

Elementos introductorios sobre tensoactivos en solución y la fabricación de emulsiones.

Acuña Mujica M.S.^a, Montes Atenas G.^b

^a Estudiante 5^{to} año Licenciatura en Química. Pontificia Universidad Católica de Chile.

Vicuña Mackenna #4860.

^b Química Rhenium Ltda.. Camino Lo Ruiz #5200. Renca.

Email: gmontes@quimicarhenium.cl

I.- Antecedentes preliminares sobre las energías involucradas en un medio acuoso

Una primera aproximación a nivel molecular de determinar las fuerzas existentes entre las moléculas presentes en un líquido es hacer una simplificación a fuerzas del tipo electrostáticas. Inmediatamente se cae en una complicación a nivel de la determinación de las posiciones de las diferentes moléculas. Bajo este punto de vista el problema de cálculo aparece a priori insoluble.

Esto nos lleva a descartar esta vía pero sin resolver el problema a ese nivel, se requiere conocer la respuesta a preguntas simples tales como a que se debe: (i) la cohesión de los líquidos, que se buscará determinar haciendo la operación clásica de fuerzas interatómicas (se sumaran las energías de interacción de una molécula con todas las demás definiendo previamente una “estructura promedio” del líquido) y (ii) organización de las soluciones, para lo cual se determinará el efecto promedio que tiene una molécula de soluto desplazada sobre las moléculas de solvente que la rodean.

Para la determinación de la organización es importante puntualizar que cuando un ión es introducido en un medio dicho solvente, polarizará de cierta forma un cierto número de moléculas de solvente. Si existe un ión de otra naturaleza, la polarización será diferente. Para fijar ideas, si un ión de tipo 1 se quiere acercar introducir en un líquido que tiene un momento dipolar no nulo, el primero se desplaza no solo una molécula de fluido sino toda la región polarizada por el ión 2 generando esferas de coordinación que cada vez se presentan con menor direccionalidad. Calcular todas las interacciones es

complejo. Se puede, sin embargo conocer, la polarización promedio de las moléculas afectadas por el ión introducido.

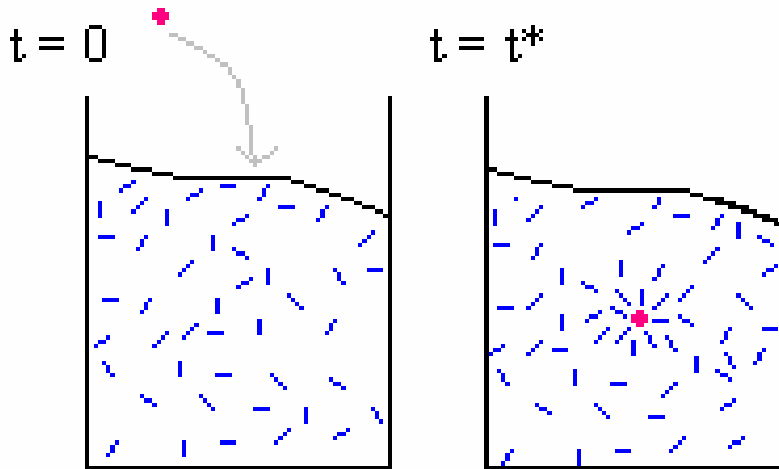


Figura 1: Comportamiento de un ión y el medio acuoso que lo disuelve haciendo uso de energías de interacción molecular.

Hipótesis 1: Se puede suponer para esto que el solvente en un medio continuo homogéneo, lo que significa que se polariza en todas partes de la misma forma. La polarización del medio genera un campo reacción que se opone al generado por el ión.

Hipótesis 2: Si la respuesta del medio es de tipo lineal la interacción entre un ión de tipo 1 con otro de tipo 2 se reduce en un cierto factor que se define con constante dieléctrica relativa. Este valor puede llegar a ser considerable, por ejemplo en el caso del agua es 80 a 20C. Esto ayuda a la disolución de iones en un medio dicho polar.

Primero fijemos las ideas para interacciones de tipo directas. Para esto se seguirá la metodología seguida por Evans et al. (1994) que describe densidades de carga por momentos sucesivos en un desarrollo denominado de multipolos: monopolo (carga total), dipolo (momento dipolar), cuadrupolo, etc. El presente desarrollo se referirá a interacciones corrientes como monopolo-monopolo, monopolo-dipolo, etc.

I.1.-Interacción entre dos iones: Esto no se desarrollará mayormente por su simplicidad pero se puede limitar la explicación a que es conocido que el vacío dos iones tiene como energía potencial la expresión dada por Coulomb:

$$U_{ion-ion} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}} \quad (1)$$

Para saber si la configuración de iones puede ser bloqueada por este tipo de interacciones, se comparará este tipo de interacciones a las energías térmicas. Si se toma en consideración el cloruro de sodio, los valores de la ecuación son los siguientes: $R_{12} = 0.278 \text{ nm}$, la carga $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, la constante dieléctrica en el vacío es $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$. Entonces $U_{12} = -8.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Esto es cerca de 200 veces mayor que las energías térmicas a temperatura ambiente ($kT = 4.11 \cdot 10^{-21}$). Esto significa que no habrá iones disociados en vacío. Normalmente se formará la red cristalina cuya energía es del tipo:

$$U_{cristal} = -C \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \quad (2)$$

donde a es el parámetro de red y C la constante de Madelung. Esto tiene por consecuencia:

- 1.- La interacción total es del tipo atractiva si el cristal es electrostáticamente neutro. (Esto llevará a la conclusión de que la estabilización dicha electrostática de dispersiones coloidales no se debe a la energía electrostática del sistema sino más bien de superficie)
- 2.- La energía de cohesión molecular es comparable a la energía de cohesión de un par de moléculas. Esto significa que moléculas orgánicas pueden transformarse en polares y que sea tal la energía de interacción que la molécula orgánica deba ser descompuesta previo a su fundición, ej. palmitato de calcio o el utilizar fosfatos o zeolitas para captar el Ca(II) y que no precipiten (caso agua dura). Para moléculas orgánicas grandes donde las interacciones son más débiles, permite aumentar esto y lograr especies orgánicas líquidas a temperatura ambiente.
- 3.- La interacción de un ión con un cristal iónico depende solamente de las cargas de superficie. Esto es lo que permite la formación de nubes iónicas alrededor de partículas dispersadas en un medio polar.

I.2.-Interacción entre un ión y una molécula polar: Si el momento dipolar es no nulo, se dice que la molécula es polar. Esto es cuando el baricentro de cargas positivas no se confunde con el de positivas. El dipolo vale:

$$\vec{p} = q * \vec{d} \quad (3)$$

Para moléculas corrientes este tipo de interacciones es del orden de 1 Debye = 1 D = $3.33 * 10^{-30}$ Cm. La distancia entre el ión y la molécula polar es grande respecto del tamaño de ambos, la interacción se puede expresar como sigue:

$$U_{ion-dipolo} = - \frac{q_1 p_2 \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 R_{12}^2} \quad (4)$$

Se puede ver que la interacción decrece con R^{-2} más rápido que si fuese solo ión-ión pues depende también del ángulo. Se puede evaluar si esta interacción puede bloquear la orientación del dipolo. Con el ión sodio y agua como solvente los datos a utilizar son los siguientes: $R = 0.097$ nm, 1.85 D con distancia $d = 0.14$ nm. La energía tiene un valor máximo de 39 kT, grande respecto de kT. En conclusión la orientación de la molécula de agua en contacto con el ión será bloqueada por el ión. La entalpía de solvatación cada vez que se agregue una molécula de solvente más a un sistema compuesto por un ión interaccionará con el ión y los precedentes dipolos así que cada vez será menor. En otras palabras la entalpía de formación aumenta pero los incrementos cada vez son menores.

Gershel 1998 calculo la energía de hidratación de un ión de sodio aislado donde las moléculas de agua se adicionan una tras otra. Se encontró el mismo efecto pero aun luego de entregar la 6ta molécula, la entalpía involucrada es alrededor de 20 veces la energía térmica a temperatura ambiente. Es que luego de la 6tra molécula aun los dipolos están bloqueados?. La respuesta es no. Si se compara la entalpía total del ión solvatado luego de 6 moléculas de agua (162 kT/molec) con la entalpía de inmersión (163 kT/molec, Burgess, 1978) se encuentra que son similares.

Esto es, la carga del ión es compensada por las moléculas presentes en la primera capa. Así fácilmente se puede entender el efecto de “salting-out” donde no existen moléculas de agua disponibles para mantener el estado líquido de la solución.

I.3.-Interacción entre dos moléculas polares: Si los dipolos no están muy próximos, la energía puede ser expresada como sigue:

$$U_{\text{dipolo-dipolo}} = -\frac{p_1 p_2 f(\theta_1, \theta_2, \psi)}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} = -\frac{p_1 p_2 (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \psi)}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \quad (5)$$

Es que este tipo de interacción puede bloquear un dipolo. Dos moléculas de agua en contacto (distancia de 0.28nm en el vacío tiene una energía de interacción de 7kT que varía rápidamente con la distancia. Esto concluye en que no puede bloquear la orientación del dipolo y que si estas moléculas se pueden alinear sobre todo si son pequeñas.

Interacción con moléculas polarizables

I.3.a.-Ion-molécula apolar:

Si una molécula apolar se encuentra en presencia de un campo eléctrico la nube electrónica será polarizada (polarización electrónica de la molécula) En un aproximación lineal el momento dipolar inducido es proporcional a la intensidad del campo eléctrico impuesto. La constante de proporcionalidad se denomina polarizabilidad electrónica:

$$\vec{p} = \alpha_e \vec{E} \quad (6)$$

Israelachvili (1991) determino un modelo semi-clásico a frecuencia nula. Se obtiene para la polarizabilidad electrónica $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a_0^3$. El orden de este valor es el de la constante dieléctrica multiplicada por un volumen molecular. Así las moléculas con mayor volumen son más polarizables. Ese volumen vale una fracción de amstrong cúbico para moléculas o átomos poco polarizables (ej., He) y un valor de orden 10 \AA^3 en

el caso de moléculas muy polarizables (ej., benceno). Así se pueden establecer ordenes de magnitud entre una molécula de agua (muy polar) y otras muy polarizables (ciclohexanol o fenol) de 0.5 kT.

Existen muchos otros tipos de interacciones binarias (molécula apolar-molécula apolar, molécula apolar- dipolo, etc) cuyo análisis va mas allá del objetivo del presente texto. Para mayor referencia el lector puede remitirse a la bibliografía existente.

Interacciones en soluciones complejas

Hasta el momento sólo se ha explicado las interacciones entre entidades particulares. Ahora la pregunta esta orientada a conocer lo que pasa con las interacciones en solución. Feynman (1979) hizo una descripción completa de los efectos que tiene un solvente dieléctrico como un continuo en el tipo de interacciones. La validez de la hipótesis de medio continuo no puede ser aplicada a moléculas que están en contacto. Entonces no es aplicable a las moléculas que están en la primera esfera de hidratación de un ión. Pero fuera de estas capas absolutamente polarizadas, donde el campo generado por el ión no esta compensado por el medio, la aproximación es bastante buena.

I.3.b.-Fuerzas de Van der Waals:

Esto en términos generales no es un concepto muy bien definido pero a priori se puede decir que es el término que matemáticamente viene de la definición del coeficiente “a” en la ecuación de estado de gases reales de Van der Waals. Esta interacción de Van der Waals toma en cuenta la cohesión de la mayor cantidad de partículas. Son llamadas interacciones de London y normalmente tienen un carácter aditivo de la forma:

$$U(R) = -\frac{C}{R^6} = -\frac{C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London}}{R^6} \quad (7)$$

Donde C_{Keesom} el tipo de interacción entre moléculas polares perturbado por agitación térmica, C_{Debye} involucra la interacción por inducción (o polarización) de moléculas debido a estructuras polares y C_{London} incluye los términos denominados de dispersión.

C_{London} es casi siempre predominante salvo por moléculas muy polares como el cloroformo 70% o el agua 25%.

I.3.c.-Puentes de Hidrógeno:

Los enlaces químicos en términos de energías están en el orden de 400 kJ/mol (ej. C-C) mientras los enlaces de tipo “físico” que pueden llegar a 200 kJ/mol o 40kT (caso de enlace iónico) en general son de menor intensidad, 0.4 a 4kT en el caso de las interacción de Van der Waals.

La polarizabilidad de la molécula de agua aislada es de 1.85D mientras que en asociación sube a 3D. Esto se debe a que la interacción con moléculas vecinas de la misma naturaleza provoca una polarizabilidad aun mayor por deformación de las densidades de carga. Esto obviamente tiene efecto sobre la magnitud de las temperaturas de transición líquido gas (Gershel, 1998).

Otro caso mas cercano es la estructura de la urea o carbamida. En ella se pueden visualizar 2 pares de electrones no compartidos. Ahora bien, como no todos los átomos de hidrogeno se encuentran distribuidos de forma de maximizar las interacciones dipolo-dipolo, estas son débiles. Así este tipo de compuestos se utilizan en casos donde se requiere debilitar la red de enlaces por puente de hidrogeno para evitar separaciones de fases provocadas por la red para la inclusión de otras moléculas.

I.4.-La energía libre de un fluido por molécula.

$$\Delta G = K + E_{cohesion} + E_{distribucion} = \frac{3}{2}kT + (-)\frac{2\pi}{3V_{molec}}w(2a)^3 + kT \ln \frac{V_{molec}^0}{V_{molec} - B} \quad (8)$$

Donde el primer término es referido a la energía cinética que considera 3 ejes de translación y 0.5kT por cada uno, el segundo termino es derivado de la ecuación que integra toda la energía volumétrica de interacción de una molécula con sus vecinos:

$$dE_{cohesion} = \int_0^{\infty} U(r)\rho(r)4\pi r^2 dr \quad (9) \text{ suponiendo la densidad molecular constante}$$

(hipótesis de campo medio) y $U(r) = -w \begin{cases} \left(\frac{2a}{r}\right)^6 & r < 2a \\ r & r \geq 2a \end{cases}$ (10) con “a” el radio de la

moléculas y “w” la energía de adhesión de 2 moléculas. Este último término tiene que ver con la energía potencial típicamente asociada de Lennard-Jones:

$$U(r) = 4w \left[\left(\frac{2a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{2a}{r}\right)^6 \right] \quad (11).$$

Para grupos metilos o átomos de argón, w tiene un valor cercano a 0.5kT. El último termino esta relacionado con las configuraciones posibles. El termino B es el termino de volumen excluido que puede ser idéntico al volumen que ocupa una molécula o puede ser definido como se requiera para la aplicación.

I.5.-Aplicación directa: comparación entre aceite de petróleo y de silicona.

Los aceites de silicona o polidimetilsiloxano tienen idéntica propiedades a las cadenas de hidrocarburos saturados: moléculas lineales o cíclicas y flexibles donde existe la repulsión intraatómica (debido a la imposibilidad del recubrimiento) como fuerzas de dispersión de Van der Waals. El rango de temperaturas en el cual son estables al estado líquido es mucho mayor que en el caso de idénticas moléculas con cadenas de carbonos. Al calentar, tanto los aceites compuestos por cadenas de carbono como de silicio alcanzan temperaturas similares, ej. siliconas cíclicas de 5 monómeros o ciclopentadimetilsiloxano o ciclometicona de uso cosmético alcanzan 484K mientras que el hidrocarburo de 10 carbonos llega a 587K. Por otra parte al enfriar las cadenas de silicio alcanzan mucho mas baja temperatura lo cual se debe a la flexibilidad existente en las cadenas de siloxano. Esto se deba a la combinación de 3 efectos simultáneos:

- 1.- Los ángulos existentes entre dos unidades Si-O son mayores que las de una cadena carbonatada (130 y 112 respectivamente)
- 2.- Los enlaces SiO son mas largos que los de C-C (0.163 y 0.154 nm, respectivamente)
- 3.- La alta electronegatividad de los átomos de oxigeno ligados a los de silicio molesta a los grupos metilos ligados a Si.

Esto genera un abanico más importante para el número de configuraciones posibles en el estado líquido. Esto también tiene repercusiones en la fluidez. Los aceites de silicona poseen una viscosidad mucho menor a los de hidrocarburos y además varían mucho menos con la temperatura. Debido a su estabilidad desde un punto de vista reológico, la viscosidad es una de las variables a medir para caracterizar los aceites de silicona. La flexibilidad permite que el paso de una configuración a otra a temperatura ambiente de una cadena de siloxano es baja ($0.34kT$) en comparación con una de carbonos ($6kT$).

Sin embargo se pueden obtener soluciones muy viscosas dependiendo de la masa molar de la cadena de siloxano utilizada. (esto es un comportamiento cuasi-lineal con uno o más cambios de pendiente dependiendo del grado de entrecruzamiento de las cadenas)

Ahora bien, debido a los grupos metilos, las estructuras de cadenas de siloxanos se deben asociar de modo de disminuir la energía de superficie lo cual explica la baja tensión de superficie que presentan. Gracias a la baja tensión de superficie se distribuyen bien en casi todo tipo de material y tienen un bajo grado de afinidad con el agua e hidrocarburos. Esto explica el por que de su utilización como productos de protección de superficies.

I.6.-Soluciones de moléculas hidrófobas y anfifilas.

Soluciones hidrófobas.

Las soluciones hidrófobas están compuestas por toda molécula que tenga propiedades tales que toda interacción con el agua sea desfavorable. En forma general, toda molécula apolar que no participa activamente en enlaces del tipo hidrogeno se mezclan poco con el agua. Mientras mas pequeña sea la molécula apolar, mejor será la interacción con el agua. Este es el caso de gases como oxígeno o dióxido de carbono. Ahora bien, la solubilidad de gases es inversamente proporcional con la temperatura siguiendo un patrón inverso al concepto tradicional de solubilidad donde esta aumenta con el aumento de la temperatura.

Solubilidad de moléculas polares en solvente polares.

Si se disuelven moléculas polares en soluciones apolares, el anómalo comportamiento de la solubilidad nuevamente se demuestra. Por ej. en el caso de cadena de oxietileno

usadas para la disolución de tensioactivos no iónicos que precipitan entre 50 y 100 C. Otras cadenas se contraen y precipitan entre 30 y 40 C como es el caso de PNIPAM (poli-N-isopropilacrilamida), PVME(polivinilmetileter), POP(polioxipropileno). Esto induce a pensar que el efecto de la disolución no es solo la ruptura y eventual sustitución entre moléculas de soluto y solvente.

El agua en particular tiene una cierta organización que hay que introducir, al menos en forma cualitativa. Es conocido que al pasar de un estado líquido a sólido al bajar la temperatura el agua genera cavidades. En el estado líquido el agua a nivel de interfase con aire genera un reordenamiento que hace disminuir la energía libre que compensa la disminución de enlaces de hidrogeno con respecto a una molécula que esta en el seno de la solución. Ahora bien, si el soluto en solución acuosa tiene un tamaño importante, enlaces de hidrogeno también se perderán por lo tanto las variaciones entálpicas serán cada vez menos favorables ($dH > 0$) y también las variaciones entrópicas se hacen cada vez menores en sentido absoluto debido a la poca movilidad de moléculas de alto peso molecular. Entonces se puede derivar una correspondencia entre los grupos que se transfieren a la molécula y la contribución a la energía libre:

$$\Delta\mu = 8.8n_{CH_3} + 3.7n_{CH_2} [kJ/mol] \text{ (ajuste a valores experimentales)} \quad (12)$$

Esto se puede ligar a las áreas de contacto entre las moléculas de soluto y de agua. En efecto, para moléculas grandes, el costo de energía libre de la creación de una interfase microscópica (cavidad conteniendo el soluto) debe acercarse al costo al costo de la creación de una interfase macroscópica (superficie que separa ambas fases: aceite y agua). Así se establece la igualdad:

$$\Delta\mu = \gamma A + b \quad (13)$$

Con γ la tensión interfacial agua/aceite, A el are de la interfase microscópica y b la energía involucrada en la formación de una cavidad. El área se define en términos moleculares del soluto que se puede modelar como una esfera de radio “a” (1.9 A para un grupo metilo) y con una longitud de cadena de 1.275 A por grupo metilo también.

$$\Delta\mu = \gamma(4\pi a^2 + 2\pi a l_0(n_{CH_2} - 1)) + b \quad (14)$$

Haciendo el cálculo uno encuentra que el resultado derivado de los ensayos experimentales son cercanos a la última fórmula. Sin embargo el área asociada a un N-butano de 223 \AA^2 es dos veces la experimental (cerca de 89 \AA^2). Esto implica que el área es menor que lo calculado y esto indica que todo depende de la forma de cómo se elija la posición de la interfase.

Si las moléculas tienen más de 10 carbonos esto significaría que la solubilidad cada vez es menor y que el potencial químico que debe provocar el transporte en medio acuoso debe ser alto (debido al alto potencial de transferencia). Otra posibilidad de disminuir el potencial de transferencia es introducir otras moléculas apolares que por asociación disminuyan el potencial de transferencia haciendo más fácil el transporte de una fase en la otra.

Solutos anfifilos:

Son aquellos solutos que contienen las 2 principales estructuras de tensioactivos. Por una parte tienen una zona polar y otra de características apolares. Si estos compuestos llamados tensioactivos se disuelven, ellos se localizarán y se dice “adsorberán” en la interfase produciendo efectos espectaculares.

Si la parte polar es negativa se habla de tensioactivo aniónico. Este es el caso donde el grupo polar es derivado de un ácido carboxílico. En detergentes normalmente son grupos sulfonatos, en distintos tipos de champoos son mayoritariamente éter sulfatos. Si la molécula tiene una densidad de carga positiva se habla de tensioactivo catiónico. No son estos muy utilizados debido a su toxicidad y su fácil conexión a grupo de tipo biológico como lípidos, proteínas y ácidos nucleicos. Son, sin embargo usados como bactericidas. Existen otros tensioactivos que tienen una zona de densidad de carga negativa y otra positiva. Este es un ejemplo de los denominados fosfolípidos que son denominados estructuras zwitteriónicas. (estructura híbrida).

Ahora bien, se puede utilizar el hecho de tener estructuras iónicas en las moléculas de tensioactivo como ácido y base débil.

Ácidos grasos para la producción de jabón. (Se ionizan a alto pH)

- Laureato de potasio
- Estearato de sodio

Aminas para hacer asfalto y revestimientos ruterros. (Se ionizan a bajo pH)

Existen también los tensoactivos no-iónicos. Normalmente la parte apolar con cadenas de carbonos mientras la parte hidrófila es una cadena oxietilenada. Su solubilidad es debido a la polarización existente en las cadenas de oxietileno por el oxígeno presente. Su solubilidad es interesante: las cadenas de oximetileno no son solubles en agua mientras las de oxietileno son solubles solo a bajas temperaturas en prácticamente todas las razones agua/cadenas de oxietileno. Otros ejemplos son el oxipropileno y la acrilamida.

La parte hidrófila también puede ser azúcares como alquilpoliglucosidos o derivados del glicerol. Estos tensoactivos son más costosos que los tensoactivos oxietilenados pero sin embargo son buscados debido a su biodegradabilidad y su eficacia en formar emulsiones. Existen también los denominados co-tensoactivos de alcoholes grasos que poseen una sola función orgánica de tipo alcohólica. También se usan mezclas copoliméricas donde algunos monómeros tienen funciones hidrófilas y otros hidrófobas.

Propiedades de las soluciones anfífilas. Miscelas

La disolución de tensoactivos conteniendo cadenas de carbono (hidrófilas) largas, esto es, mayor a 10 C es muy difícil. Aun, si la temperatura aumenta, la disolución se mantiene en bajos rangos. Ahora bien, los cálculos de energía de transferencia que ya se han calculado, en muchas ocasiones son superestimadas. Esto quiere decir que se lograra una disolución a varias veces el máximo de solubilidad obtenido mediante el cálculo. Una posibilidad de explicar este comportamiento es mediante un efecto de reorganización de las estructuras en solución. En efecto, cuando se introduce una molécula conteniendo una cadena hidrófoba, el agua se reordena de tal forma de disminuir la energía libre de Gibbs asociada. El resultado de este experimento es que la entalpía se mantiene prácticamente nula y la entropía es desfavorable y grande. La variación entropía es proporcional al área de contacto entre el agua y los grupos metilo. Por lo tanto, si la entropía es fuertemente reducida cuando se disuelven estas moléculas anfífilas es el contacto entre el agua y las cadenas de carbonos que se reduce.

Cuando se pasa una concentración máxima de moléculas anfífilas denominada concentración miscelar crítica, CMC, se producen unos agregados que cambian la

fisicoquímica del sistema. Por una parte se puede notar que la introducción de moléculas suplementarias no aumenta el potencial químico del soluto en la mezcla.

En la parte experimental una forma de ver que se ha alcanzado la CMC es mediante mediciones de conductividad de la solución. Esto normalmente se utiliza en soluciones conteniendo molécula anfífilas iónicas (sales) donde la medición es directa hacia el contra-ión. En este caso cuando la CMC es alcanzada la conductividad llega a un máximo para decrecer lentamente. Previamente la conductividad crece debido al aumento en el potencial químico.

Otra forma de determinar la CMC es mediante la tensión de superficie. Mientras mayor es la concentración de moléculas anfífilas, mayor es la presión de film y menor es la tensión de interfase. Cuando se alcanza la CMC, para concentraciones superiores la tensión de superficie se mantiene constante.

II.- Hacia la obtención de la mezcla de aceite y agua.

Es un hecho que aceites y agua no se mezclan. En efecto, una vez que se juntan en un mismo recipiente, por más que se incremente la agitación, temperatura u otra variable, después de un momento estas dos sustancias tienden a separarse y formar dos fases. ¿Por qué sucede esto? ¿Se pueden dar condiciones para poder finalmente mezclar aceite y agua obteniendo una solución aparentemente homogénea? Estas preguntas son muy importantes para entender el fenómeno conocido como emulsiones.

Para empezar a entender el comportamiento tan específico que tienen el aceite y el agua hay que tener claro las características específicas que tienen cada uno que hacen que éstos no se puedan mezclar. Hay que hacer referencia al tipo de líquido que cada uno es. Por un lado nos encontramos con el aceite que es un líquido apolar, es decir un líquido cuyas moléculas no tienen momento dipolar permanente, esto es una carga positiva por un lado y una carga negativa por el otro. En contraste nos encontramos con el agua que es un líquido polar concentrando una carga positiva en cada átomo de hidrógeno y una carga negativa sobre el átomo de oxígeno. En este caso el átomo de oxígeno establece dos dipolos (ó enlace entre un átomo de carga negativa con uno de carga positiva), uno con cada átomo de hidrógeno. Aunque la magnitud de cada dipolo es el mismo, estos no se anulan puesto que la molécula de agua tiene una forma angular haciendo que los dipolos se sumen en forma de

vectores para dar una polaridad definida para la molécula (el agua tiene una polaridad de 1.85 D).

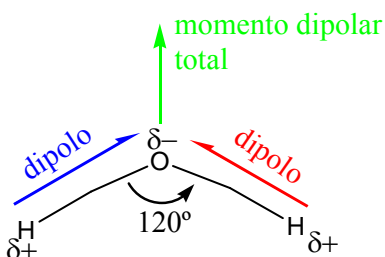


Figura 2: molécula de agua con los dipolos correspondientes y su momento dipolar total.

Como base para la química de las soluciones se tiene como regla general (necesario más no suficiente) que sólo lo polar es soluble en lo polar y que lo apolar es soluble sólo en lo apolar. Luego, teniendo esta regla en cuenta, queda claro a priori que el aceite no es soluble en el agua y viceversa, debido a las altas diferencias en la polaridad que estas sustancias presentan.

Hoy en día el tema de solubilizar aceite en agua ó agua en aceite ha tomado importancia puesto que estas soluciones se han vuelto necesarias para la vida cotidiana del hombre. ¿Pero cómo lograr que una sustancia apolar se disuelva en una polar (o viceversa)? Bueno, esto es prácticamente imposible. Sin embargo, sí hay una manera de aparentar esta solubilización. Concentrándonos en soluciones cuyas partículas de aceite son las que se intentan disolver en el agua, hay que comenzar por el hecho de que en la solución se encuentra una menor cantidad de aceite que de agua. Para poder formar esta solución, como sabemos que no se va a solubilizar, se tiene que lograr la dispersión de las partículas de aceite en el agua. Esto implica llevar las partículas de aceite al menor tamaño posible y poder distribuir las en el agua de tal manera que no se puedan juntar entre ellas y formar una fase oleosa que se separe de la acuosa. El tamaño tan pequeño de las partículas se puede lograr introduciendo la energía mecánica necesaria y utilizando el tipo de agitador correcto, pero la estabilización de estas partículas para que no coalescan es el problema que ahora se presenta. Para lograr esta estabilización lo que se necesita es una sustancia que pueda rodear la partícula de aceite de manera que ésta no quede en contacto directo con el agua haciendo que la repulsión entre el líquido polar y el

apolar disminuya (reducción de la fuerza o tensión interfacial), luego la partícula queda más estable.

Sin embargo esto no es tan simple como se ve. La sustancia que rodearía a la partícula de aceite tiene que tener una característica muy importante y es que no sólo debe ser afín con el aceite (hidrofóba) sino que también debe ser afín con el agua (hidrofíla). De esta manera, la parte hidrofóbica de la sustancia es la que rodea a la partícula de aceite mientras que la parte hidrofílica es la que permite que la partícula se pueda mantener suspendida en el agua de manera estable.

Las soluciones de aceite en agua (ó de agua en aceite) son las conocidas emulsiones y las sustancias que se agregan a las emulsiones, que son las encargadas de estabilizar las partículas de aceite en el agua son los emulgantes. Como se puede apreciar, el emulgante es el factor clave para lograr la dispersión de las partículas de aceite en el agua y formar la emulsión.

Un ejemplo de emulgante es el estearato de sodio, cuya cadena hidrocarbonada es el extremo hidrofóbico pues no tiene ningún dipolo lo que le da la característica apolar, y la “cabeza” de la molécula es la parte hidrofílica pues presenta una carga que le da la propiedad polar a ese fragmento permitiendo la hidrofilia en esa parte de la molécula:

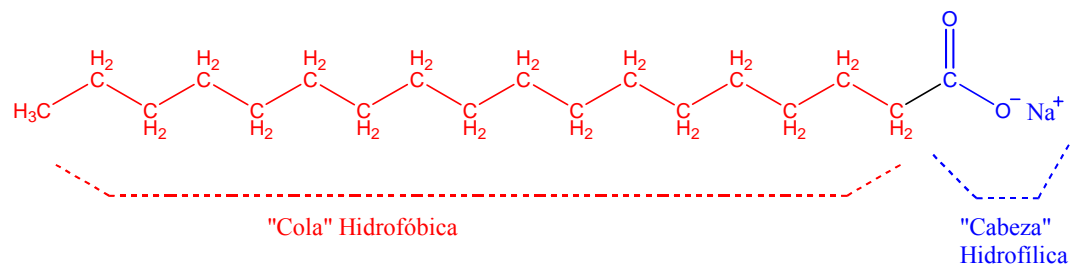


Figura 3: Estearato de sodio.

La manera de acción de estos emulgantes, y de emulgantes en general, son por adsorción en la interfase. Es acá donde se hace fundamental entender la diferencia entre absorción y adsorción. La primera implica el paso hacia el interior del material que absorbe mientras que la adsorción se refiere a la adherencia a la superficie que adsorbe. Luego, el emulgante se adhiere mediante la cadena hidrofóbica a la

superficie de la partícula de aceite dejando la cabeza hacia afuera en el ambiente acuoso. Esta distribución permite la formación de la emulsión.

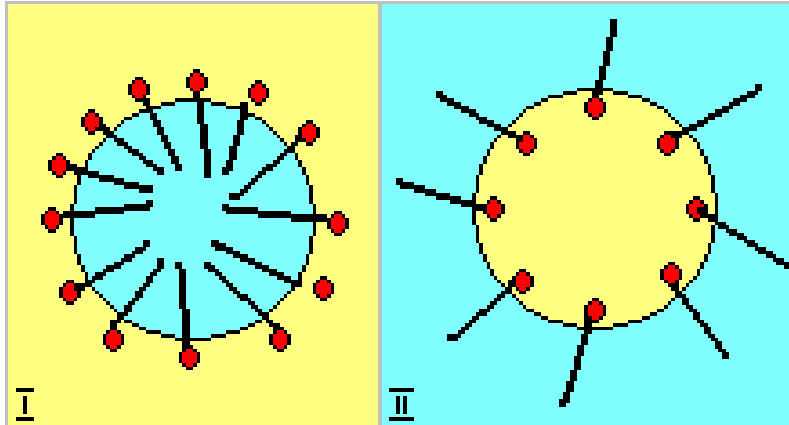


Figura 4. Ordenamiento y fijación de tensoactivos a la interfase agua-aceite para los casos. I.-partícula de agua en aceite, II.- partícula de aceite en agua. Obs: En ambos casos las cabezas hidrofílicas se orientan hacia el ambiente acuoso y las colas hidrofóbicas hacia el ambiente oleoso.

III.- Caracterización de emulgantes.

Se conocen cientos de emulgantes en el mundo. Cada industria o laboratorio tiene sus propias preferencias con respecto a qué emulgante utilizar y cuándo utilizarlo. Teniendo tal variedad de emulgantes sería lógico establecer una clasificación que ayude a elegir el emulgante que se necesite. Sin embargo, no existe una sola manera de clasificar los emulgantes pero en general y arbitrariamente se encuentran tres grandes grupos:

1. Materiales activos a nivel de superficie
2. Materiales Naturales
3. Sólidos finamente divididos

En este caso, el primer grupo es el más importante y el que incluye a los principales emulgantes a nivel industrial. Dentro de este grupo se encuentran 5 “sub-grupos” que son:

- i. Emulgantes aniónicos (el extremo hidrofílico es un anión)

- ii. Emulgantes catiónicos (el extremo hidrofílico es catiónico)
- iii. Emulgantes no iónicos (el extremo hidrofílico no está cargado pero sí polarizado)
- iv. Emulgantes anfotéricos (el extremo hidrofílico se encuentra cargado positiva y negativamente)
- v. Emulgantes insolubles en agua

Los Emulgantes como materiales naturales son los que se obtiene directamente de la naturaleza y, generalmente, no es necesario hacerle algún tipo de cambio estructural. Estos emulgantes por sí solos no son muy buenos, pero en mezclas con otros emulgantes aumenta su efectividad, por lo que también se llaman emulgantes auxiliares. Lo anterior se conoce como sinergia. Los emulgantes naturales tienden a aumentar la viscosidad de las emulsiones. La desventaja más importante de estos emulgantes es que son sensibles a los cambios de pH. Algunos ejemplos de este tipo de emulgante son los fosfolípidos, esteroides y algunos derivados de la celulosa como la metilcelulosa y la carboximetilcelulosa.

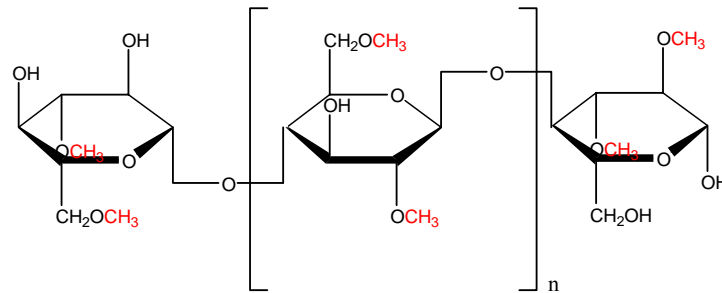


Figura 5: Metilcelulosa. La carboximetilcelulosa tiene la función $-\text{COOH}$ en las posiciones de los $-\text{CH}_3$.

En el caso de los sólidos finamente divididos se considera que cualquier sólido lo suficientemente insoluble y finamente dividido entra en este grupo. Sin embargo son muy pocos los que en realidad se utilizan como emulgantes. Son emulgantes las sales básicas de los metales y sílice en polvo entre otros.

Entre todos los tipos de emulgantes que se presentan hay un problema que se debe considerar a la hora de formular una emulsión. Este problema es que los emulgantes cuyo extremo hidrofílico tienen algún tipo de carga se hacen dependientes de los

iones que traiga el agua que se va utilizar. Por ejemplo, los emulgantes aniónicos tienden a precipitar con agua dura pues ésta trae iones Ca^{2+} . Y por otro lado, los catiónicos son sensibles al pH. Luego no es sorpresa que los emulgantes no iónicos tengan una importancia especial. En muchos casos, la efectividad de las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas de éste tipo de moléculas pueden ser modificadas, luego el emulgante puede ser transformado a uno que sea específico para un tipo de emulsión. Esto último nos hace pensar en cómo cada emulsión tiene sus características propias y, por lo tanto, un emulgante va a tener un efecto distinto en una emulsión que en otra. Luego, se hace necesario tener ciertos parámetros para definir qué emulgante utilizar. Hoy se conoce un sistema para seleccionar emulgantes que es el sistema HLB (Hydrophile-Lipophile Balance).

El sistema HLB tiene dos grandes propósitos, ayudar a elegir el emulgante correcto para un sistema aceite/agua y permite asignar un número entre 0 y 20 a los componentes de la emulsión para relacionarlos a los distintos emulgantes y así hacer fácil la elección del emulgante.

El sistema HLB se basa en una escala que va desde un valor de 0 a 20 (valor adimensional). El número de HLB representa el porcentaje en peso de la porción hidrofílica de la molécula no iónica del emulgante. Se aplica un factor de 1/5 para llevar a la escala de 0-20. El valor de HLB que se le asigna a un emulgante va directamente relacionado con la solubilidad que tiene el emulgante. Un valor bajo de HLB significa alta solubilidad en solventes apolares (emulgantes hidrófobos ó lipofílicos), mientras que valores altos de HLB implican solubilidad en solventes polares (emulgantes hidrófilos). Para formar una emulsión del tipo aceite en agua ó O/W (por el nombre en inglés: oil in water) se utiliza un emulgante que sea soluble en agua, es decir de alto HLB mientras que para formar una emulsión de agua en aceite ó W/O (water in oil) se usa un emulgante soluble en aceites, es decir de HLB bajo. Como se puede apreciar, el HLB no determina la eficiencia del emulgante sino más bien los clasifica según su estructura química mediante la cual se relaciona con la estructura química de lo que se quiere emulgar. A grandes rasgos una correlación general entre HLB y el uso del emulgante puede ser:

Tabla 1.- Correlación existente entre el HLB requerido y los usos para los diferentes tipos de emulsiones.

HLB	USO
4-6	Emulgantes para W/O
7-9	Agentes humedecedor
8-18	Emulgantes para O/W
13-15	Detergentes
10-18	solubilizadores

Como ya se había mencionado hay casos en que es mejor usar una mezcla de emulgantes más que usar al emulgante por si solo. En general, las mezclas de emulgantes se recomiendan para emulsiones más fluidas ó de menor viscosidad. Mientras más gruesa o viscosa se hace la emulsión menos se recomienda una mezcla porque con la mezcla se puede bajar el HLB a un valor mucho menor de lo que se necesita. Se buscan HLB de valor bajo porque en emulsiones muy viscosas se usa exceso de emulgante lipofílico pues la viscosidad alta generalmente la da el aceite. Una ventaja importante de usar mezclas de emulgantes es que en ese caso se pueden tomar en cuenta las propiedades del aceite y no sólo las del agua (o viceversa). También es importante que con una mezcla de emulgantes se puede obtener un HLB específico considerando en todo momento las afinidades de los emulgantes con las distintas sustancias de la emulsión. Una ecuación general para determinar el HLB de una mezcla entre dos emulgantes (A y B) es:

$$HLB_{Mezcla} = (\%EmulganteA \times HLB_{EmulganteA}) + (\%EmulganteB \times HLB_{EmulganteB}) \quad (15)$$

Las mejores mezclas de emulgantes son aquellas en que hay un emulgante lipofílico y otro emulgante hidrofílico.

Así como cada emulgante tiene su propio HLB, cada sustancia que se puede usar para crear una emulsión tiene un HLB requerido, que es el HLB que debería tener el emulgante para poder emulsionar esa sustancia. Esto no quiere decir que cualquier emulgante con ese HLB funcione para esa sustancia, sino que también hay que considerar la estructura química tanto del emulgante como los de las sustancias que

se van a incorporar en la emulsión. El HLB requerido sirve para una determinada emulsión, es decir para una emulsión de ciertas características con una concentración determinada de aceite o agua, así como con una cierta viscosidad, etc. Así también, se infiere que para cambiar este tipo de características de una emulsión se puede variar el HLB.

Otro parámetro importante para elegir emulgantes es el tipo químico de los emulgantes, es decir si son estearatos, laureatos, etc. Este parámetro es importante porque si bien ya se tiene la información sobre el HLB requerido hay muchas mezclas que pueden dar ese HLB, pero hay casos en que la mezcla de estearatos a un cierto HLB actúa mejor que la mezcla de laureatos al mismo HLB para una determinada emulsión. También hay mezclas que consideran un emulgante de un tipo y el otro emulgante de otro tipo. Sin embargo, el parámetro más importante a la hora de elegir un emulgante ó mezcla de emulgantes es el HLB.

En el caso de emulgantes iónicos hay que considerar que aunque la proporción relativa de la parte hidrofílica es baja, la ionización hace que la molécula en sí sea más hidrofílica, luego no se puede asignar un HLB de manera tan directa como en el caso de los emulgantes no iónicos.

IV.- Propiedades físicas y evaluación de emulgantes.

IV.1.- Solubilidad

Ya se ha mencionado el efecto que tiene el hecho de que un emulgante determinado tenga mayor solubilidad en una fase que en la otra. Ahora bien, se describe normalmente en forma cuasi-categorica el hecho de que lo ideal es que la solubilidad en ambas fases (oleosa y acuosa) sea de un orden similar. Lo anterior es necesario pero no suficiente. Para generar cambios en las propiedades de la interfase y/o cambiar las propiedades internas de las fases constituyentes, el tensoactivo debe ser soluble y además distorsionar las fases. Esto es, el tensoactivo debe ser soluble pero no demasiado compatible con las fases liquidas.

La solubilidad en medios acuosos decrece con:

(i) un incremento del largo de cadena alifática correspondiente al grupo hidrofóbico. Por ejemplo, un grupo fenilo es equivalente a una cadena alquilita lineal de 3 a 4 carbonos)

(ii) un incremento del número de grupos de oxipropileno u oxibutileno en la molécula. Si el tensoactivo es iónico la solubilidad decrece con un incremento de la fuerza iónica, en particular si existen contra-iones polivalentes. En el caso de tensoactivos no iónicos (Ej. tensoactivos con grupos polioxietilenados), la solubilidad disminuye con un aumento de temperatura. Cuando la temperatura pasa de un cierto valor, denominado punto de enturbiamiento (cloud point), este tipo de tensoactivos pueden perder bastante de su actividad superficial o interfacial, pero su capacidad de solubilización puede verse incrementada en forma significativa. Esto último dice relación con la formación de estructuras de más de una molécula de tensoactivo.

La solubilidad en medios acuosos aumenta con el número de grupos iónicos en la molécula de tensoactivo, con un incremento del número de óxidos de etileno o un incremento en nivel de entrecruzamiento (o instauración) presente en el o los grupos hidrofóbicos. Por otra parte, los ácidos grasos son insolubles en medios acuosos, pero pueden volverse solubles cuando el pH de la solución aumenta sobre 7 debido a la formación de la sal correspondiente. El caso de las aminas de largo de cadena importante, que normalmente son insolubles en agua, pueden solubilizarse si el pH baja de 7 debido a la formación de la correspondiente sal de amonio.

La solubilidad en medios no polares pasa por un máximo con un aumento del largo de cadena alquílica o con el aumento de la instauración de la cadena alquílica. Ahora bien, términos generales, la solubilidad decrece con el aumento del número de grupos iónicos en la molécula o el número de grupos oxietilenados. La solubilidad de tensoactivos aniónicos aumenta reemplazando el ión sodio como contra-ión por calcio (II), bario (II), amonio o alquilamonio. Para finalizar, el caso de tensoactivos no iónicos presenta una insolubilización bajo cierto valor de temperatura denominado punto de turbiedad (haze point)

IV.2.-Espumación

Otra propiedad interesante de las emulsiones es la capacidad de formar o no espuma. La cantidad de espuma, normalmente medida en términos de “altura de espuma” debido a que se utilizan sistemas tubulares para determinar la eficiencia en su formación, pasa por un máximo con un incremento del largo de cadena alquílica correspondiente a la parte hidrofóbica de la molécula de tensoactivo. Además, disminuye si el grupo apolar comienza a ser ramificado o insaturado. Por otra parte, se ha demostrado que la

facilidad para formar espuma disminuye en forma considerable por cualquier factor que induzca un aumento de superficie cubierta por el tensoactivo en la superficie. Otras propiedades reconocidas en forma particular es que en el caso de tensoactivos no-iónicos polioxietilenados la capacidad de formar espuma decrece en forma drástica en el punto de enturbiamiento y sobre el.

Los tensoactivos iónicos son mejores espumantes con los no-iónicos lo que podría deberse a la alta estabilidad que entregarían las cabezas polares a través de la repulsión electrostática entre los dos lados del film de la espuma. Adicionalmente, se ha demostrado también que existe un máximo de poder de espumación en la zona cercana a la concentración miscelar crítica del tensoactivo.

V.- Como preparar una emulsión. Inversión y colapso de emulsiones.

Existe prácticamente un sinnúmero de formas para preparar una emulsión. Como ya se ha mencionado variables críticas como temperatura, adición de una fase en otra, introducción de reactivos y orden en el cual ingresan durante el proceso son materia particular para cada caso dependiendo del objetivo buscado con la emulsión.

En lo siguiente se hará referencia a dos formas más o menos clásicas de formar una emulsión.

a) Emulsión W/O (agua en aceite) o O/W (aceite en agua)

Se han agrupado ambas emulsiones debido a que el sistema operacional simple pasando por una inversión de fases es análogo al pasar de un caso a otro. Fijemos las ideas en el caso O/W. En este caso normalmente se introduce en un recipiente la fase oleosa la cual es agitada. Dependiendo de la solubilidad de el (los) tensoactivo (s) que serán utilizados, estos son adicionados a una de las dos fases. Por ejemplo, si se utiliza morfolina para generar una sal proveniente de un ácido oleico o esteárico, la morfolina podrá ser adicionada en la fase acuosa y los aceites en la fase oleosa o se podrá también agregar la sal formada a la fase acuosa. Luego la fase (o solución) acuosa se adiciona a la fase oleosa. En líneas generales se puede decir que el sistema tendrá que aumentar su viscosidad y por tanto la energía requerida por el sistema de agitación debido a un aumento, a veces significativo, de viscosidad. Ahora bien, cuando se observa un aumento de viscosidad y se continúa adicionando la fase acuosa se observara en un

punto que el sistema bajara su viscosidad (en forma a veces muy abrupta). Esto es lo que se denomina punto de inversión.

Haciendo una retrospectiva del proceso, inicialmente se tiene el sistema constituido solo por la fase oleosa. Al adicionar la fase acuosa se generaran partículas de la fase acuosa en la fase oleosa. A medida que se agrega cada vez más cantidad de la fase acuosa, existirán mas partículas de ella dispersa en la fase oleosa hasta que llega un punto donde la fase oleosa no puede contener mas partículas dispersas de la fase acuosa generándose la inversión de fases donde la fase oleosa generara partículas dispersas en la fase acuosa. (Ver figura 6)

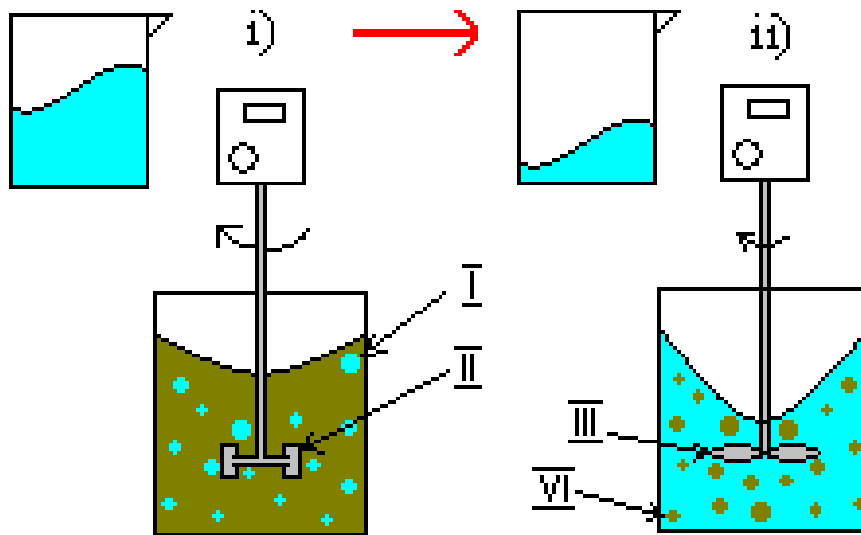


Figura 6.- i) Primera etapa de emulsificación: la fase acuosa se adiciona a la fase oleosa formando una dispersión de partículas acuosas en aceite (I). Este proceso se realiza con una agitación fuerte (ej. utilización de dispersores, II); ii) Fase terminal de la emulsión, se invierten las fases formando una dispersión de la fase oleosa en la fase acuosa (III). En este caso la agitación es suave (ej. paletas)

b) Emulsiones dobles.

Este, si bien es el caso real que se observa en emulsiones simples generadas por la metodología anteriormente mencionada, el concepto de emulsiones múltiples (Figura 7) ha evolucionado hasta una perfección bastante alta de la búsqueda de propiedades específicas. Es por esto que se hace mención en el presente trabajo en forma separada.

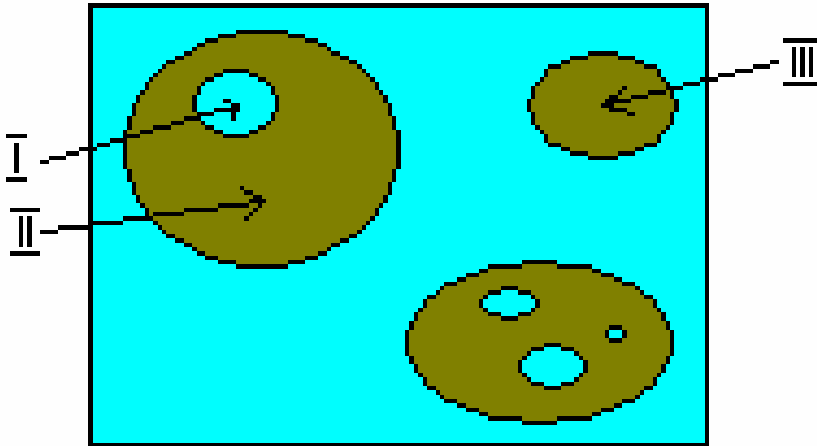


Figura 7.- Esquema del tipo de partículas dispersas que se forman en el curso de la preparación de una emulsión simple: I) Partícula acuosa dispersa en la fase oleosa y, (II) a su vez disperso en la fase acuosa, II) Partícula oleosa homogénea dispersa en la fase acuosa.

En este caso la idea básica es generar emulsiones que tengan emulsiones contenidas en ellas. Esto es, lograr lo que se aprecia en la figura pero en condiciones controladas para así generar tamaños de partículas uniformes y un comportamiento reológico similar, esto es, la visco-elasticidad de la emulsión sea una constante en todo punto espacial de ella.

Es inmediato imaginar un gran número de aplicaciones focalizadas en el transportes de reactivos y/o activos a través de un medio. La forma de obtener este tipo de emulsiones ha sido largamente reportado en numerosos libros y revistas científicas. Aquí se hará una breve descripción de su tratamiento y obtención.

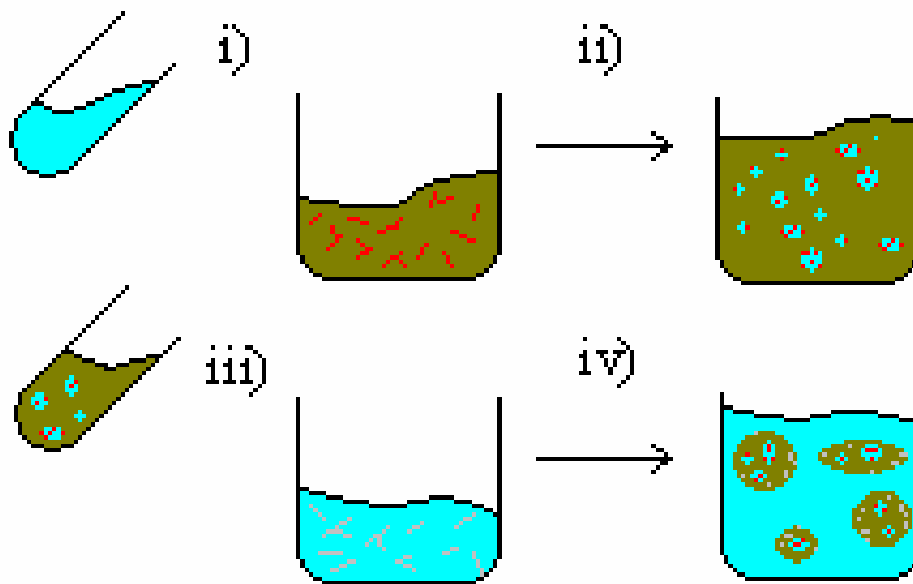


Figura 8.- i) Etapa donde la fase acuosa es adicionada a la fase oleosa con que contiene el tensoactivo lipofílico; ii) luego de una fuerte agitación se forma la emulsión W/O; iii) la emulsión se adiciona a una fase acuosa que contiene tensoactivos hidrofílicos; iv) luego de un mezclado suave se forma la emulsión múltiple W/O/W.

Estas emulsiones son sistemas complejos denominados también como “emulsiones de emulsiones” en la cual gotas de un líquido disperso están a su vez dispersos en otro líquido. Si se considera en este caso una sola partícula dentro de otra partícula mayor, existen 2 interfases por lo que al menos se utilizaran dos tipos (o sistemas) de emulgantes. El tipo de emulsiones mas frecuentemente utilizadas son del tipo W/O/W. Solo algunas aplicaciones muy específicas consideran O/W/O.

La preparación de una emulsión del tipo W/O/W incluye la utilización para la interfase mas interna un emulgante mas bien hidrofóbico (O/W) mientras para la fase externa será usual utilizar un emulgante hidrofílico (W/(O/W)).

A priori, uno de los problemas que presenta la preparación de este tipo de emulsiones es la especificidad de los emulgantes para fijarse y estabilizar las diferentes interfases y por consiguiente la emulsión final. En reportes científicos recientes, se ha logrado determinar que la formación de tal tipo de emulsiones se puede lograr a través de una secuencia de dos pasos (Figura 8):

(I) la fase acuosa es adicionada a la fase oleosa en presencia de alto poder de agitación, conteniendo esta ultima fase los emulgantes para así obtener una emulsión estable del tipo W/O.

(II) la emulsión preparada en la fase (I) es suavemente adicionada en presencia de agitación a la siguiente fase acuosa que contiene el segundo set de emulgantes.

La distribución clásica de partículas que se obtiene en una de estas emulsiones presenta un diámetro de partículas que oscila entre 10 a 50 μm . Si bien, existen técnicas más sofisticadas para la obtención de este tipo de emulsiones, no serán detalladas en el presente trabajo.

VI.- Teoría de las emulsiones

Una vez entendidos los rasgos más generales de las emulsiones, es decir porqué existen emulsiones, qué es lo que permite que existan las emulsiones y porqué sin emulgantes no puede estabilizarse una emulsión, es necesario entender las propiedades de estas soluciones, y así también profundizar un poco más en lo visto anteriormente.

Partiendo con el tamaño de las partículas, el aspecto más general a recalcar es que en una misma emulsión, el tamaño de las partículas dispersas no es el mismo para todas las partículas. Es decir, la emulsión no tiene una fase uniformemente dispersada pues las partículas se acomodan de distinta manera ya que tienen distintos tamaños generando una distribución (Figura 9). Aún teniendo varios tamaños distintos de partículas, que hace necesario hablar de un solo tamaño de partícula dispersa en la emulsión por lo que se puede determinar un promedio del tamaño de las partículas. Este promedio puede ser usado para describir y caracterizar las distintas emulsiones. Sin embargo, también se hace necesario definir los términos por el cual se calculó el promedio pues existen varias formas de hacerlo. La mejor manera de obtener este promedio es mediante una función matemática continua. Una de las funciones más utilizadas con este propósito es la de Schwarz y Bezemer que se expresa como:

$$\frac{dn}{dx} \frac{100}{N} = 100/6 \frac{e^{-a/x}}{\left(1 + a/X + a^2/2X^2 + a^3/6X^3\right)} \frac{a^4}{x^5} e^{-a/x}$$

(16)

donde n es el número de partículas de diámetro x , N es el número total de partículas, a y X son constantes de las cuáles X representa el diámetro de la partícula más grande.

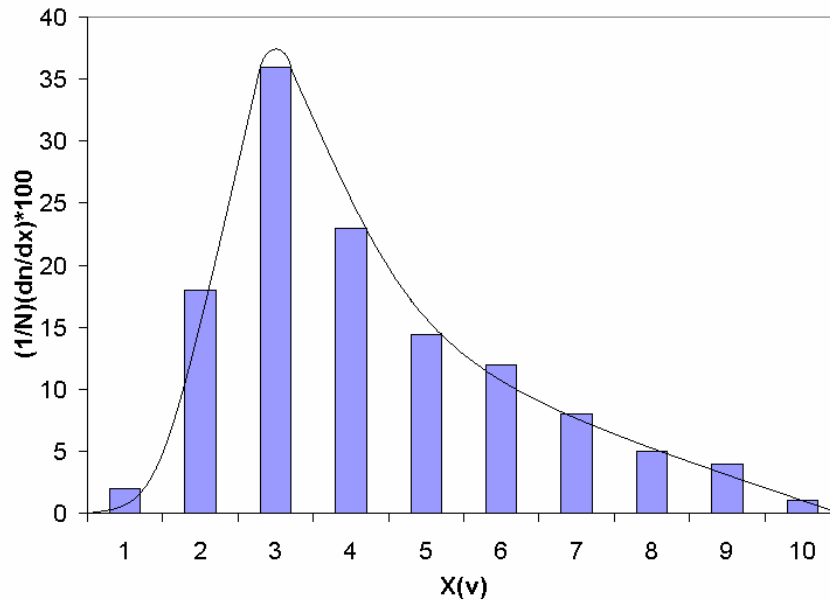


Figura 9. Distribución típica de tamaños de partículas en una emulsión. El eje de las abscisas tiene como significado físico el diámetro de partículas en micrones mientras en la ordenada aparece el porcentaje sobre el total de partículas N que tienen un tamaño determinado.

Experimentalmente se ha comprobado que la distribución de las partículas coincide en gran medida con los resultados obtenidos por una función, esto en los casos en que la emulsión es preparada por vías mecánicas (por ejemplo, usando un agitador).

El tamaño de las partículas también puede afectar en la estabilidad de la emulsión pues se ha visto que las partículas muy pequeñas pueden estar en movimiento. El movimiento que ellas toman se conoce como movimiento Browniano y consiste, básicamente en un movimiento en zigzag continuo no controlado por fuerzas de carácter gravitacional sino más bien por interacciones entre partículas y efectos térmicos. Este movimiento puede hacer que las partículas se acerquen lo suficiente como para que empiecen a coalescer, promoviendo así la inestabilidad de la emulsión.

Una propiedad bastante relacionada con el tamaño de las partículas es la concentración de la emulsión. Un primer tipo de concentración que se encuentra es el relacionado a la cantidad relativas de aceite en agua. Ésta se puede medir según cualquier parámetro de concentración, es decir porcentaje en masa, molaridad, etc. Considerando el movimiento Browniano, queda claro que una emulsión menos concentrada, es decir que tiene menos fase dispersa en la fase continua, podría ser más estable que una más concentrada pues así, las partículas tendrían mayor libertad de movimiento sin coalescer. Otro tipo de concentración que no se puede dejar atrás es la relacionada a la cantidad de emulgante en la emulsión, ésta se puede medir según la cantidad de emulgante con relación a la emulsión total ó con relación a una de las fases de la emulsión, siendo generalmente en relación con la fase oleosa.

Otro tema importante sobre las emulsiones es las propiedades ópticas que éstas tienen. Generalmente se observa que las emulsiones tienen un color blanco-cremoso, sin embargo sí se pueden observar excepciones. Por un lado, están las emulsiones cuya fase dispersa tiene partículas tan pequeñas que la emulsión se ve transparente. Esto mismo sucede cuando los dos líquidos de la emulsión tienen el mismo índice de refracción. Hay un caso especial en que, si los líquidos tienen el mismo índice de refracción pero distinto poder óptico dispersante, se observan emulsiones de colores. Este caso se conoce como efecto Christiansen.

Otra de las propiedades de las emulsiones, quizás la más importante, es la viscosidad. La viscosidad puede llegar a dar información muy valiosa acerca de la estructura de la emulsión como sobre su estabilidad. Existen cuatro tipos de flujo que un fluido puede presentar. Estos son flujo Newtoniano, flujo plástico, flujo pseudo plástico y flujo dilatante.

El flujo Newtoniano es el más común y es el que se refiere a las soluciones cuya viscosidad no cambia al agitar (permanece constante). Es decir, la viscosidad se hace independiente tanto de la fuerza o estrés de agitación que se aplique como de la velocidad para agitar que se alcance. El flujo plástico es el que tienen las soluciones que necesitan un cierto grado de fuerza para empezar a aumentar la velocidad de agitación. En otras palabras esa fuerza se necesita para superar la resistencia que opone el líquido mediante su viscosidad. El flujo pseudo plástico es aquel que tienen las soluciones que para lograr agitarlas se debe ejercer una fuerza, pero a medida que pasa el tiempo de agitación con esa fuerza, la viscosidad se hace más pequeña por lo que la fuerza aplicada empieza a tender a un valor constante. Dicho de otra

forma, el líquido se ve en términos de su viscosidad haciendo que su agitación, eventualmente se haga más fácil (se alcanzan mayores velocidades de agitación con la misma fuerza). Por último, el flujo dilatante es el contrario al pseudo plástico. La agitación al principio, es rápida y no se necesita mucha fuerza pero al pasar el tiempo, la viscosidad aumenta de tal manera que se requiere de mayor fuerza para mantener la agitación (Figura 10).

El flujo que tiene un líquido, independiente de cual sea, influye directamente en su reología, es decir en la manera en que se mueven sus partículas. Por otro lado, existen otros seis factores que también afectan las propiedades reológicas de un líquido, estas son:

1. Viscosidad de la fase externa (η_o): Se considera que la viscosidad de la fase externa es de tal importancia que la viscosidad de la emulsión final es directamente proporcional a η_o . Sin embargo, hay un punto clave y es que normalmente el emulgante se disuelve en la fase continua luego η_o corresponde a la viscosidad de esa solución y no a la del solvente puro.
2. Concentración de la fase dispersa (ϕ): Es conveniente considerar esta concentración en términos de volumen por ciento. Muchas son las ecuaciones que se han derivado para relacionar ϕ con el movimiento de las partículas, y en general, el punto más importante en esta relación es que ocurre que las partículas de la fase dispersa se ven “hinchadas” en la suspensión, luego la concentración real de la fase dispersa no siempre coincide con la aparente. Así se podría pensar que no habría mucho movimiento en una emulsión que tiene pocas partículas cuando en realidad, al estar hinchadas, ocupan un mayor volumen, que puede no ser despreciable.
3. Viscosidad de la fase interna: La viscosidad de la fase interna puede ser significativa sólo si las partículas se comportan como líquidos. Si las condiciones son tales que las partículas se comportan como esferas rígidas, la naturaleza química de la fase dispersa puede tener aún mayor efecto.
4. Naturaleza del emulgante y la película interfacial formada: La película interfacial formada afecta a la viscosidad porque tiene un efecto en la manera en que circulan las partículas de la fase dispersa. Como es esta película interfacial uno de los factores considerados que estabiliza la emulsión, se puede entender que la naturaleza del emulgante afecte en la viscosidad. Por ejemplo, si el

emulgante tiene la posibilidad de entrar a la partícula, puede cambiar la rigidez de la película interfacial y, por lo tanto, la movilidad de las partículas.

5. Efecto electroviscoso: Se ha encontrado que las emulsiones en las cuales las partículas dispersas están cargadas, la viscosidad es mayor que en aquellas cuyas partículas no tienen carga, debido a que las partículas que sí presentan carga interactúan entre ellas. Cabe destacar que en emulsiones a dilución infinita, las partículas están muy distantes entre ellas, luego la interacción disminuye haciendo que vaya desapareciendo este efecto y, por lo tanto la viscosidad disminuye.
6. Distribución del tamaño de las partículas: Se sabe que al homogeneizar una emulsión, ésta sufre un cambio en la distribución de los tamaños de partículas y, generalmente la viscosidad aumenta. Esto sería porque el tamaño de las partículas decrece de tal manera que el área interfacial y las interacciones entre las partículas aumentan. Así las emulsiones más homogéneas, es decir con tamaño de partículas más pequeñas, son las más viscosas.

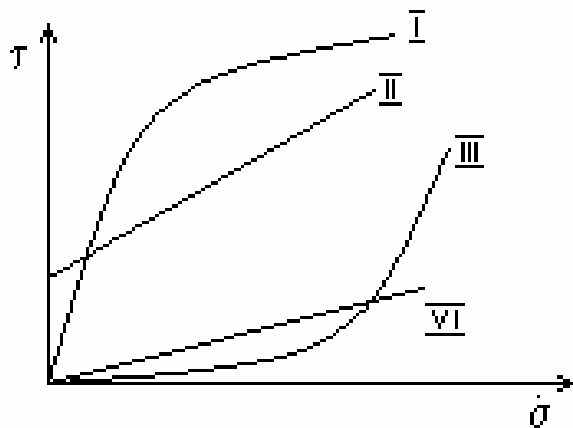


Figura 10. Comportamiento reológico de diversos fluidos: (I) pseudo-plástico, (II) plástico, (III) newtoniano, (IV) dilatante.

Finalmente, se observan dos propiedades más que son importantes para las emulsiones. Estas son la constante dieléctrica y la conductividad eléctrica. En cuanto a la segunda, a grandes rasgos, se puede observar que las emulsiones cuya fase continua es el agua tendrán mayor conductividad que aquellas en que la fase continua es aceite (10-13mA versus 0,1 mA respectivamente). Esto es porque,

como solvente sólo, el agua presenta mayor conductividad que el aceite. Esto puede ser de gran ayuda ya que mediante mediciones de conductividad se puede identificar si una emulsión es del tipo O/W ó W/O.

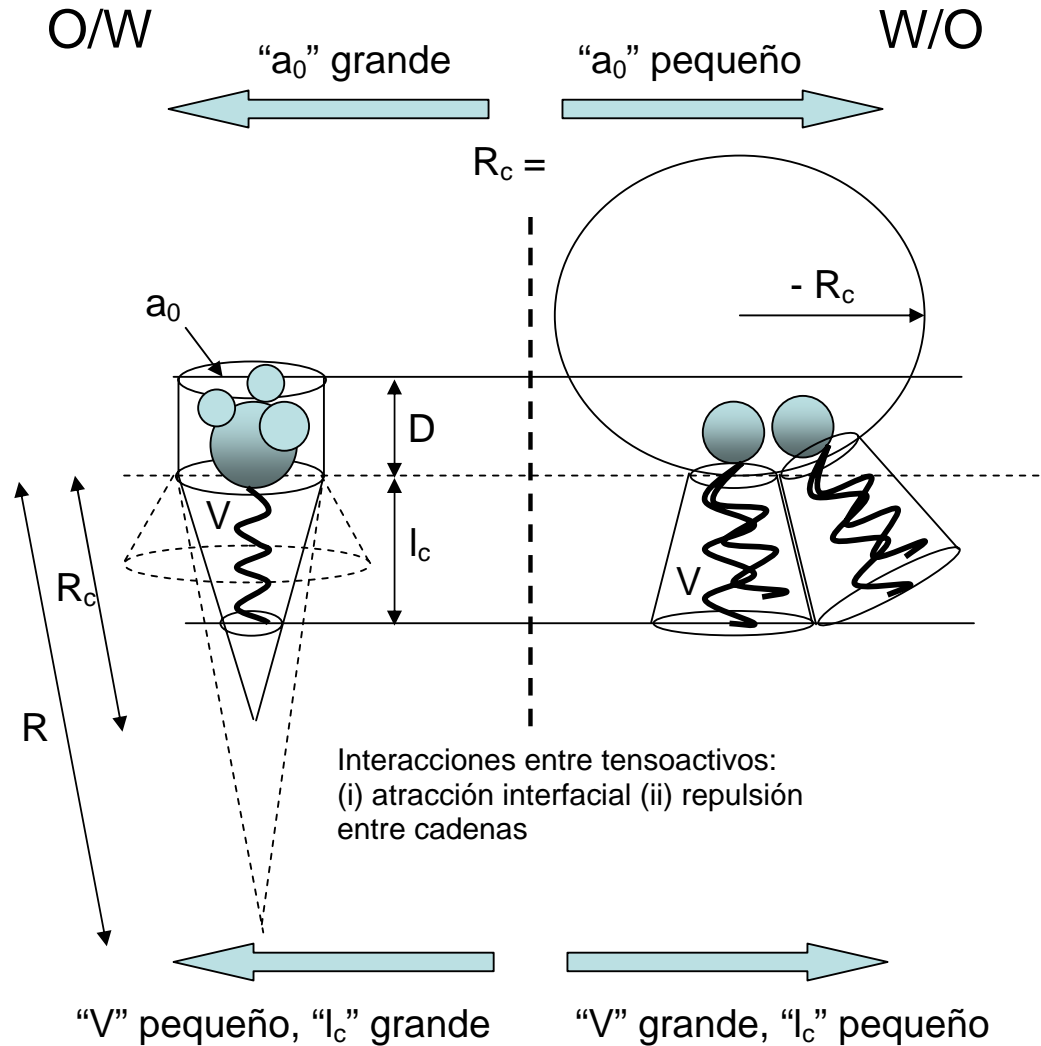


Figura 11.- Obtención de emulsión de agua en aceite (W/O) o de aceite en agua (O/W) dependiendo de los parámetros estructurales de los tensoactivos participantes.

Aunque las emulsiones tengan propiedades tan definidas como las vista anteriormente, también hay otros aspectos que considerar para entender su comportamiento, esto es la manera por la cual actúan las moléculas de lo emulgantes para definir la estructura de la emulsión. En una misma emulsión hay más de una

fuerza física interactuando simultáneamente. Las fuerzas que actúan sobre las moléculas de emulgantes son las que generalmente determinan la estructura formada en la emulsión puesto que son éstos los que se ubican en la interfase entre el agua y el aceite. Las fuerzas involucradas son:

- Fuerzas repulsivas hidrófilas entre las cabezas de las moléculas de emulgante
- Fuerzas atractivas hidrófobas en la interfase hidrocarbano-agua
- Fuerzas estéricas repulsivas entre las cadenas de las moléculas de emulgante
- Interacciones del aceite con la cadena hidrocarbonada de la molécula

Las dos primeras determinan el área de superficie óptima (a_o). Mientras que las dos últimas determinan el volumen efectivo de hidrocarburos (V) y el largo de la cadena extendida ó el máximo grosor de la región hidrocarbonada (l_c), respectivamente. Estas fuerzas son alterables por cambios en las condiciones, tanto de la solución como del ambiente.

a_o , V y l_c son los parámetros de empaquetamiento que en conjunto determinan el radio crítico de curvatura (R_c) del empaque y, por lo tanto, la figura de la estructura. La forma de este empaque no es rígida sino variable según se cumpla la condición de que el grosor de la región hidrocarbonada no supere l_c . Existe una relación entre estos parámetros que se llama Parámetro de Empaquetamiento Crítico y se define como:

$$V/a_o l_c$$

Cuando $V/a_o l_c < 1$ el empaquetamiento toma una forma cónica y la emulsión es del tipo O/W.

Cuando $V/a_o l_c > 1$ el empaquetamiento toma una forma cónica invertida y la emulsión es del tipo W/O.

Visto desde otra manera, considerando sólo un sistema compuesto de agua y emulgante, esto define también el tipo de miscelas a formarse:

Cuando $V/a_o l_c < 1$ y $R_c > 0$ se forman miscelas esféricas ó cilíndricas.

Cuando $V/a_o l_c > 1$ y $R_c < 0$ se forman miscelas invertidas.

Al ir agregando aceite se va causando un nuevo estrés en las moléculas de emulgante. Por ejemplo, miscelas cilíndricas pueden volverse esféricas cuando el aceite llena la región interior convirtiéndose en miscelas del tipo O/W, lo que se traduce en una gota de aceite emulsionada. Si seguimos agregando aceite, el parámetro V empieza a crecer en gran medida haciendo que todo el parámetro de

empaquetamiento crítico crezca, hasta superar el valor de 1. En este punto la emulsión se invierte a una del tipo W/O.

Las emulsiones tienen la posibilidad de adherirse a distintas superficies. En el caso de una emulsión del tipo O/W las gotas de aceite se adhieren a superficies hidrófilas gracias a las cabezas de las moléculas de emulgante. Esta adsorción es vía fuerzas de Van der Waals entre la superficie y el extremo hidrófilo del emulgante que rodea a la gota de aceite. Con el tiempo, hay una lenta evaporación de las cadenas orgánicas de menor peso molecular haciendo posible que las gotas de aceite comiencen a coalescer sobre la superficie. Esto sucede al mismo tiempo en que las moléculas de emulgante que fueron adsorbidas a la superficie hidrófila son sustituidas por otras moléculas de mayor fuerza enlazante, así la adhesión se hace más fuerte que por fuerzas de Van der Waals. Todo este proceso se traduce en que la superficie hidrófila queda cubierta por aceite transformándose en una superficie oleosa. Este hecho tiene una gran relevancia pues en derrames de petróleo es posible que todas las rocas, así como otras superficies acuosas queden recubiertas con este aceite contaminante.

VII.- Aplicaciones de las emulsiones.

La verdadera importancia de las emulsiones, la razón por la cual se estudian estas soluciones y se escribe sobre ellas, sólo se puede apreciar a medida que se entiende la trascendencia que éstas tienen en la vida diaria. Es sorprendente la variedad de usos que tienen las emulsiones, y aún más sorprendente los usos que se les podrían dar en un futuro cercano.

La emulsión natural más importante que se conoce es la leche. Esta emulsión es muy estable (es cierto que con el tiempo la leche pierde estabilidad, se corta, pero esto se debe a que la leche fermenta y no porque sea poco estable), sin embargo el mecanismo por el cual se mantiene tan estable todavía no se conoce con exactitud. La leche es una emulsión del tipo O/W con una baja concentración de aceite (4-5%). Los fosfolípidos presentes en la leche actúan como agentes emulgantes (emulgante natural), y las proteínas presentes también tienen cierto grado emulgante. La leche tiene una propiedad muy importante y es que es transformable en varios productos consumibles por el hombre como por ejemplo crema (se forma mediante la

separación, por sedimentación, de la leche en dos capas), queso, mantequilla (producida al batir la leche), etc. Todos estos productos también son emulsiones, la diferencia entre ellos es fundamentalmente el contenido de agua que tiene cada uno. La leche tiene un porcentaje de agua de un 87,5%, la crema tiene un 54%, el queso tiene un 45% y la mantequilla tiene un 16% de agua (es una emulsión del tipo W/O). La leche no es la única emulsión presente en la industria de la comida, también son emulsiones algunos aliños, salsas y embutidos. El tipo de agente emulgante más importante de estas emulsiones son mayoritariamente monoglicéridos producidos a partir de triglicéridos obtenidos desde grasas animales y vegetales. Estos emulgantes son lipofílicos, y también pueden actuar como agentes espumantes por lo cual también son utilizables en pastelería. Estas emulsiones son fáciles de obtener pues sólo se deben mezclar los ingredientes usando un agitador de alta velocidad. Lo más importante de emulsiones es que deben cumplir con altas exigencias de estabilidad, puesto que deben durar varios meses considerando cambios de temperatura. Otro aspecto importante a considerar es el sabor que debe tener la comida que se va a vender. Para que sea un producto agradable para el consumidor a éste también le agregan varios aditivos, los cuales pueden cambiar las propiedades de los emulgantes así como la consistencia final de la emulsión. En general se pueden observar dos puntos importantes en las emulsiones de la industria de la comida, por un lado nos encontramos con que la mayoría (si es que no todos) de los emulgantes utilizados son del tipo natural y por otra parte, que el hecho de que la comida tenga una serie de aditivos influye en los emulgantes luego no se puede confiar sólo en los parámetros discutidos anteriormente (HLB y tipo químico).

Otra área importante donde se usan las emulsiones es el área farmacológica. Las emulsiones son transportadoras de materiales activos por lo que se pueden utilizar en esta área. El mecanismo por el cual transportan agentes medicinalmente activos es que éstas llevan el material activo en la fase dispersa de la emulsión mientras viaja por el cuerpo en la fase continua hasta el lugar objetivo donde se quiere que actúe, así el agente activo se ve protegido y no produce efectos secundarios en el cuerpo. Las sustancias que forman la emulsión deben ser seleccionadas muy cuidadosamente pues no pueden ofrecer ningún tipo de riesgo. Por ejemplo, el aceite que se use solamente puede ser parafínico o vegetal y los emulgantes sólo pueden ser de tipo no iónico. Otro punto fundamental para tener en cuenta con estas emulsiones es el tamaño de las partículas, el cual debe ser muy pequeño (no más de

5 μ m). Esto es por dos grandes razones, primero que todo porque si son muy grandes pueden bloquear alguna arteria o vena, y segundo porque las partículas dispersas muy grandes aumentan los riesgos de intoxicación. La estabilidad que deben tener estas emulsiones también es un aspecto importante puesto que deben durar guardadas por un tiempo aproximado de 1 a 2 años y a bajas temperaturas (3-4°C). También es importante que puedan aguantar amplios rangos de temperatura ya que de pasar desde bajas temperaturas en que son guardadas deben mantenerse estables de igual manera dentro del cuerpo humano (37°C). La eficiencia de estas emulsiones farmacológicas depende de las propiedades del emulgante, éste es el que controla el tiempo que se necesita para disolver el agente activo en el organismo. Por esto mismo, a veces es necesario incorporar algún aditivo para que ajuste las propiedades del emulgante según para lo cual se utilice. Un aspecto interesante en esta área es que también existen emulsiones múltiples (una emulsión de una emulsión) que se producen emulsificando una emulsión del tipo W/O en agua (W/O/W) o una emulsión del tipo O/W en aceite (O/W/O). Mediante las emulsiones múltiples se pueden transportar más un agente activo. Por ejemplo, considerando una emulsión múltiple del tipo W/O/W se puede llevar un agente activo en la fase continua de agua y uno en la fase dispersa de agua. Así al llegar al estómago (si se ingiere oralmente) el primer agente activo se libera, luego la emulsión W/O viaja a otra locación donde se rompe y deja el segundo agente activo. Los emulgantes que se utilizan en estos casos, son generalmente no iónicos. Ejemplos concretos de emulsiones que se utilizan en esta área son emulsiones O/W para quimioterapia y emulsiones múltiples para el tratamiento de intoxicaciones.

Otro uso importante de las emulsiones es el que se aplica en el área de la cosmetología. La acción de estas emulsiones debe ser en la superficie de la piel (la epidermis). La piel contiene entre un 10% (en la superficie) y un 65% (en la capa más interna) de agua. El mecanismo de la penetración de los cosméticos a la piel aún no se conoce muy bien pero se cree que la emulsión se infiltra a través de los poros de los vellos, o por disolución o emulsificación por lípidos cutáneos. Por estas razones, las emulsiones más usadas son las del tipo O/W pues se piensa que realza la penetración. Las condiciones que estas emulsiones deben cumplir son, primero que todo mantenerse estables por un largo período de tiempo y a través de un amplio rango de temperatura. También se espera que el cosmético de una sensación agradable al aplicarlo. También debe ser adecuado para distintos tipos de piel, es

decir, desde pieles grasas a pieles secas. Otra condición importante es que no irrite la piel. Otros parámetros importantes que se deben controlar son el contenido de agua y aceite (el contenido de aceite varía entre un 20% y un 40%, son las gotas de aceite donde generalmente se encuentran las fragancias), la consistencia, el pH (generalmente se ajusta a 7, es decir el cosmético debe ser neutro) y la naturaleza de los aditivos. Los emulgantes que más se utilizan son no iónicos, se han utilizado también emulgantes aniónico y anfífilos pero los catiónicos no se pueden usar porque irritan la piel. La concentración de emulgante es bastante alta, en algunos casos alcanza un 10%.

En el área de la agricultura, las emulsiones son utilizadas para transportar agentes activos a las plantas y la tierra. Las emulsiones más típicas en estos casos son las de tipo O/W. El mecanismo general de acción consiste en que la emulsión entra en contacto con la hoja de la planta y luego penetra en la planta después de cruzar una cutícula cerosa. Otro mecanismo de acción es como agente de protección de las plantas, para lo cual, la emulsión se queda en la superficie de la planta. En ambos casos es importante que la emulsión se rompa rápidamente puesto que se quiere evitar que ésta se resbale, evapore, etc. Típicamente estas emulsiones se esparcen sobre las cosechas desde altura con avionetas que liberan la emulsión en forma de spray, durante este proceso hay bastante agua que se evapora lo que facilita el quiebre de la emulsión. Esto también se ve enfatizado por el viento. Para evitar este problema hay que controlar cuidadosamente el tamaño de las partículas manteniéndolas relativamente grandes (entre 1-3 μ m). Los pesticidas se producen como concentrados emulsificables donde se encuentra el agente activo disuelto en el aceite junto con los emulgantes. Luego, al agregarlo en los tanques (que contienen agua) por los cuales va a ser liberado se forma la emulsión O/W instantáneamente. Los emulgantes que más se utilizan en esta industria son aniónicos (por ejemplo, dodecil-bencensulfonato de calcio) y no iónicos. La cantidad óptima de emulgante en este caso es entre 0,5% y 1%.

Aunque las emulsiones han tenido variados usos desde hace mucho tiempo, el real estudio de éstas es bastante reciente, luego es de esperar que a futuro las emulsiones tomen un rol más protagónico. Por ejemplo, se podrían crear lubricantes que favorecieran el medio ambiente. Esto se podría lograr haciendo lubricantes como emulsiones del tipo O/W, de esta manera el motor liberaría vapor de agua más que aceites quemados. Y el aceite para lubricar podría ser la fase dispersa, en esta

emulsión. Par esto, sin embargo, sería necesario que el mismo motor fuera diseñado de tal manera que las partículas de aceite se pudieran adherir sin ningún problema a este para poder lubricarlo. Otra aplicación a futuro importante es el desarrollo de material médico muy sofisticado, como tejidos artificiales o medicamentos especializados que liberen el agente activo sólo en lugar objetivo de la enfermedad sin causar ningún tipo de efecto secundario y que se vaya liberando a una cierta velocidad, etc.

VIII.- Literatura complementaria:

Evans D.F. , Wennerstrom, The Colloidal Domain, Wiley, New York (1994)

Burguess J., Metal Ions in Solution, Ellis Horwood (1978) G 541.372 B912 1978 C.1

Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press (1991) U de Chile, Medicina Norte ISSN: 0123751810

Feynmann R.P., Leighton R., Sands M., Electromagnetisme 1, Intereditions (1979)

Gershel, 1998, “Liaisons intermoleculaires”, CNRS ed.-Edp Science.

Roberts D.W., J. Surfactants Detergents, 3, 309, 2000.

Leo A.J., Hansch C., Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology, Wiley, 1979.