

ELABORACION Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR POLIMEROS Y AGENTES TENSIOACTIVOS

I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher

Surfactant & Colloid Group, The University of Hull, Hull, HU6 7RX, Reino Unido. Correo electrónico: email: Ibon007@yahoo.com

RESUMEN

Este artículo trata sobre emulsiones estabilizadas por agentes tensioactivos y polímeros, además de emulsiones concentradas (con alta concentración de fase interna) y geles. Se realiza una introducción sobre la importancia de las emulsiones en la Industria actual, así como sobre los agentes tensioactivos y emulsiones de manera más detallada. A continuación se explicará las peculiaridades de las emulsiones con alto contenido en fase dispersa y finalmente se realizará una introducción a cierta clase de geles donde se puede controlar la viscosidad de la fase continua mediante la adición de biopolímeros.

Palabras claves: balance hidrófilo-lipófilo, HLB, emulsión, *creaming*, floculación, coalescencia, tensioactivo, concentración micelar crítica.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción. Relevancia de las emulsiones en la industria. El estudio de las emulsiones es de gran interés en una inmensa cantidad de productos que utilizamos a diario como son las cremas para el cuidado personal, pintalabios, algunos alimentos (helados, leche, mantequilla) y productos agroquímicos como los insecticidas y pesticidas. La leche por ejemplo, no es más que diminutas gotas o glóbulos de grasa estabilizados por una película de proteínas y fosfolípidos y suspendido en una fase acuosa, y la mantequilla en cambio, gotas de agua dispersas en grasas.

En el sector de los cosméticos, las cremas hidratantes, protectoras para los rayos UV, etc también son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en la corriente sanguínea.

1.2. Introducción a las emulsiones y su estabilidad. Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas se encuentran en el rango de 0.1 y 20 μm . Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensioactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite polar. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (*oil-in-water*, o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (*water-in-oil*, w/o). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante. Generalmente se suele cumplir la regla de Bancroft¹: la fase continua es aquella la cual solubiliza al agente emulsificante. La naturaleza anfótera de los agente tensioactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB¹ (balance hidrófilo-lipófilo). Se han establecido varias ecuaciones para calcular los valores de HLB y a los agentes tensioactivos menos hidrófilos se les ha asignado los valores de HLB más bajos. Sin embargo, el número de HLB es asignado al agente tensioactivo puro y suele diferir del comportamiento del mismo en disolución. El valor HLB puede variar en función del tipo de electrolito, temperatura y tipo de aceite debido a que modifican la geometría de la capa de agentes tensioactivos en la interfase² y por lo tanto varían su curvatura preferida.

1.3. Estabilidad de las emulsiones. El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir mediante cuatro mecanismos de inestabilidad diferentes³: La Figura 1 muestra una representación gráfica de cada una de los procesos. Cabe destacar que la sedimentación y el “*creaming*” o flotación son procesos similares.

i) “*Creaming*”/sedimentación. Se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. Para las emulsiones o/w que se considerarán mayoritariamente en este artículo, las gotas de aceite son menos densas que la fase continua y acuosa y por lo tanto principalmente ocurre el “*creaming*”. Para una gota de emulsión aislada, la velocidad de “*creaming*”/sedimentación (v) es definida por⁴

$$v = 2a^2 \frac{(\rho_o - \rho)g}{9\eta} \quad [1]$$

siendo la a el radio de la gota, ρ_0 y ρ las densidades de las fases continuas y dispersas respectivamente, g la aceleración debido a la gravedad y η la viscosidad absoluta de la fase continua. Las emulsiones que se mostrarán mayoritariamente en este artículo son emulsiones no gelificadas y el “*creaming*” fue completa en menos de 10 minutos.

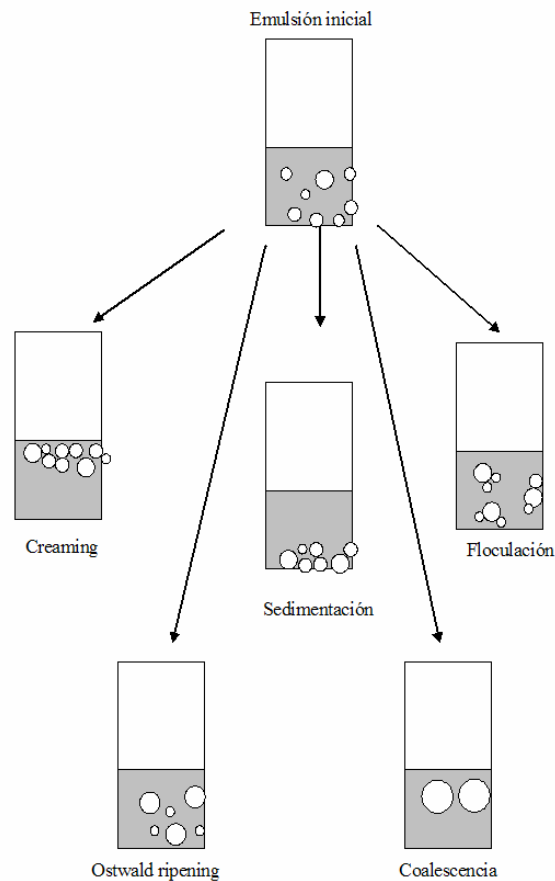


Figura 1. Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones.

ii) La *floculación* es la adhesión de las gotas sin fusionarse y una vez más no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas. El proceso de la *floculación* está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electrostáticas de van der Waals, y repulsivas de tipo estéricas y de hidratación. La predicción y control de la *floculación* mediante la adición de tanto agentes La predicción y control de la *floculación* mediante la adición de agentes tensioactivos iónicos y electrolitos a emulsiones estabilizadas por tensioactivos no iónicos se describe en la referencia (5).

iii) *Coalescencia* es la fusión de gotas para crear unas gotas más grandes con al eliminación de parte de la interfase líquido/líquido. Este cambio irreversible requeriría un aporte extra de energía para restablecer la distribución de tamaño de partícula original. A pesar de que el proceso de inestabilidad debido a la coalescencia no se comprende en su totalidad, se cree que está relacionado con la curvatura preferida y con la rigidez de la capa de tensioactivo que estabiliza la emulsión^{6,7}.

iv) *Engrosamiento de gotas (Ostwald ripening)*. Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen. Este proceso ocurre a una velocidad que es función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y se debe a que la presión interna de las gotas (presión de Laplace) es mayor en las gotas más pequeñas. Lifshitz, Slezov^{8,9} y Wagner¹⁰ derivaron la siguiente ecuación que define la velocidad de engrosamiento de las gotas dispersas

$$\omega = \frac{da_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma DV_m}{9RT} f(\phi) \quad [2]$$

siendo t el tiempo, a_c el radio crítico de gota, para el cual las gotas ni crecen ni se encogen y aproximadamente al valor medio del radio de las gotas, D es el coeficiente de las especies disueltas en la fase acosa, γ es la tensión superficial de la interfase agua-aceite, V_m es el volumen molar del aceite, $c(\infty)$ es la solubilidad molecular de la fase dispersa en la fase continua y $f(\phi)$ es el factor de corrección que tiene en cuenta que la velocidad de engrosamiento es función de la fracción de volumen ϕ , e igual a 1 en el límite $\phi \rightarrow 0$, R es la constante de gases y T la temperatura absoluta. Experimentalmente ω se determina a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar a_c^3 frente al tiempo.

En general, el complejo proceso de la inestabilidad de las emulsiones suele ocurrir mediante la combinación de los cuatro posibles procesos de inestabilidad que pueden suceder simultáneamente a diferentes velocidades. De hecho, la mayoría de las veces, dos de los procesos anteriormente citados se suelen acoplar. Por ejemplo, las velocidades de flotación en las emulsiones diluidas son más rápidas en sistemas floculados que en los no-floculados debido al aumento del tamaño de partícula flotante en el primer caso.

1.4. Introducción a la teoría DLVO. La desestabilización de las dispersiones coloidales (y de emulsiones más concretamente) es debido a una serie de procesos que ocurren a escala

microscópica. La teoría general DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) puede utilizarse para describir cualitativamente las interacciones¹¹ entre las gotas. La teoría DLVO asume que la estabilidad coloidal es debida principalmente a las interacciones de largo alcance que ocurren entre las gotas. Esta teoría considera dos tipos de fuerzas: las fuerzas de van der Waals (V_A) que son atractivas y de largo alcance y las fuerzas electrostáticas que son repulsivas debido a las cargas que se encuentran en las superficies de las gotas (tanto por agentes tensioactivos como por los iones específicamente adsorbidos) crean una energía de repulsión (V_R). El potencial total de interacción V se define como

$$V = V_A + V_R \quad [3]$$

siendo V_A y V_R función de la distancia (d) que existe entre las gotas. Dependiendo de las intensidades relativas de los potenciales de atracción y repulsión, se puede dibujar (ver Figura 2) una curva de potencial de interacción frente a la distancia entre las gotas. El término de atracción V_A puede dominar el término V_R cuando d es muy grande o muy pequeño (entre los dos mínimos).

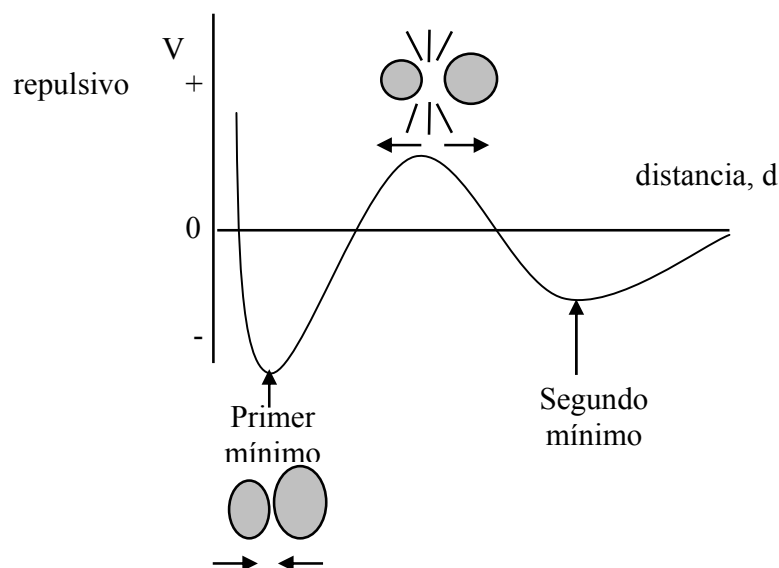


Figura 2. Esquema de potencial de interacciones en función de la distancia entre dos partículas o gotas que se encuentran dispersas en una emulsión.

A separaciones intermedias, las repulsiones que ocurren superan a los términos o potenciales atractivas y se crea una barrera energética que anula la coagulación, es decir, cuando

las superficies están cargadas y los iones adsorbidos específicamente no apantallan dichas cargas superficiales existentes en las gotas. Generalmente, el primer mínimo es tan profundo que una vez las gotas lo superan, la agregación entre ellas se vuelve irreversible.

En una emulsión, si la distancia media existente entre las gotas es mayor que la distancia correspondiente al segundo mínimo, el sistema crece en energía agregando las gotas y por lo tanto las gotas acabarán floculando. Una vez que las gotas se acercan bien por floculación o bien por flotación, puede que coagulen dentro del primer mínimo (y mantendrán su identidad como gotas separadas). Si la capa que los agentes tensioactivos forman alrededor de las gotas se inestabiliza, es cuando ocurre la coalescencia. Y esta es la etapa final en la vida de una gota dentro de una emulsión.

1.5. Agentes tensioactivos como emulsificantes

1.5.1 Introducción a los agentes tensioactivos. Los agente tensioactivos (*SURface ACTive AgeNT*), son moléculas con una estructura muy característica. Este tipo de estructura les habilita para adsorber en las interfases, formar agregados y auto asociarse en soluciones acuosas¹². Estas moléculas están caracterizadas por la posesión de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y apolar. La parte polar o hidrófila de la molécula puede llevar una carga positiva o negativa, y es esta parte la que define al agente tensioactivo como catiónico o aniónico respectivamente. Otros agentes tensioactivos en cambio, no muestran carga iónica (no-ónicos). La parte apolar o hidrófoba de la molécula generalmente suele ser una cadena longitudinal de hidrocarbomos. La Figura 3 muestra un esquema de una molécula de agente tensioactivo típico.

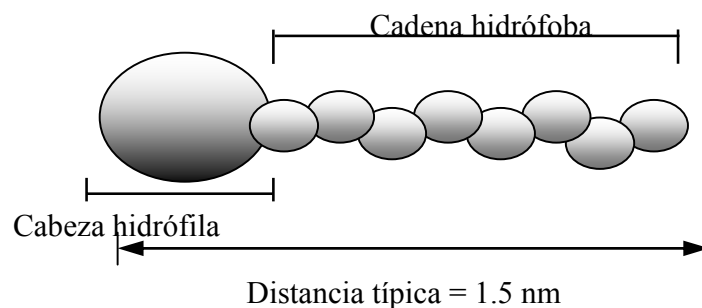


Figura 3. Estructura típica de una molécula de agente tensioactivo.

1.5.2. Clases de agentes tensioactivos. Los agentes tensioactivos se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza: i) Aniónicos: se trata de los agentes tensioactivos que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos poseen un contra-ion positivo

que suele ser el Na^+ , ii) Catiónicos: Los agentes tensioactivos presentan una cabeza positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) y contra-iones negativos como el Br^- , iii) Zwitteriónicos: Estos agentes tensioactivos contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contra-iones, y iv) No-iónicos: Los no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_m\text{OH}$, que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno. La parte hidrófoba del agente tensioactivo generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos olefinicos.

1.5.3. Agentes tensioactivos en la interfase. Debido a la baja solubilidad de las cadenas de los hidrocarburos en el agua, los agentes tensioactivos tienden a minimizar la interfase o la superficie de contacto agua-hidrocarburo en la disolución acuosa. Para ello, existen dos posibles mecanismos: A bajas concentraciones de agente tensioactivo, las moléculas se acumulan en la interfase agua-aire, de manera que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua. Sin embargo, por encima de cierta concentración, conocida como la concentración crítica micelar (CMC), la interfase se ocupa completamente de moléculas de agentes tensioactivos y éstas se asocian formando agregados. La interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se dirigen hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia la disolución. Estos agregados, denominados micelas, pueden tomar varias formas y tamaños en función de la concentración y naturaleza del tensioactivo. La Figura 4 muestra una típica micela esférica.

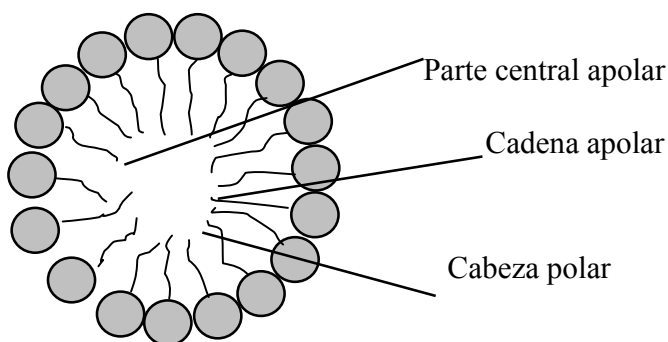


Figura 4. Micela esférica.

En los procesos de adsorción en la interfase y micelización, las cadenas de hidrocarburos tienden a minimizar el contacto con las moléculas de agua. La interacción entre las cadenas de hidrocarburos y las moléculas de agua que las rodean son entrópicamente desfavorables. La interacción atractiva que ocurre entre los grupos apolares y la cual hace que se agregen se denomina efecto hidrófobo¹³. La Figura 5 muestra esquemáticamente varias conformaciones de los tensioactivos en disolución y en la interfase agua-aire.

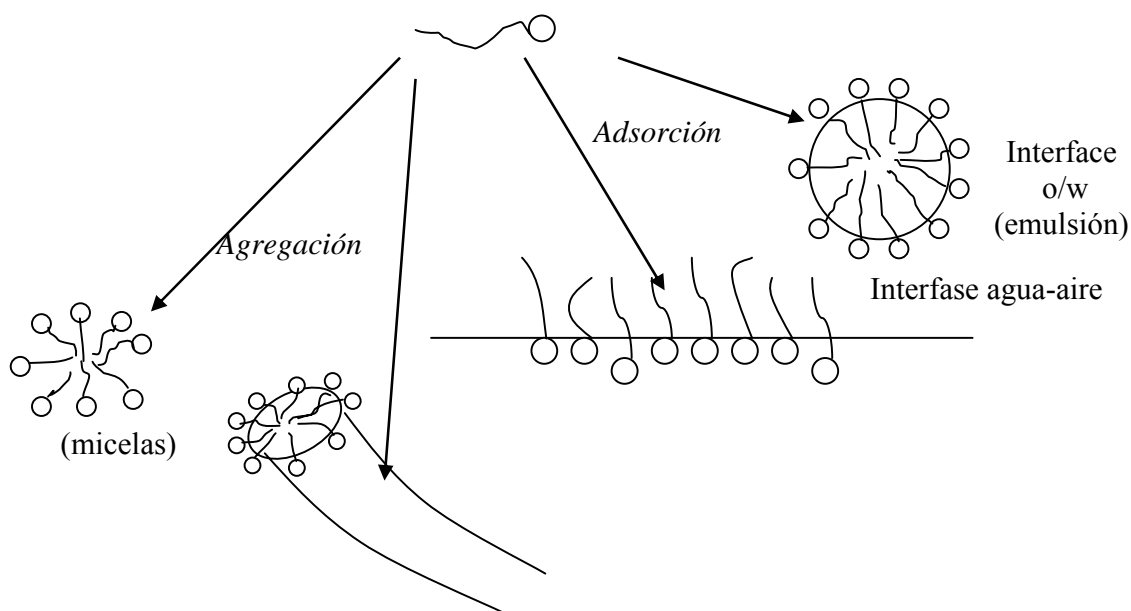


Figura 5. Mecanismos de adsorción de los tensioactivos en las interfases de las emulsiones e interfase agua-aire.

En la interfase, las moléculas de los tensioactivos experimentan menos interacciones con otras moléculas y por lo tanto llevar una molécula de la disolución a la interfase requiere energía. La energía libre, ΔG , necesaria para crear una unidad de superficie se denomina la energía libre superficial y se define en términos de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad [4]$$

donde γ es la tensión superficial. La energía libre superficial es igual a la tensión superficial de un líquido, y por lo tanto se puede expresar tanto como energía por unidad de área (J/m^2) o por la fuerza por unidad de distancia (N/m).

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertemente atractivas muestran altas tensiones superficiales. Por ejemplo, para comprobar la relación que existe entre las fuerzas intermoleculares con la tensión superficial podemos observemos a tres líquidos distintos a 20 °C: El mercurio (enlaces metálicos) tiene una tensión superficial de 485 mN/m, el agua (principalmente enlaces de hidrógeno) 73 mN/m, y el n-heptano (fuerzas de dispersión) 20 mN/m. La tensión superficial de los líquidos puede ser afectada por la adición de tensioactivos debido a que éstos disminuyen la tensión superficial del líquido al concentrarse en la interfase agua-aire. De esta manera, la concentración de los tensioactivos es mayor en la interfase que en la disolución y este exceso de concentración de tensioactivos se denomina el exceso superficial de Gibbs, Γ . El modelo de Gibbs relaciona el exceso superficial de tensioactivos (Γ), la concentración de tensioactivos en disolución (c), y la tensión superficial del líquido (γ). Para los tensioactivos no-iónicos por ejemplo, se define Γ :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [5]$$

Siendo una ecuación válida para concentraciones bajas de tensioactivos donde la actividad es equivalente a la concentración. Mediante esta expresión se puede determinar el exceso de concentración superficial a partir de medidas de tensión superficial.

EXPERIMENTAL

2.1. Elaboración de las emulsiones concentradas. Para las emulsiones se utilizaron unos volúmenes totales 20 cm³ que se elaboraron de la siguiente manera: Una cantidad conocida de disolvente apolar (desde 5 % a 99 % en volumen) se añadía a una disolución de SDS o CTAB (agentes tensioactivos) de concentración 8mM y 20 mM. La emulsificación de las mezclas se llevaba a cabo gracias a un Ultra Turrax Janke and Kunkel de cabezal 18 mm y se operaba a 11.000 rpm durante un minuto a temperatura ambiente. Dependiendo del tipo de estudio el NaBr fue añadido bien a la disolución de tensioactivo o bien a la emulsión. Los biopolímeros solubles en agua se disolvieron en agua antes de llevar a cabo la emulsión.

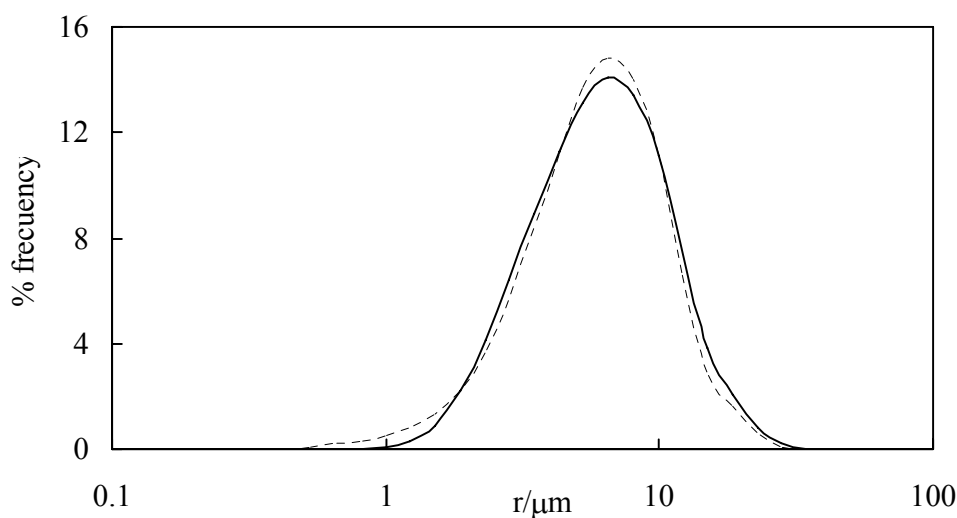
2.2. Medidas de pH. El pH fue medido utilizando un Jenway PHM 6 combinado con un electrodo referencia de vidrio calomelano. El pH-metro era calibrado antes de cada medida

mediante una disoluciones tampón de pH = 4, 7 y 10. El pH de la dispersión acuosa fue variado mediante la adición de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio.

2.3. Medidas de conductividad. Las medidas de conductividad de las emulsiones se tomaron utilizando un Jenway 4310 digital conductivity meter a 20°C utilizando electrodos de Pt. Antes de cada medida el conductímetro de calibró con una disolución 0,01 M KCl siendo $\kappa = 1.413 \mu\text{S cm}^{-1}$. Las determinaciones experimentales se realizaron poco después de la preparación de las emulsiones.

3. RESULTADOS

3.1. Emulsiones estabilizados por tensioactivos. Tal como se ha comentado en la introducción, las gotas de los aceites con alta solubilidad en agua tienen gran tendencia a crecer según el mecanismo de *Ostwald ripening*. Los aceites poco solubles en agua en cambio apenas padece este tipo de proceso. En la Figura 6 se compara la distribución del tamaño de gotas de tolueno y n-heptano en agua medida después de la emulsificación ($t = 0$ h) y un día más tarde ($t = 24$ h). Se observa que la distribución de tamaño en el caso de las gotas de tolueno crece, mientras que tal distribución en el caso del n-heptano no varía. En la Figura 7 se muestra el diámetro cúbico medio de las gotas de tolueno y n-heptano frente el tiempo y se observa claramente cómo crece en el caso del tolueno (alta solubilidad) y no lo hace en el caso del n-heptano (baja solubilidad).



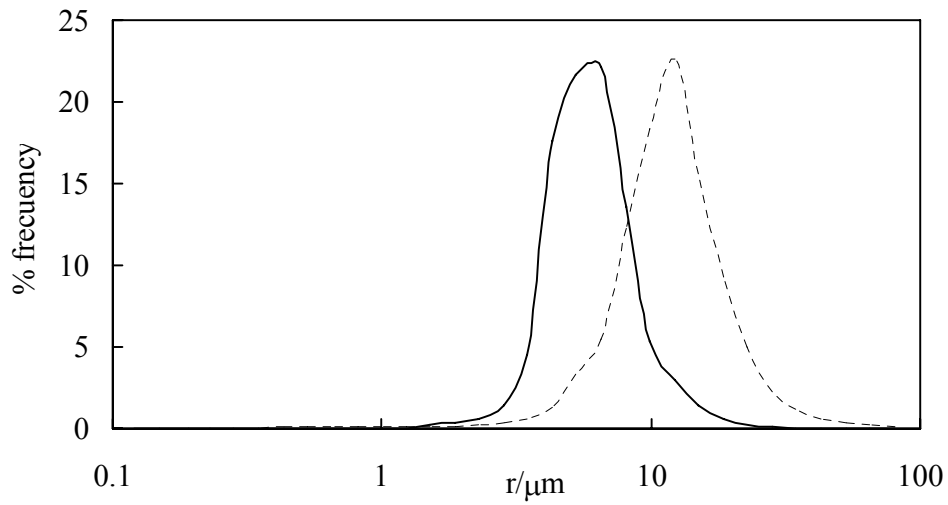


Figura 6. Variación de la distribución del tamaño de las gotas de n-heptano (gráfica superior) y tolueno (gráfica inferior) para emulsiones o/w de 20% en volumen de aceite y estabilizados por 20 mM SDS. Línea sólida: $t = 0$; Línea discontinua: $t = 24$ h.

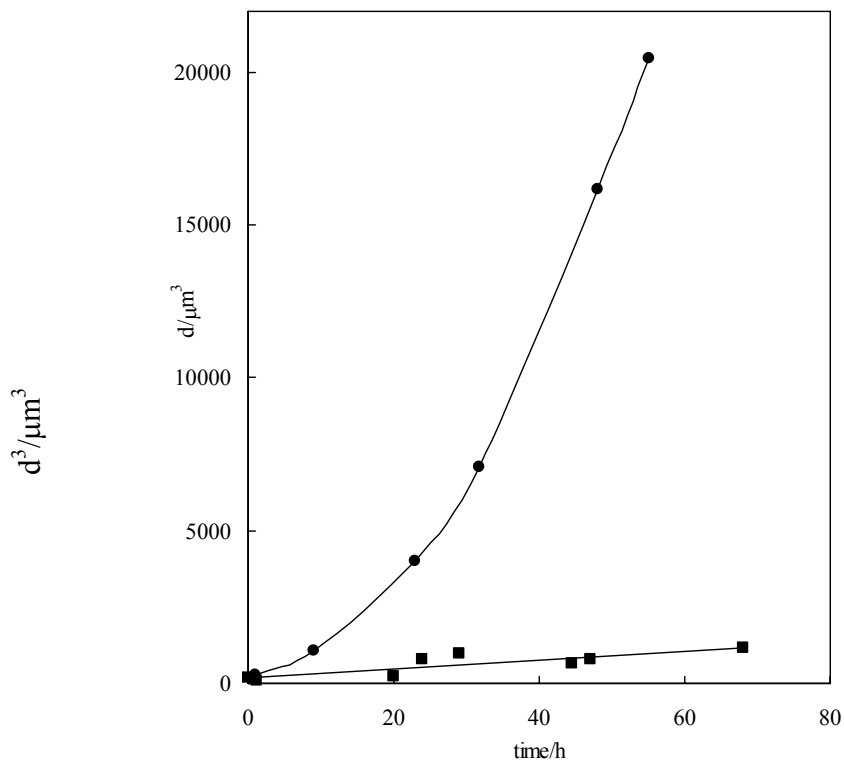


Figura 7. Diámetro medio cúbico de las gotas de aceite n-(heptano cuadrados y tolueno círculos) frente al tiempo para emulsiones o/w estabilizadas por 20 mM de SDS, siendo la fracción de volumen, $\Phi_o = 0,20$.

3.2. Emulsiones estabilizados por polímeros. Las emulsiones además de poder estabilizarlas por agentes tensioactivos, también se estabilizan por polímeros anfifílicos como el PVA (polivinil alcohol). Estas emulsiones muestran mayor viscosidad que las anteriores y se suelen comportar como geles. La alta viscosidad de la fase continua acuosa impide el movimiento de las gotas dispersas y, por lo tanto, la probabilidad de que dos gotas se acerquen y se agregen incluso se fusionen es mucho menor. La Figura 7 muestra micrografías de emulsiones de metil-ciclohexano en agua siendo el $\Phi_0 = 0,1$ y $[PVA] = 0,5$ wt.%. Las emulsiones estabilizadas por PVA muestran gran estabilidad y, por lo tanto, el tamaño medio de las gotas no crecen durante largo periodo de tiempo.

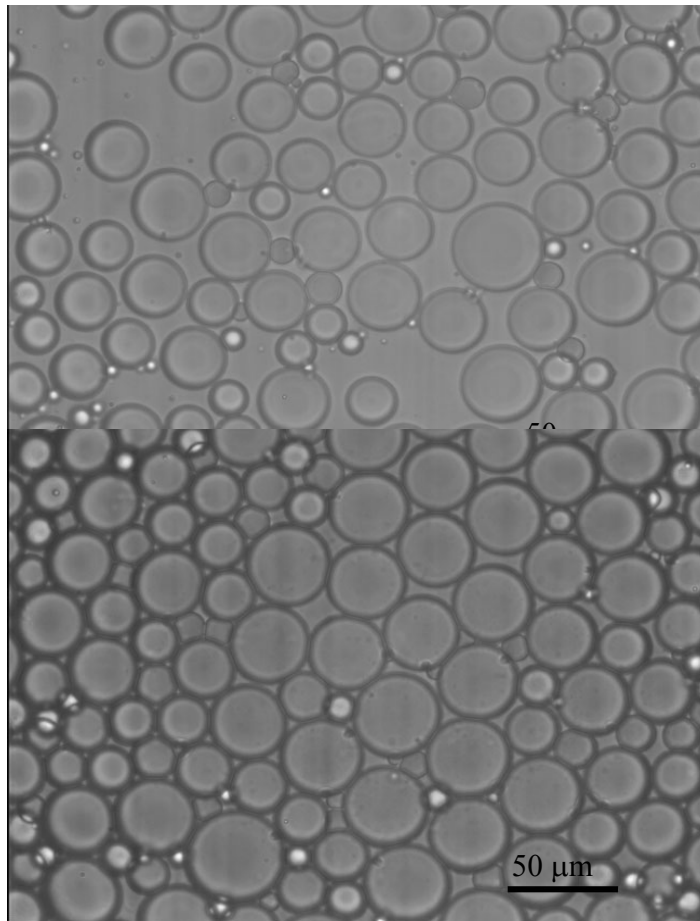


Figura 7. Micrografías de emulsiones de 10 %v metil-ciclohexano en agua estabilizados por 0,5%w de PVA. Las imágenes se realizaron (a) $t = 0$ h y (b) $t = 24$ h después de la emulsificación.

3.3. Emulsiones concentradas (HIPEs). Las emulsiones de alta fase interna (HIPEs) son emulsiones concentradas que contienen un alto volumen de fase interna o dispersa. Cuando el volumen de la fase dispersa en una emulsion monodispersa es igual a 0,74, las gotas forman un empaquetamiento hexagonal sin sufrir ningún tipo de deformación¹⁴. Sin embargo, cuando ϕ supera este valor, cada gota es deformada y se forman unos film finos en cada punto donde chocan dos gotas cualquiera. Para emulsiones polidispersas, la fracción de volumen de la fase dispersa puede ser mayor que 0,74, debido a que los huecos que quedan entre las gotas pueden ser rellenadas por otras gotas más pequeñas. Solans *et al*¹⁵ han publicado HIPEs donde la fracción de volumen dispersa es 0,99. Los HIPEs, de la misma manera que las emulsiones menos concentradas, son termodinámicamente inestables y pueden ser inestabilizados por coalescencia de las gotas dispersas. Tal como se mostrará a continuación, las emulsiones con fracción de volumen tan alta pueden invertir de fase o formar emulsiones múltiples (w/o/w y o/w/o). Cada film se encuentra bajo una presión de compresión el cual es neutralizado mediante una presión de desunión que aparece en el film debido a fuerzas repulsivas de naturaleza estérica y/o electrostática y el cual mantiene el equilibrio del sistema. A medida que ϕ_0 aumenta, la presión de desunión también lo hace hasta que llegue a una presión tan alta que el sistema no puede equilibrar las fuerzas de compresión, y es en este punto cuando la emulsión se desestabiliza o se invierte.

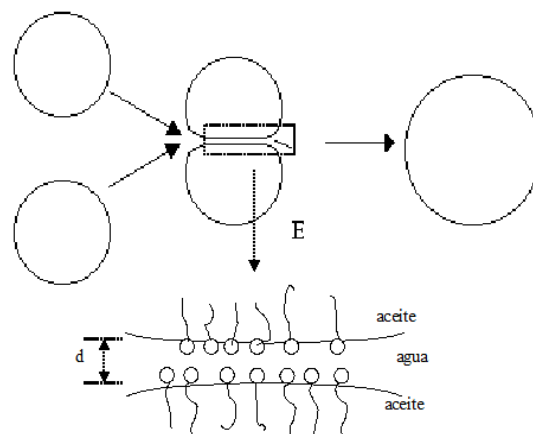


Figura 8. Mecanismo de coalescencia.

En el caso de los HIPEs, el mecanismo de desestabilización más común es la coalescencia. Este mecanismo supone un estrechamiento del film que se forma entre dos gotas

hasta que el film desaparece y las dos gotas se fusionan. La Figura 8 muestra gráficamente cómo dos gotas se fusionan en una mayor. La coalescencia no está del todo bien comprendida pero parece que está relacionada con la curvatura preferida y la rigidez de la monocapa de los agentes tensioactivos estabilizadores^{16,17}.

3.4. HIPEs en ausencia de NaBr. Una de las maneras de identificar si una emulsión es o/w o viceversa, es midiendo la conductividad del sistema. Las emulsiones que tienen agua como fase continua (o/w), muestran alta conductividad si se compara con la conductividad mostrada por las emulsiones que tiene aceite como fase continua (w/o). En emulsiones de PDMS en agua estabilizados por 20 mM SDS, se ha encontrado que la conductividad cae drásticamente de 68 a 0,57 $\mu\text{S cm}^{-1}$ cuando la fracción de volumen del aceite se varía desde 0,90 a 0,93. Se puede concluir por lo tanto, que las emulsiones PDMS/agua invierten de o/w a w/o cuando $\phi_o = 0,92$ (véase la Figura 9). Esta es la primera vez que se observa una inversión de fase de emulsiones o/w a w/o estabilizados por SDS y en ausencia co-agente tensioactivo.

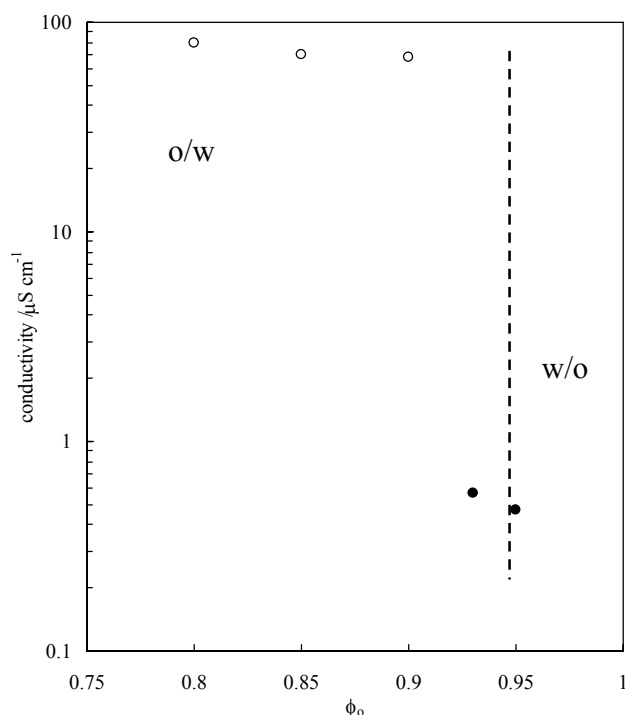
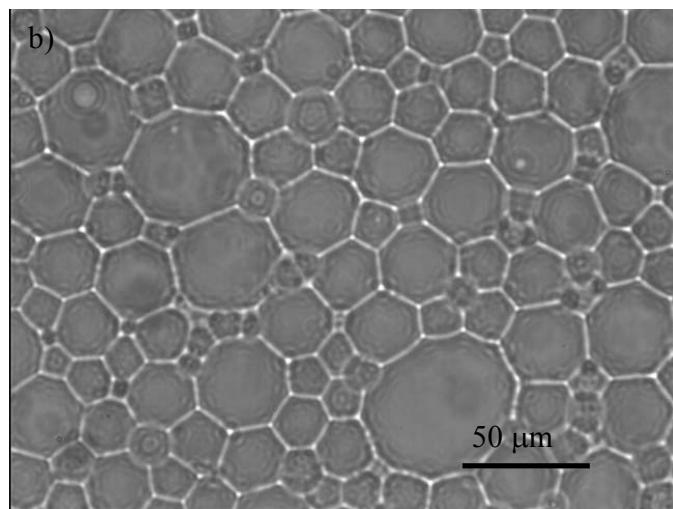
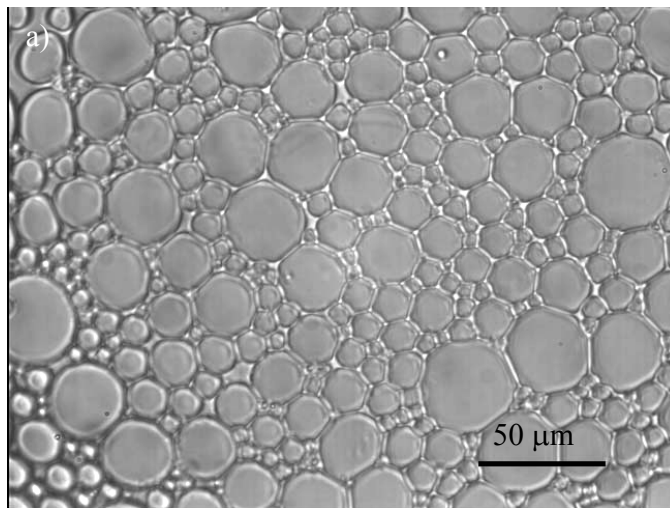


Figura 9. Conductividad de emulsiones de PDMS-agua estabilizados por 20 mM SDS en función de la fracción de volumen del aceite a 25 °C. La línea representa el umbral de la inversión de fase.

En la Figura 10 se muestran micrografías de emulsiones que contienen agua y PDMS estabilizados por 20 mM SDS siendo (a) $\phi_o = 0,70$ (o/w), (b) $\phi_o = 0,80$ (o/w), (c) $\phi_o = 0,92$ (alrededor de la inversión de fase) y (d) $\phi_o = 0,95$ (w/o). Para la fracción de volumen más baja considerada, $\phi_o = 0,70$, (por debajo del empaquetamiento hexagonal compacto teórico, 0,74), las gotas son prácticamente esféricas. Cuando $\phi_o = 0,80$, las gotas dejan de ser esféricas y comienzan a distorsionarse. Cuando ϕ_o se incrementa a hasta 0,92, sucede la inversión de fase y las emulsiones pasan de o/w a w/o. En este caso, durante la inversión de fase, se pueden encontrar la formación de emulsiones múltiple o/w/o (Figura 10c). Finalmente, cuando $\phi_o = 0,95$, la inversión es completa. La Figura 10d muestra una emulsión altamente diluida de agua en PDMS estabilizado por 20 mM SDS siendo la fracción de volumen de la fase dispersa, $\phi_a = 0,05$.



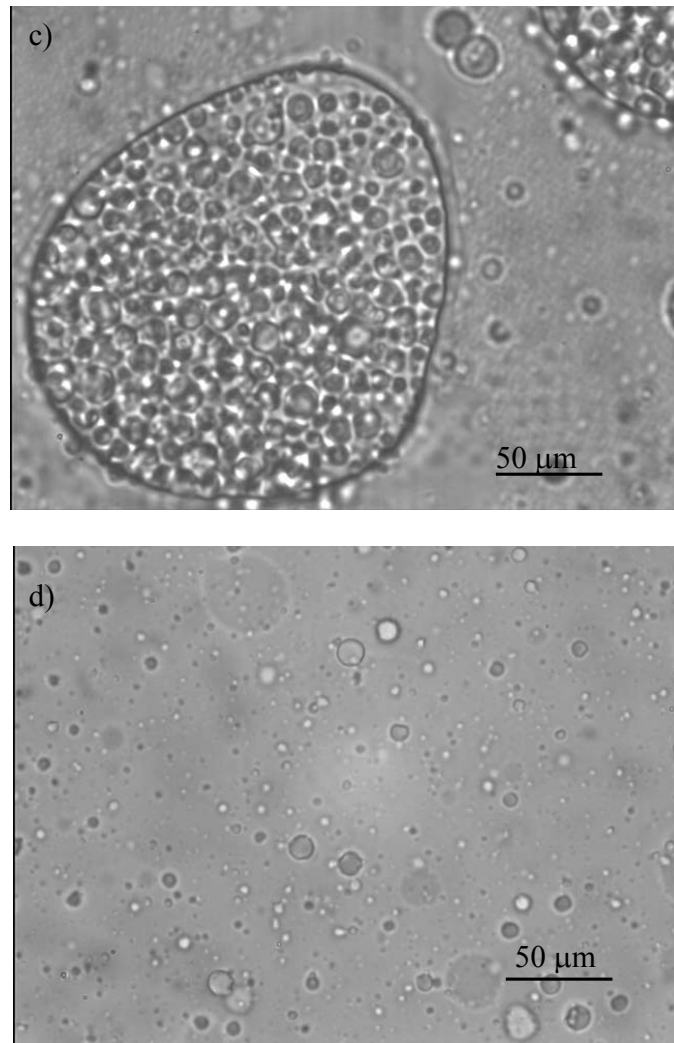


Figura 10. Micrografías de emulsiones de PDMS-agua estabilizados por 20 mM SDS siendo (a) $\phi_o = 0,70$ (o/w), (b) $\phi_o = 0,80$ (o/w), (c) $\phi_o = 0,92$ (cerca de la inversión de fase) y (d) $\phi_o = 0,95$ (w/o).

La Figura 11 representa un diagrama de fases de emulsiones de PDMS-agua estabilizados por 20 mM SDS en presencia de NaBr. Comenzando a partir de de una emulsión o/w con una fracción en volumen de aceite de 0,85, la concentración de NaBr necesaria para invertir la fase es constante y aproximadamente 0,35 M. En ausencia de NaBr, tal como se ha mostrado anteriormente, las emulsiones de PDMS en agua invierten a agua en PDMS cuando $\phi_o = 0,92$. Para emulsiones de PDMS en agua estabilizados por 20 mM SDS y $[\text{NaBr}] = 0,3$ M, la fracción de volumen de aceite, ϕ_o , a la cual se invierte disminuye de 0,92 a aproximadamente $\phi_o = 0,90$.

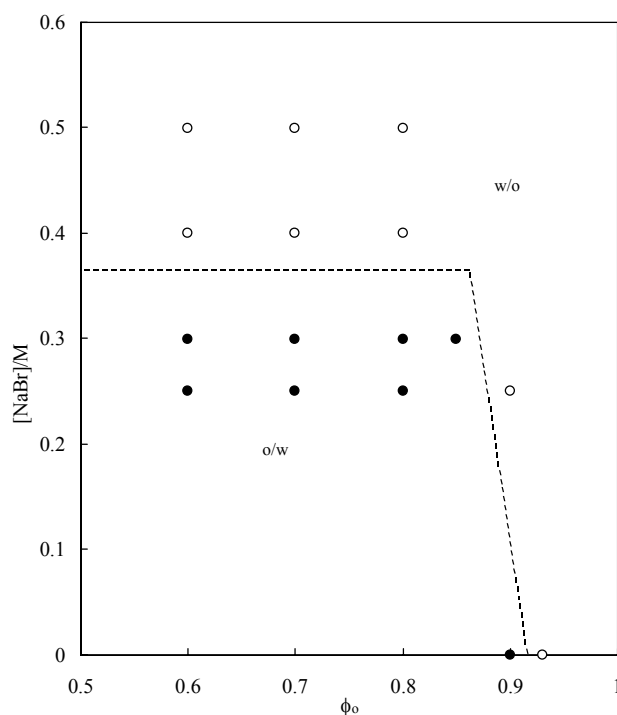


Figura 11. Mapa de inversión de fase de emulsiones que contienen disoluciones acuosas 20 mM SDS y polidimetilsiloxano con varias concentraciones de aceite y NaBr. Los círculos abiertos corresponden a emulsiones w/o, mientras que los círculos negros corresponden a emulsiones o/w. La línea discontinua corresponde al umbral del cambio de fase.

3.5. Geles. Muchas formulaciones de las emulsiones que se utilizan comercialmente, contienen polímeros de alto peso molecular y solubles en agua (biopolímeros o hidrocoloides) y partículas coloidales. En muchas aplicaciones, los polímeros son utilizados como espesantes para modificar la reología de la fase continua¹⁸. En algunos casos los polímeros forman una estructura gelatinosa debido a la asociación o entrecruzamiento de las largas cadenas de los polímeros formando una red tridimensional en la fase discontinua immobilizando la fase dispersa.¹⁹. El efecto espesante obliga a las gotas dispersas a permanecer suspendidos en el medio y por lo tanto se suprime la flotación/sedimentación de las mismas. Sin embargo, cabe destacar que algunos polímeros no tienen por que adsorberse en la interfase de la emulsión y por lo tanto no previenen la coalescencia de las gotas por este mecanismo. La mayoría de los polímeros hidrófilos solubles en agua, los polisacáridos por ejemplo, muestran una actividad tensoactiva prácticamente nula en la interfase agua-aceite²⁰.

La Figura 12 muestra micrografías de 20 vol% metil-ciclohexano en agua estabilizados por 20 mM SDS. En (a) no se añadió ningún polímero a la emulsión y las gotas aparecen bien distribuidas, mientras que en (b), se añadió 0,01 wt.% de κ -carraginato a la fase continua acuosa. Esta adición del polímero biopolímero provoca que las gotas de metilciclohexano se agregen. Los polímeros de alto peso molecular se añaden a las emulsiones para mejorar la estabilidad de las emulsiones, pero existen casos en que cuando la concentración del polímero es muy baja, las gotas se agregan mediante el mecanismo de depleción por floculación.²¹

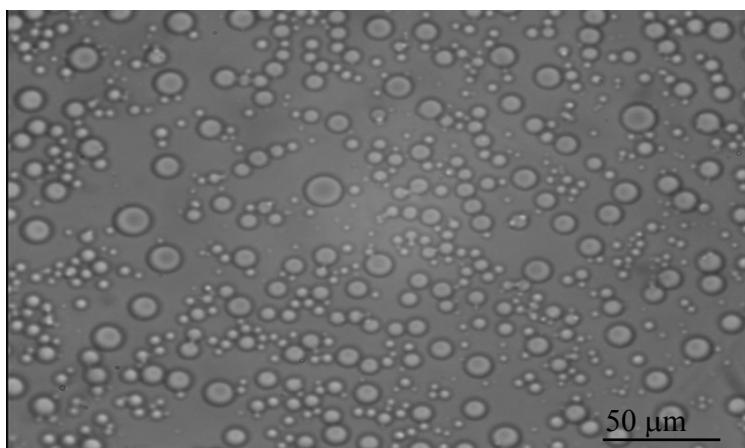
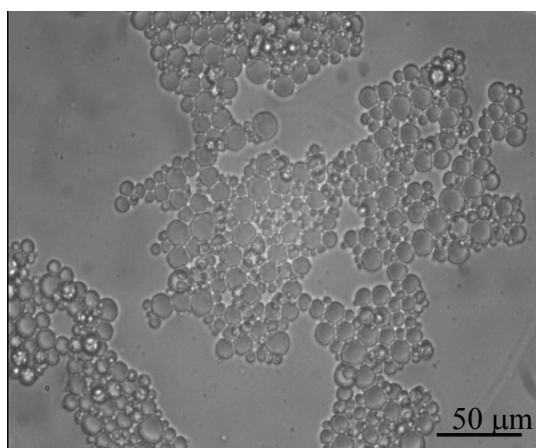


Figura 12. Efecto de la concentración de carraginato en emulsiones de 20 vol % de metil-ciclohexano en agua estabilizados por 20 mM SDS. a) [κ -carraginato] = 0 wt% y b) [κ -carraginato] = 0,01 wt %.

Cuando las superficies de dos partículas o gotas se acercan a una distancia menor que el diámetro del polímero libre (véase la Figura 13), la exclusión del polímero fuera del hueco está asociada con una fuerza de atracción existente entre las gotas debido a la tendencia del disolvente

a salir del espacio entre dichas gotas bajo la influencia del gradiente de presión osmótica y por lo tanto se observa la agregación o floculación de las gotas.

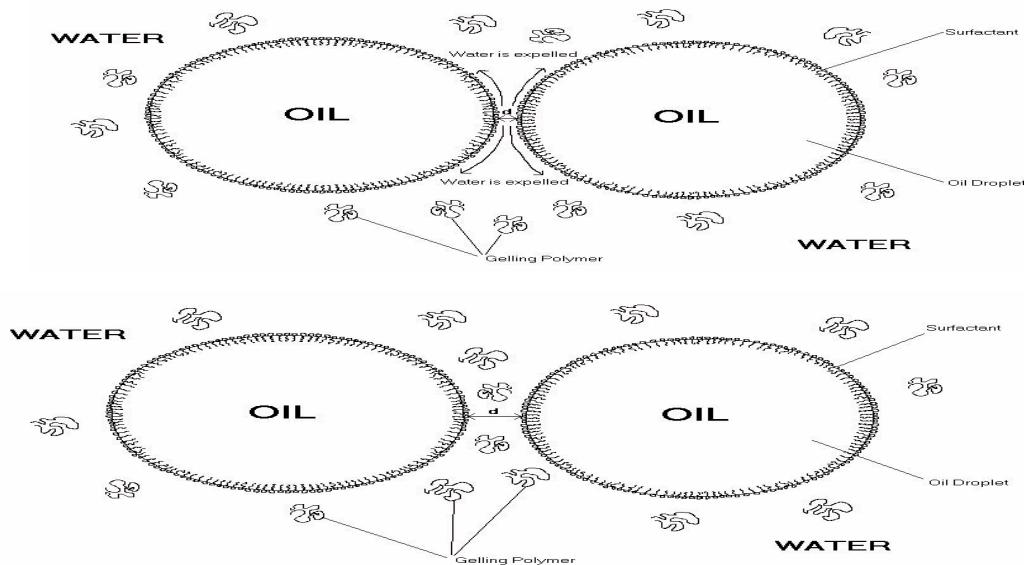


Figura 13. Floculación por depleción

4. CONCLUSIONES

Las emulsiones son sistemas heterogéneos de dispersiones de un líquido en otro líquido inmiscibles entre ellos. Para que las emulsiones sean sistemas estables hace falta de un tercer componente que disminuya la tensión superficial de la interfase que se encuentra entre los dos líquidos. Por un lado hemos visto que la estabilidad de las gotas dispersas depende de la solubilidad de éstas en la fase continua.

Las emulsiones concentradas (*“High Internal Phase Emulsions”*) son aquellas que presentan una fracción de volumen de la fase dispersa superior a 0,74, que es a partir del cual las gotas se colocan según un empaquetamiento hexagonal compacto. Las HIPes pueden pasar de ser emulsiones o/w a w/o al aumentar la fracción de volumen de la fase dispersa. Para el caso de de las emulsiones de HMDS en agua estabilizados por SDS, la inversión de fase ocurre cuando la fracción de volumen es 0,92 en ausencia de sal y 0,90 en presencia de bromuro de sodio. En el estado de transición se pueden obtener emulsiones múltiples o/w/o dependiendo de la naturaleza de la fase apolar, concentración del agente tensioactivo, presencia de iones, etc...

En las emulsiones o/w, generalmente, la adición de polímeros hidrosoluble provoca un aumento de la viscosidad de la fase continua y por lo tanto disminuye la movilidad de las gotas, descendiendo así, la probabilidad de que dos gotas de encuentren y se agreguen. En cambio, si la concentración de polímero es muy pequeña, el efecto es el inverso debido a la floculación por depleción.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311, 1946
- 2 R. Aveyard, B. P. Binks y J. Mead, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 1755 (1986)
- 3 J.H. Clint “*Surfactant Aggregation*”, New York, 1991, Chapman and Hall.
- 4 E. Dickinson “*An Introduction to Food Colloids*”, Oxford, 1992 Oxford University Press
- 5 R. Aveyard, B.P. Binks, J. Esquena y P.D.I. Fletcher, *Langmuir*, **15**, 970 (1999)
- 6 P. D. I. Fletcher y D. I. Horsup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 855 (1992)
- 7 A.S. Kabalnov “*Coalescence in Emulsions in Modern Aspects of Emulsions Science*”, B.P. Binks (Editor), Cambridge, 1998, RSC
- 8 I. M Lifshitz y V.V. Slezov, *Zh. Ex. Teor. Fiz.*, **35**, 479 (1958)
- 9 P.J. Voorhees, *J. Stat. Phys.*, **38**, 231 (1985)
- 10 C.Z. Wagner, *Electrochem*, **35**, 581 (1961)
- 11 R.J. Hunter “*Foundations of Colloid Science*”, Vol. 2, Oxford, 1995, Clarendon Press
- 12 I. Katime, J.R. Quintana, M Villacampa, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **4**, 123, (2003)
- 13 C. Tanford “*The hydrophobic effect. Formation of Micelles and Biological Membranes*” (2ª edición), New York, 1980, Wiley
- 14 K.J. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 462 (1966)
- 15 R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda y C. Solans, *Colloids Surf. A*, **91**, 259 (1994)
- 16 P.D.I. Fletcher y D.I. Horsup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 855 (1992)
- 17 A.S. Kabalnov “*Coalescence in Emulsions, in Modern Aspects of Emulsion Science*”, Ed. B. P. Binks, Cambridge, 1998, RSC
- 18 E. Dickinson “*Gums and Stabilizers for the Food Industry*”, G.O. Phillips, P.A. Williams y D.J. Wedlock (Editores), Cambridge, 1988, IRL Press

- 19 M. Glicksman “*Food Hydrocolloids*”, vol 1, Boca Raton, Florida, 1982, CRC Press
- 20 E. Dickinson y K. Pawlowsky, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3799 (1997)
- 21 E. Dickinson y S. R. Euston “*Food Polymers, Gels & Colloids*”, E. Dickinson (Editor), vol. 82, Cambridge, 1991, RSC Publications