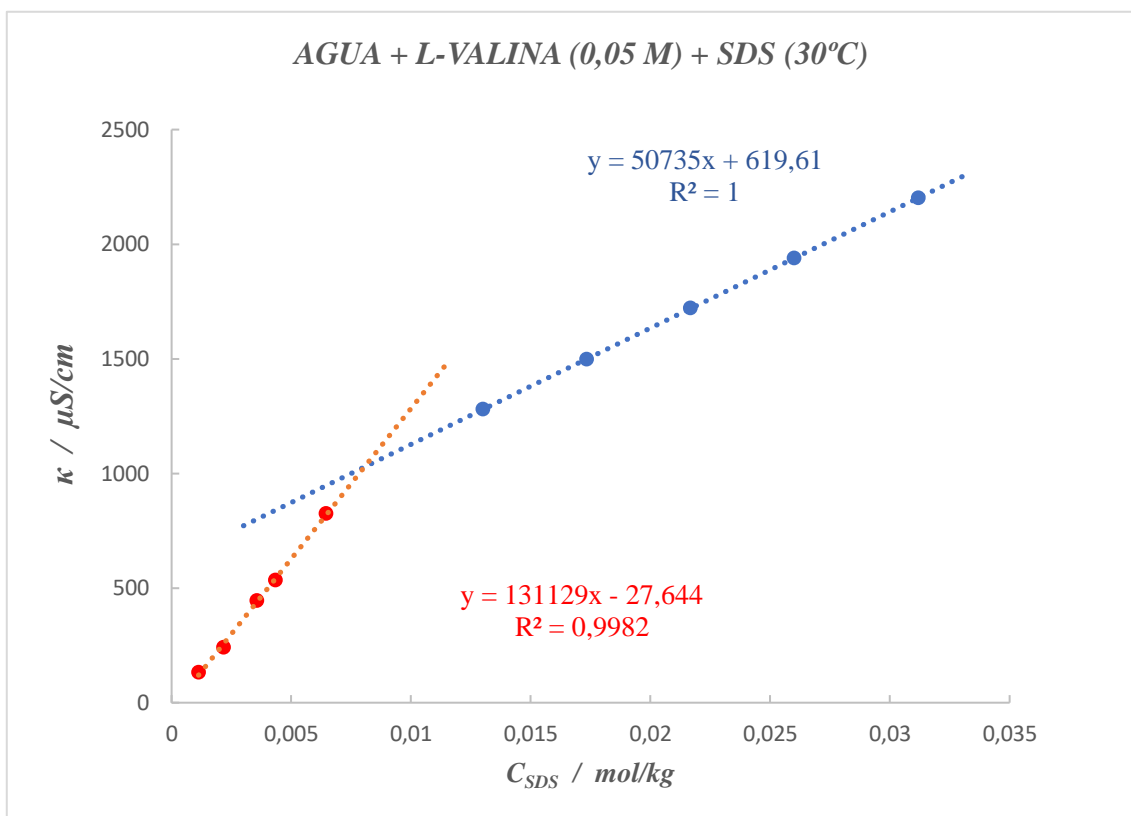
20. **Marcolongo J.P., Miranda M.** Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) micellization an undergraduate laboratory experiment. *J. Chem Educ.* 2011, 88 (5), 629-633

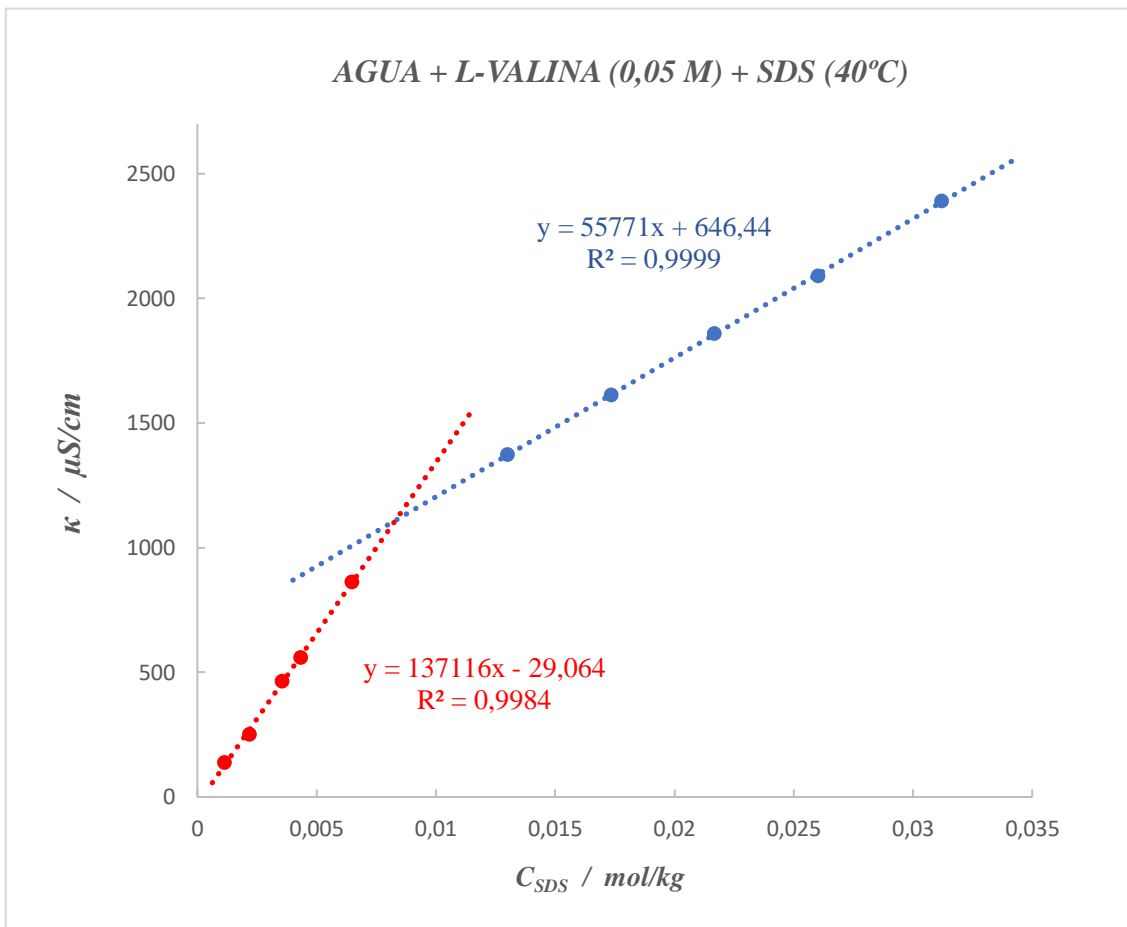
7. ANEXO

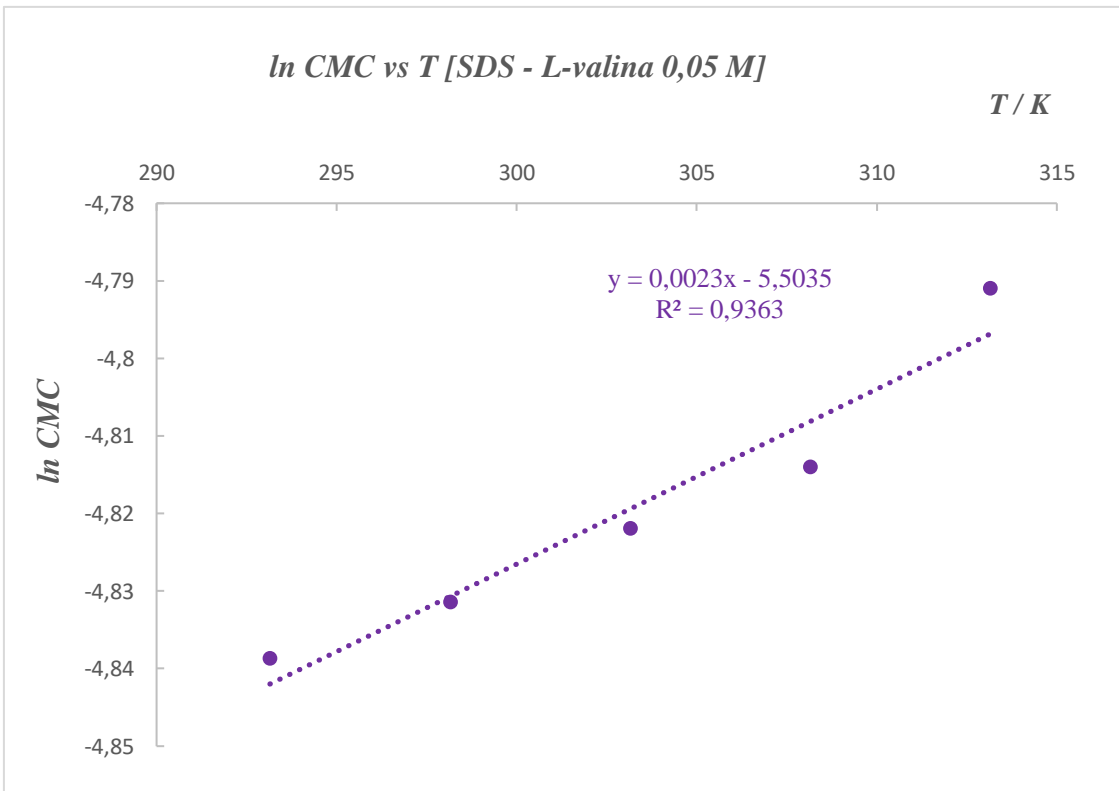
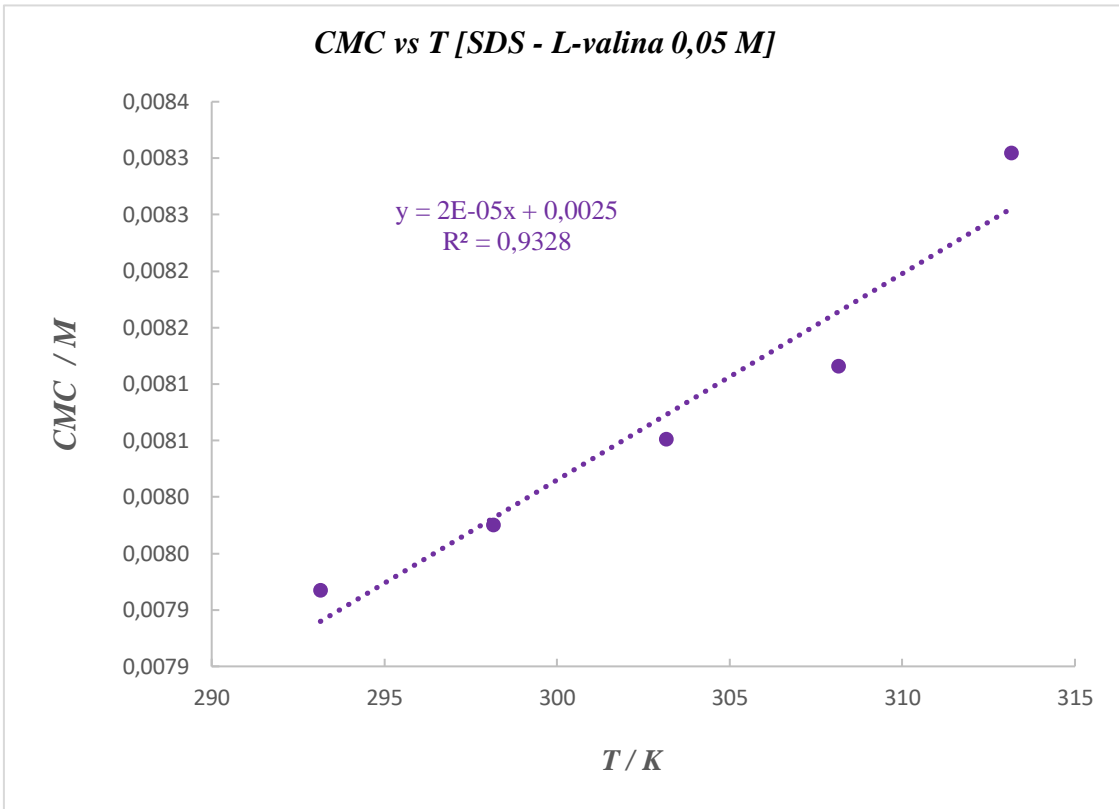
En este anexo se presenta todo el trabajo de graficación llevado a cabo durante el presente Trabajo de Fin de Grado y que ha servido de base para obtener los resultados que se presentan en la Memoria. Todos no se han incluido allí por cuestiones de espacio y para que el trabajo se pudiera entender mejor sin caer en el *bosque de datos* al que conduce la elaboración del trabajo experimental realizado. Hemos utilizado en la Memoria sólo algunos de los que están recogidos en este Anexo para facilitar el seguimiento. Los primeros gráficos muestran los resultados experimentales de la conductividad de las diferentes concentraciones de SDS en medios agua-L-valina. Aparecen ordenados en orden creciente de concentración del medio L-valina (0,05 hasta 0,25 M) y a su vez por orden creciente de temperaturas estudiadas (20 a 40 °C, de cinco en cinco grados). Las concentraciones de SDS ensayadas han sido prácticamente las mismas en cada caso. De esta forma se podían estudiar mejor la influencia del disolvente y la temperatura sobre la capacidad *micelizante* del SDS en estos casos. A continuación, se muestran las representaciones gráficas que registran los cambios de la concentración micelar crítica (CMC) y el grado de disociación (α) con la temperatura y a partir de ellos se obtuvieron los valores para las magnitudes termodinámicas estudiadas (G, H y S).

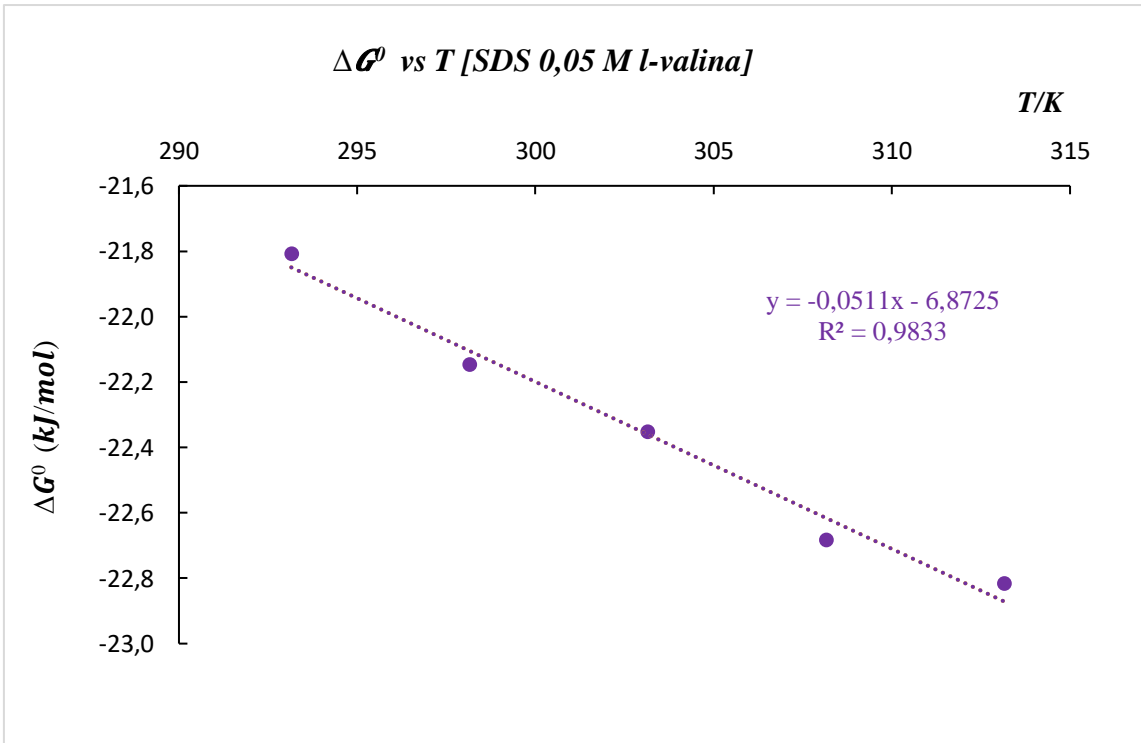
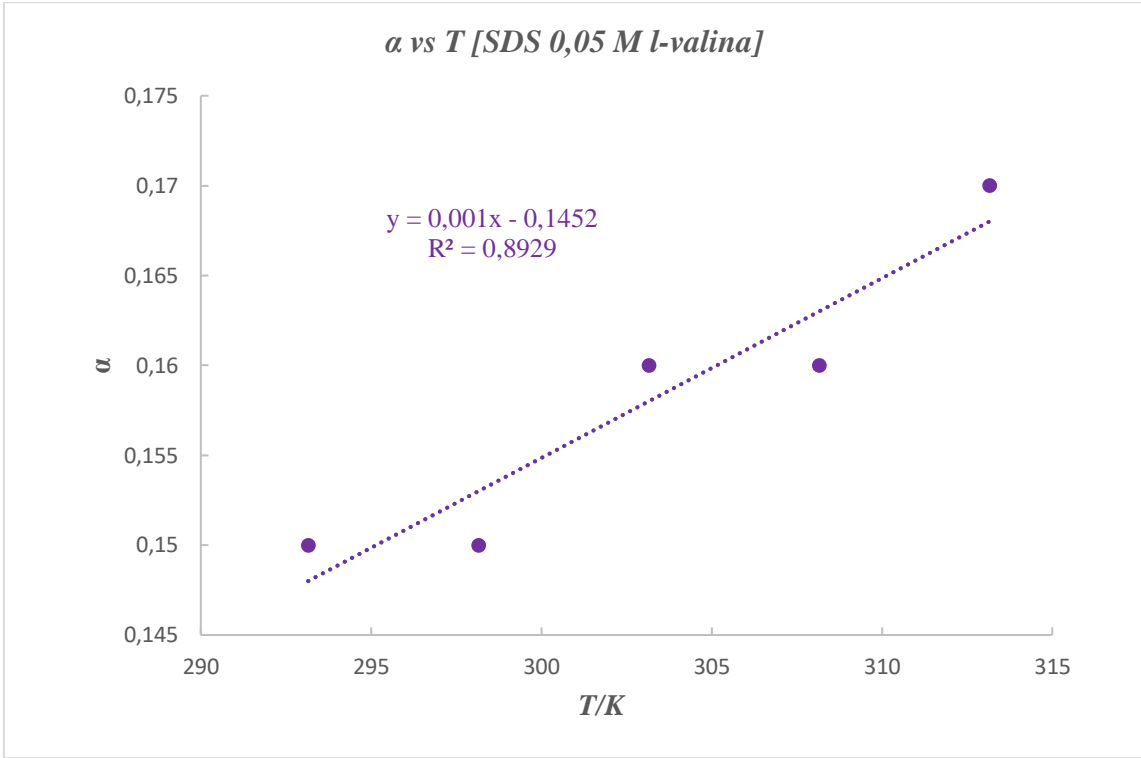
κ SDS en 0,05 M de L-valina vs C_{SDS}

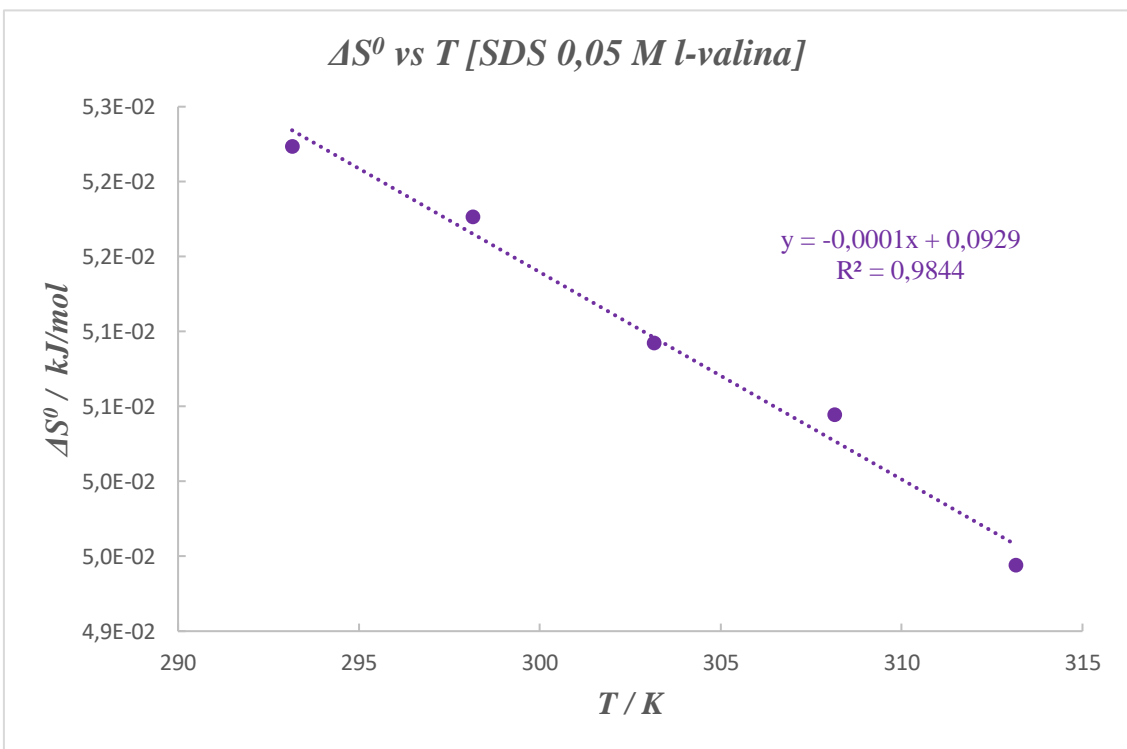
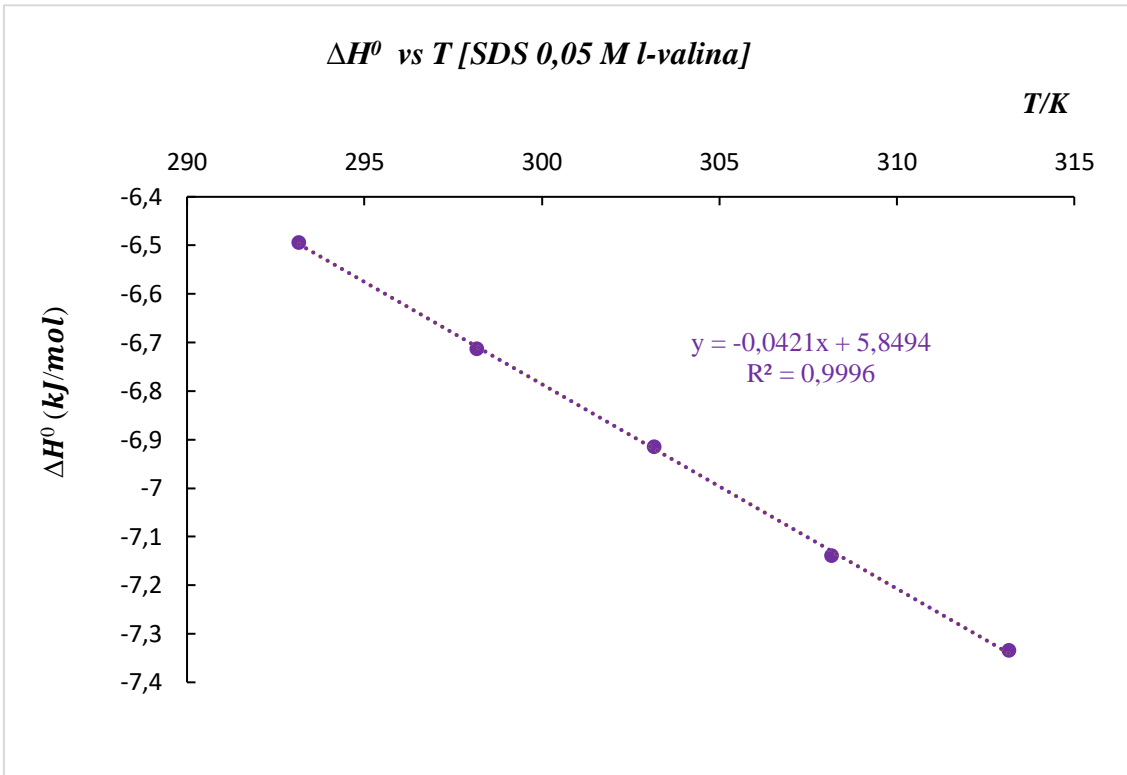




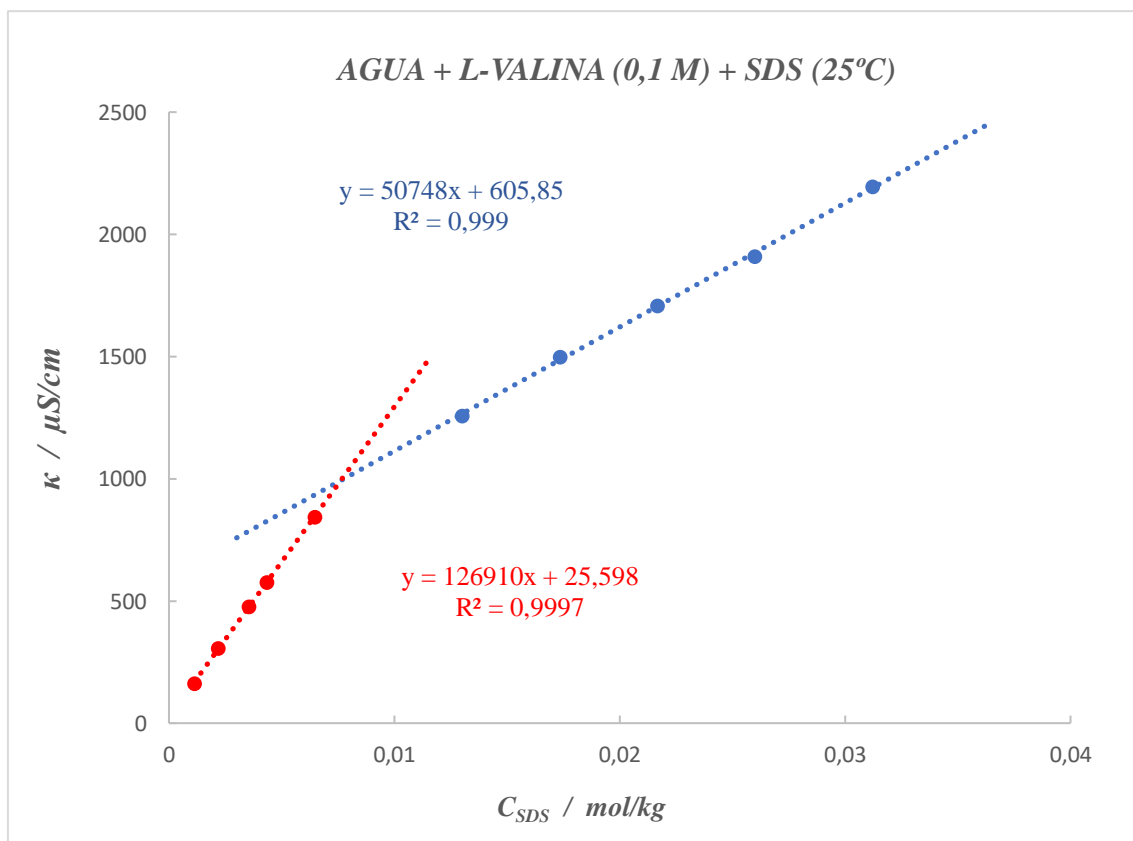
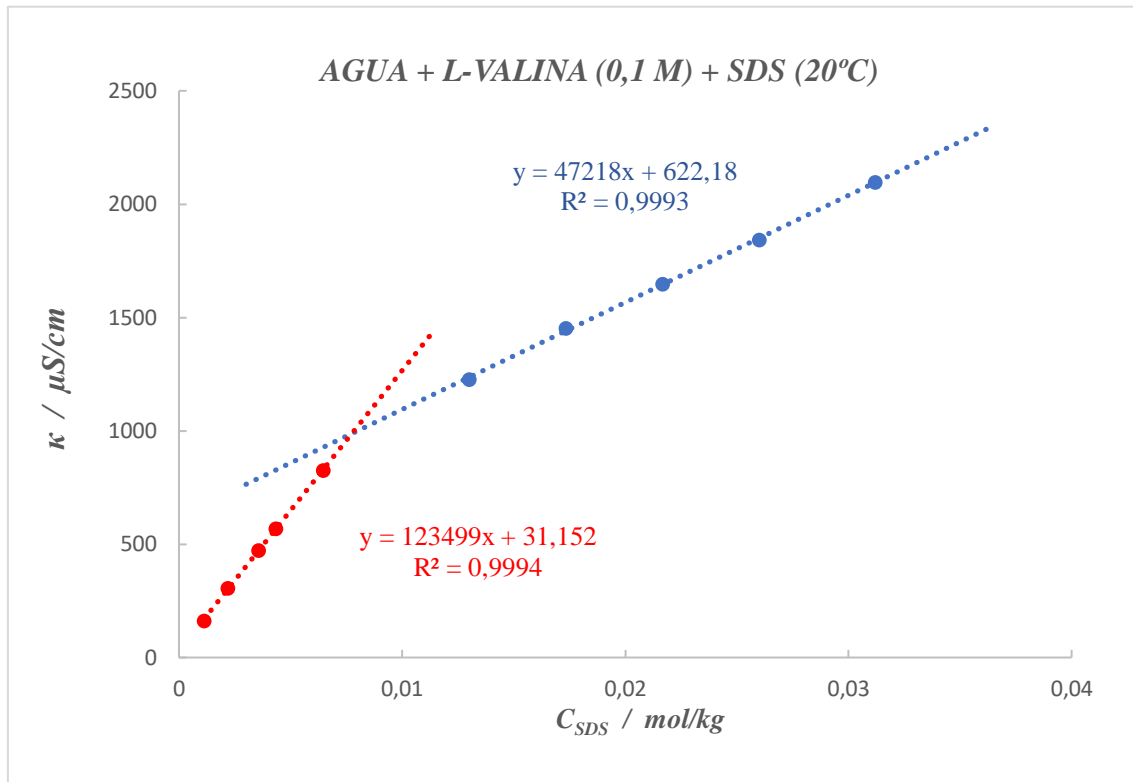


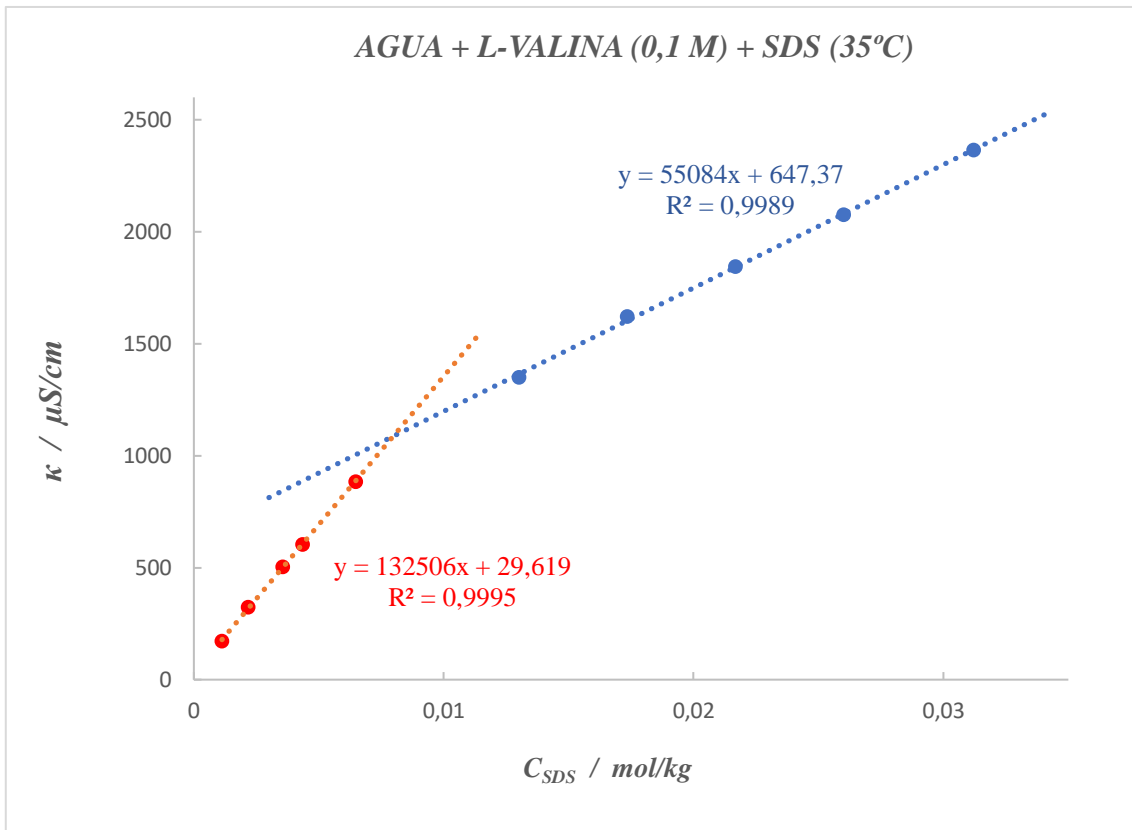
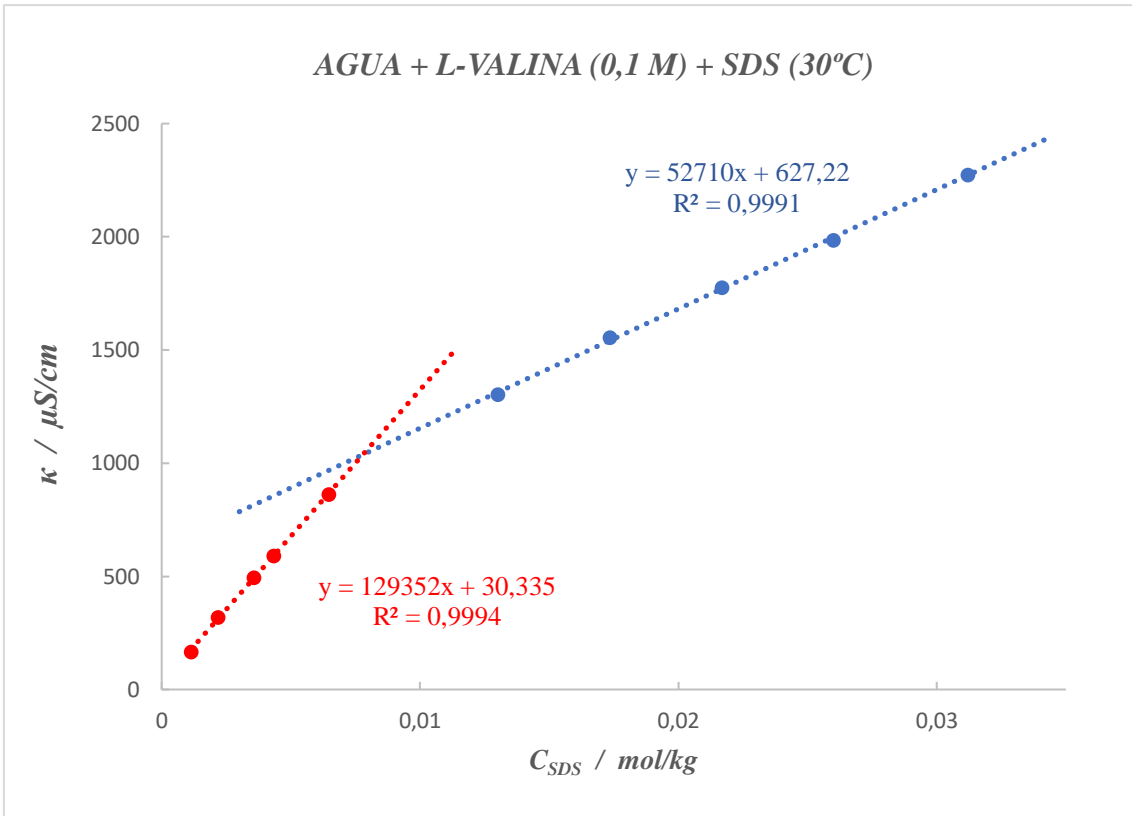




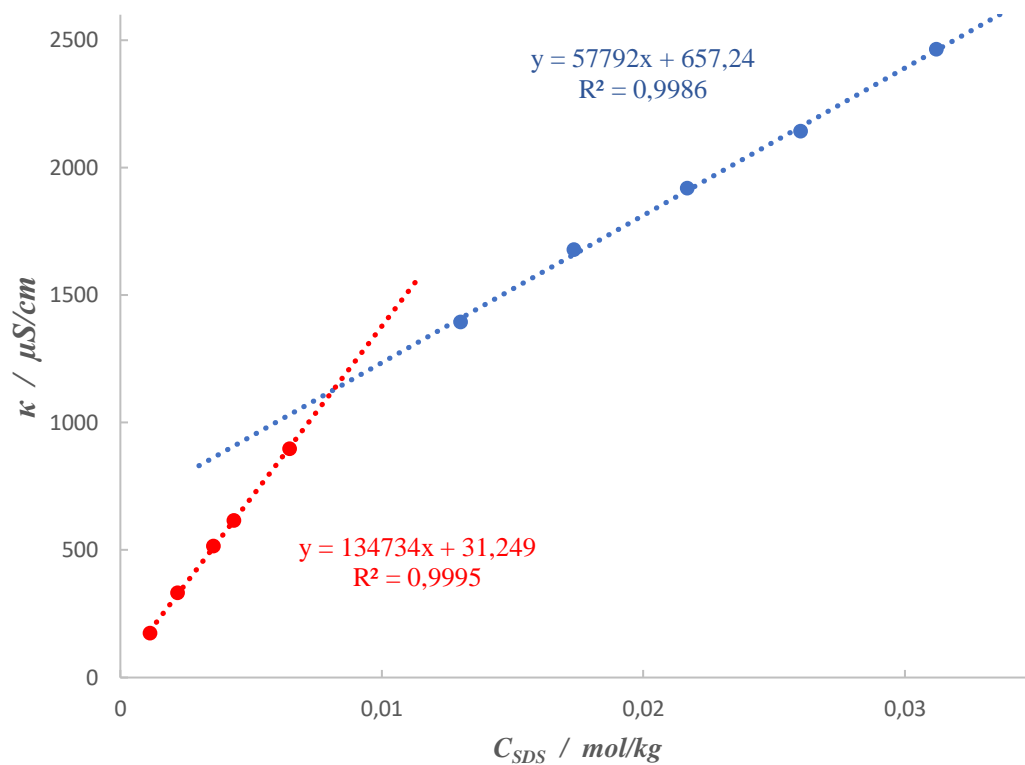


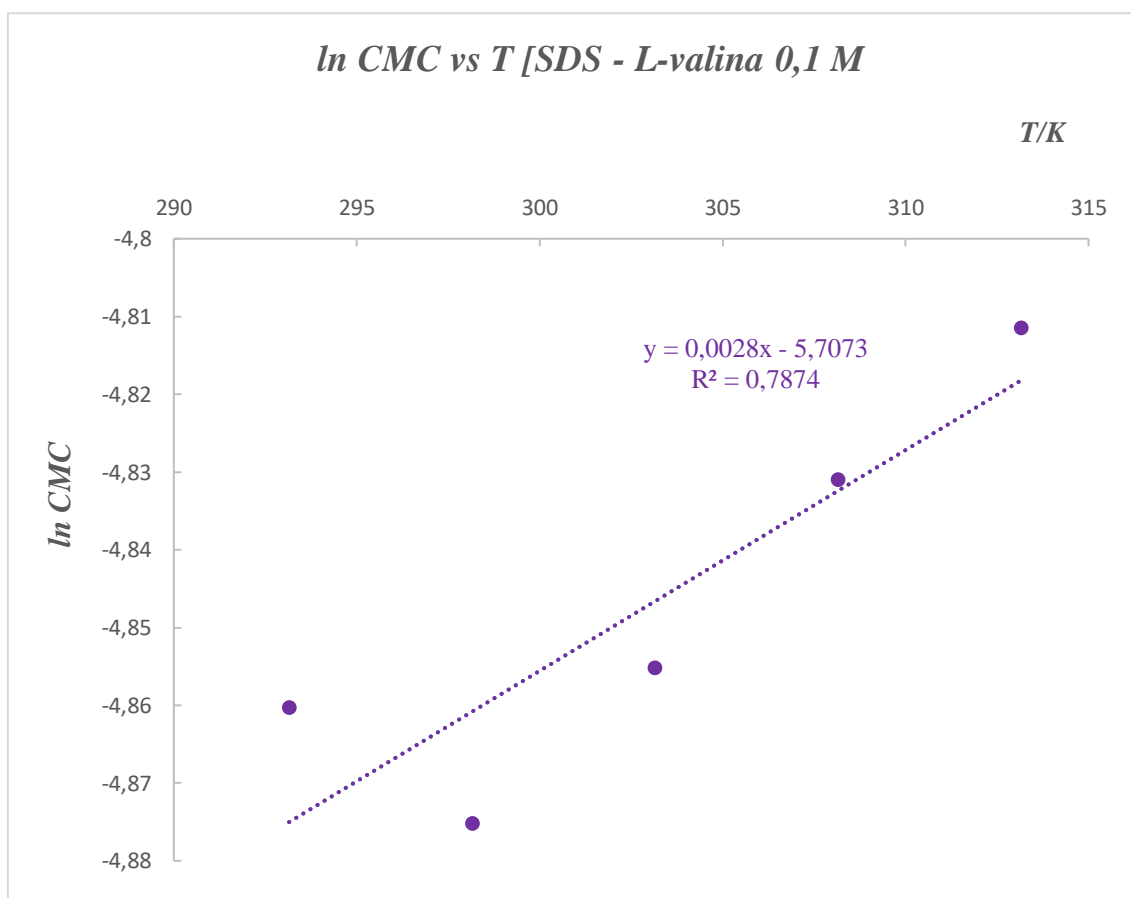
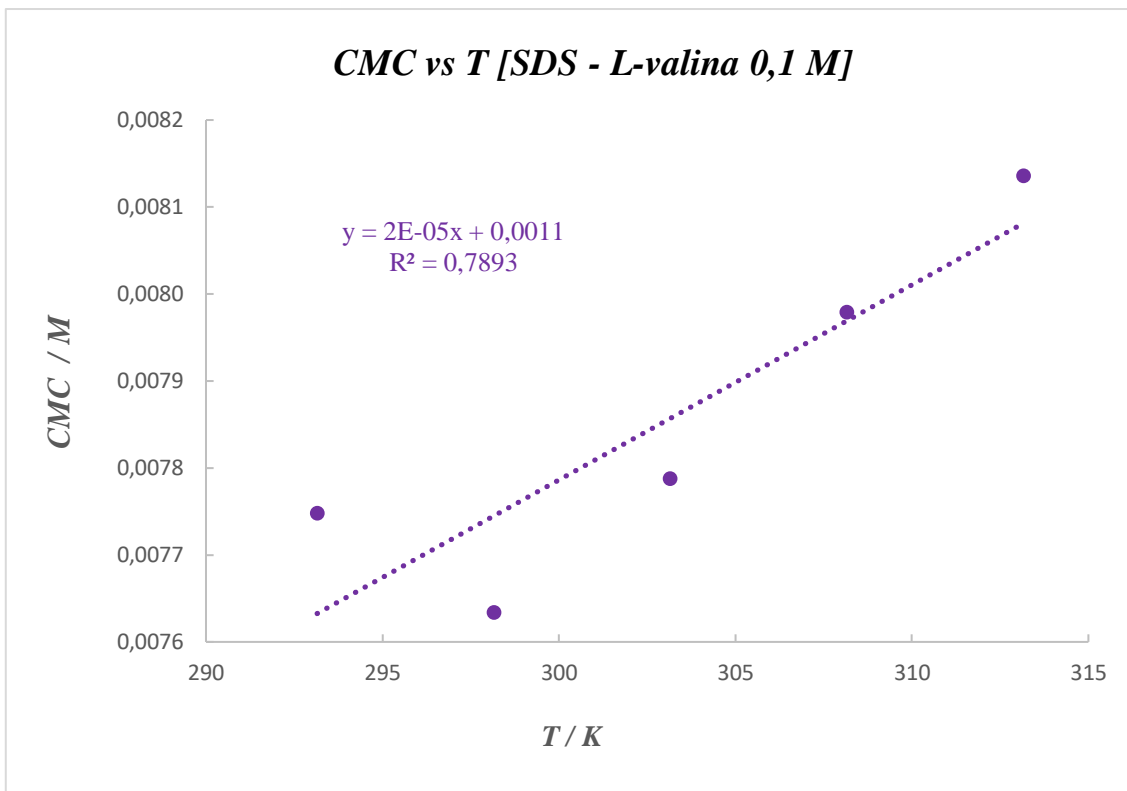
κ SDS en 0,10 M de L-valina vs C_{SDS}

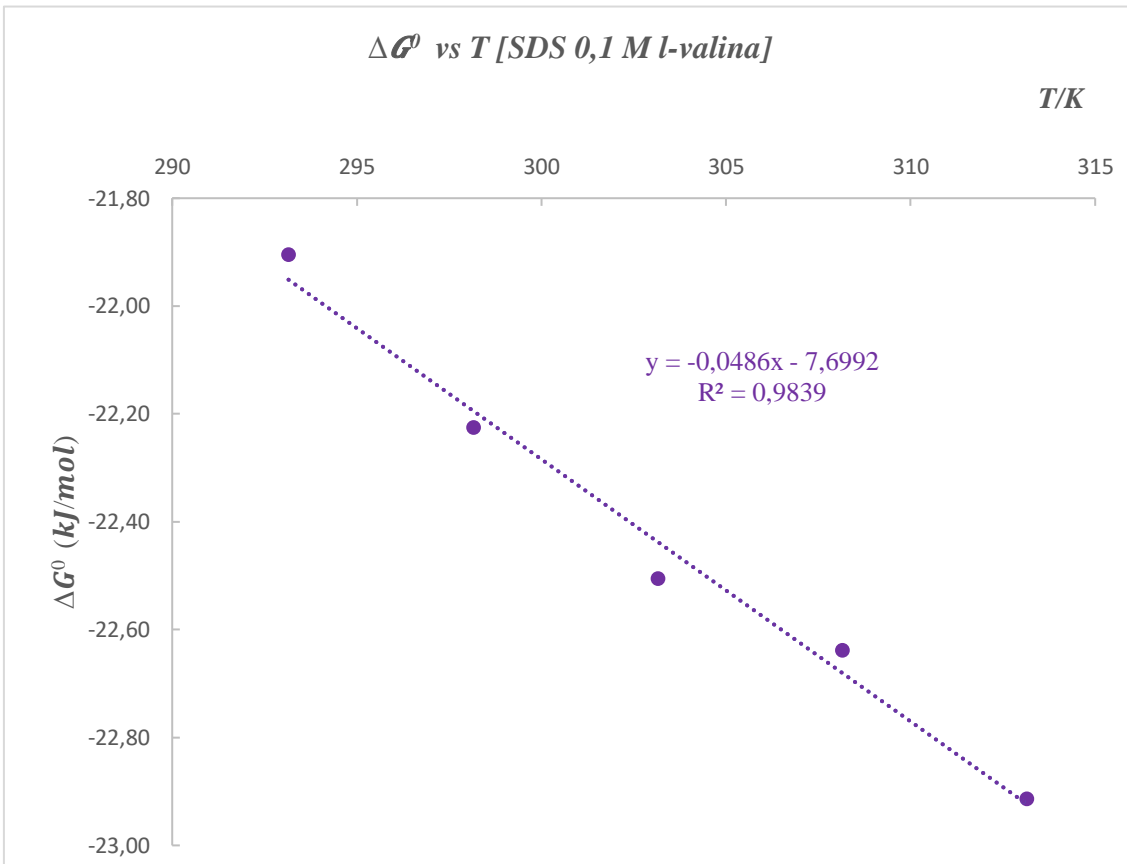
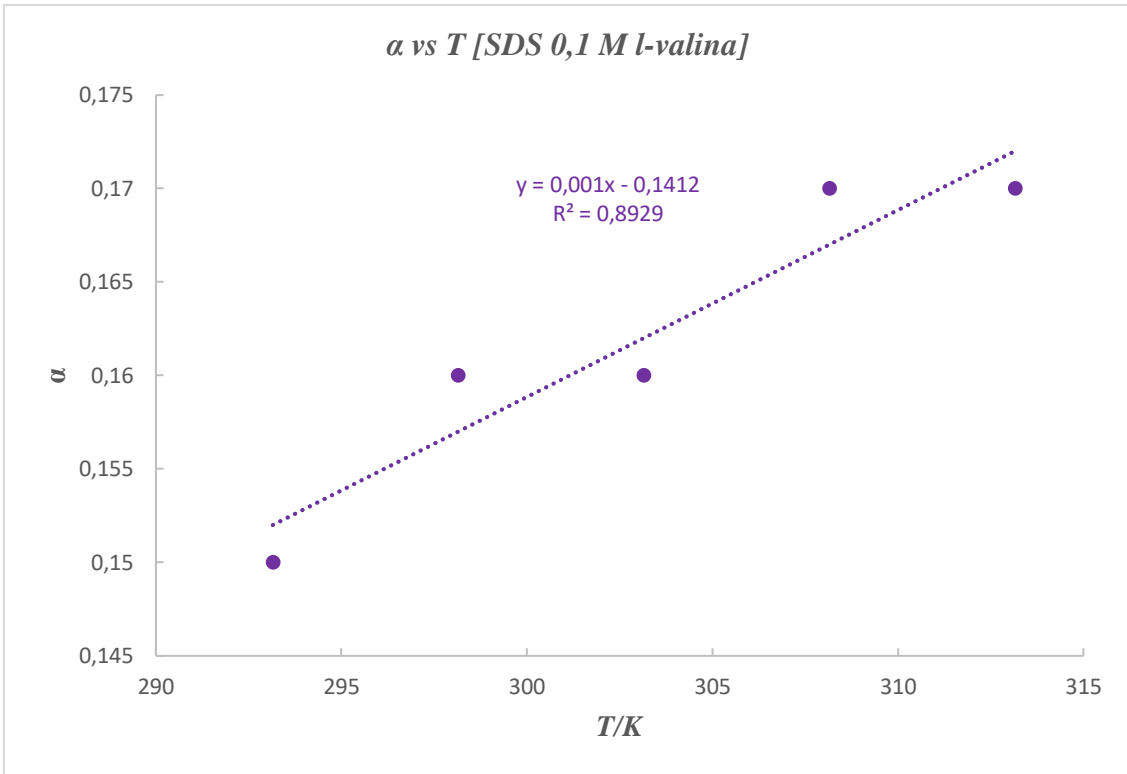


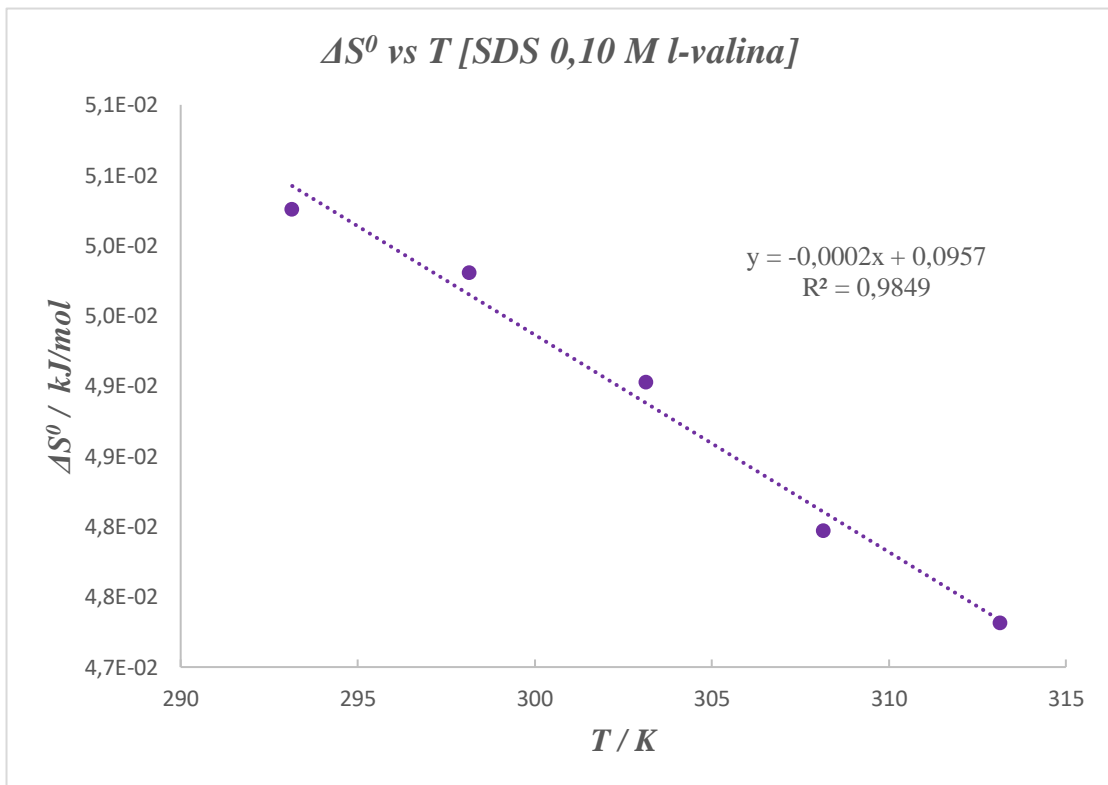
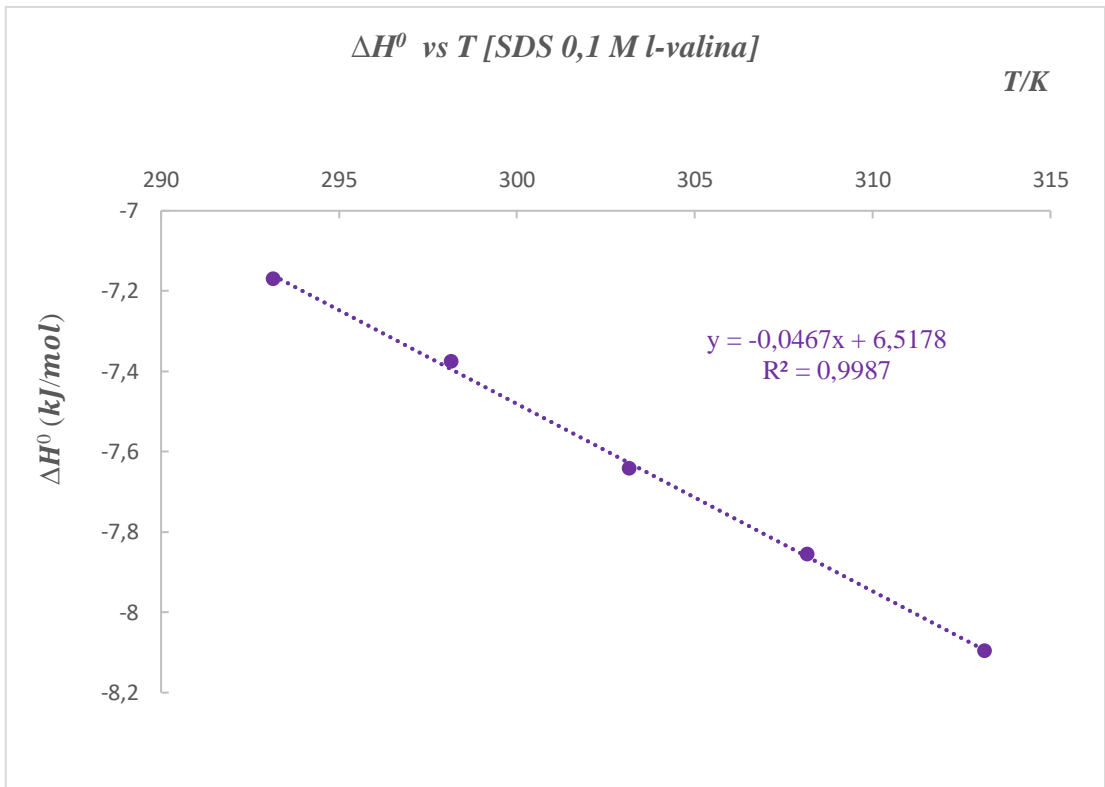


AGUA + L-VALINA (0,1 M) + SDS (40°C)









κ SDS en 0,25 M de L-valina vs C_{SDS}

