

## **Capítulo II**

### **MARCO TEÓRICO**

## 2.1. Sistemas Coloidales

Para poder definir un sistema coloidal se tiene que tener claro el concepto de solución verdadera. Una solución verdadera es una solución en la que están disueltos iones individuales o moléculas cuyo tamaño es menor que 0.001 micras, un tamaño de partícula que tiende a no precipitar fuera de la solución porque la fuerza de atracción que ejerce la gravedad sobre la partícula es muy pequeña. Las partículas están separadas unas de otras y cada una se mueve en forma más o menos independiente en el solvente.

Los sistemas formados con partículas disueltas o dispersas en solventes y que miden desde aproximadamente 1nm hasta 1 micrometro, se les llama sistemas coloidales. En realidad estos límites no son totalmente rígidos, pero sirven para dar una idea del tipo de sistemas que nos interesan.

Un coloide está constituido por una fase dispersa que es el componente del sistema coloidal que se encuentra dividido en partículas y un solvente que contiene a la fase dispersa (Shaw, 1970).

### 2.1.1 Clasificación de los sistemas coloidales.

Los sistemas coloidales tienen tres clasificaciones:

1. Dispersiones coloidales. Estas son termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre superficial y son sistemas irreversibles en el sentido de que no se reconstituyen fácilmente después de la separación de las fases.
2. Soluciones verdaderas de material macromolecular. Estos son termodinámicamente estables en el sentido de que es fácil que se reconstituyan después de la separación del soluto y solvente.

3. Coloides de asociación. Estos pueden ser estables. Las soluciones de materiales con tensoactivos exhiben características físicas inusuales. En una solución diluida actúan como electrólitos normales, pero en soluciones más concentradas presentan serios cambios en las propiedades físicas como la presión osmótica, la conductividad eléctrica, la turbidez y la tensión superficial. La conductividad eléctrica en las soluciones de tensoactivo iónico sigue siendo relativamente alta. McBain precisó que este comportamiento aparentemente anómalo se podría explicar en términos de agregados organizados, o micelas, los tensoactivos iónicos en los cuales la cadena hidrocarbonada lipofílica está orientada hacia el interior de la micela (en el caso de micelas normales), dejando a los grupos hidrofílicos en contacto con el medio acuoso. La concentración sobre la cual la formación de la micela llega a ser apreciable se llama concentración micelar crítica (McBain, 1950, citado por Shaw 1970).

Micelización es por lo tanto, un mecanismo alternativo para la adsorción mediante el cual la energía interfacial de las soluciones con tensoactivo disminuye. Por lo tanto, se espera que cuando se tiene una concentración micelar crítica baja, la micelización se vea favorecida por:

1. El incremento de los grupos hidrofóbicos en las moléculas del tensoactivo.
2. Bajar la temperatura del sistema.
3. Adición de sales simples que reducen las fuerzas repulsivas.

En la siguiente tabla se clasifican las dispersiones coloidales en función de los estados de la fase dispersa y del solvente:

**Tabla 2.1. Tipos de coloides de dispersión.**

Fase dispersa	Solvente	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, spray líquido.
Sólido	Gas	Aerosol sólido	humo, polvo
Gas	Líquido	Espumas	espumas en soluciones jabonosas, espuma del extintor.
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa.
Sólido	Líquido	Soles	Pasta de dientes
Gas	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido, chocolate
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Ópalo, perla
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Plásticos pigmentados

### 2.1.2 Aplicación del los sistemas coloidales.

La química de los coloides es una ciencia con una larga historia, la cual ha renacido con el desarrollo de la nanotecnología y el creciente interés en el auto-ensamblamiento supramolecular.

El interés en los coloides ha aumentado rápidamente debido al requerimiento de componentes electrónicos miniaturizados que el moderno procesamiento de datos (almacenamiento y transmisión) solicita. Es generalmente aceptada la alta reproducibilidad de sistemas coloidales y su controlada

composición de materiales, por lo que estos materiales son día con día más importantes para el desarrollo de nuevos materiales de gran funcionamiento.

Así también el uso industrial de sistemas coloidales se ha extendido a cosméticos, tensoactivos, auxiliares para la recuperación de petróleo, lacas, recubrimientos, pinturas y pigmentos. El desarrollo de coloides con propiedades específicas es consecuencia del progreso en el desarrollo de tecnología.

Los sistemas coloidales tienen una infinidad de aplicaciones, como en jabones, saborizantes de alimentos, el látex (caucho en agua), pasta dentífrica, quesos, ciertas pinturas, gelatinas.

## **2.2 Tensoactivo**

Las sustancias anfífilas se conocen como tensoactivos. Éstos se pueden representar esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte hidrofóbica de la molécula L, es en general un radical hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano y se le denomina la cola del tensoactivo. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que por lo regular es un ión, al que se le llama cabeza del tensoactivo.

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, éstas poseen numerosas propiedades en común. El comportamiento global de cada tensoactivo depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L.

En todo caso en una solución con moléculas anfífilas se presentará siempre una particularidad, que una de las partes del tensoactivo tendrá afinidad por el solvente mientras que la otra no.



Las moléculas anfífilas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrofóbica. Estos intentan minimizar la superficie de contacto entre las partes hidrofóbicas (L) y el solvente acuoso polar. Para los tensoactivos de cadena hidrofóbica suficientemente larga, de 10 ó más grupos metileno, pueden presentar una asociación a mayor escala, llamada micela.

En presencia de tal asociación del soluto, se espera que las soluciones micelares tengan propiedades particulares.

### **2.2.1 Aplicación de tensoactivos**

Pueden ser utilizados para el desarrollo de nuevos materiales y procesos de interés químico, biológico, y en la ingeniería de materiales. Los tensoactivos tienen una gran variedad de usos en la industria química, farmacéutica e industrias alimentarias, en esta última los tensoactivos tienen una gran aplicación debido a la capacidad de auto-ensamblarse y modificar las propiedades interfaciales y de superficie.

Debido a la propiedad de autoensamblarse y modificar las propiedades interfaciales los tensoactivos han tenido mucho auge en esta época, con ello la industria utiliza diversos tensoactivos con diferentes características, ya que la forma y tamaño de la micelas depende mucho del tipo de tensoactivo que se está utilizando.

### **2.3. Micelas**

Hartley propuso una forma esférica y sugirió que las micelas son esencialmente gotitas líquidas de dimensiones coloidales con los grupos cargados situados en la superficie; la mayoría de la evidencia disponible favorece este modelo. Además, McBain consideraba la posibilidad de una micela cilíndrica (Hartley, 1936; McBain, 1950, citado por Shaw, 1970).

En la evidencia experimental que favorece la existencia de micelas esféricas se observa lo siguiente:

1. Las concentraciones críticas de la micela dependen casi enteramente de la naturaleza de la parte liofóbica del tensoactivo. Si la estructura de la micela implicara una cierta clase de arreglo cristalino entonces se esperaría que la naturaleza del grupo principal liofílico también fuera importante.

2. Las micelas tienen tamaño fijo definido, que depende casi enteramente de la naturaleza de la parte liofóbica de las moléculas del tensoactivo. Uno esperaría que el radio de las micelas esféricas fuera levemente menor que la longitud de las unidades constitutivas.

3. Las soluciones del tensoactivo sobre la concentración micelar crítica pueden solubilizar el material orgánico incorporando éste al interior de las micelas, dando origen a las microemulsiones.

### **2.3.1. Estructura de las micelas.**

La estructura de las micelas se basa en el tensoactivo. Éste junto con la fase dispersa y la fase dispersante forman agregados esféricos que contienen de 50 a 100 unidades anfílicas. La orientación de estas micelas depende de la fase dispersante y de otros parámetros, si el solvente es polar (agua) se tienen micelas normales, mientras que si la fase dispersante es no polar (aceite) en el sistema se tendrían micelas inversas. El tipo de tensoactivo es el que tiene mayor influencia en la forma de la micela y el tamaño, así como también la concentración del tensoactivo.

### 2.3.2. Micelas inversas.

Las micelas inversas se obtienen cuando el sistema esta constituido por un solvente no polar (aceite) y tensoactivo. Esto es debido a que el tensoactivo es una molécula anfifílica, es decir tiene 2 polaridades, la cabeza del tensoactivo es un ión que tiene afinidad a la parte polar del sistema, esto provoca que se oriente hacia el centro de la micela, mientras que las colas no polares son las que tienen contacto con el solvente no polar. Este ión puede tener 1 o 2 cargas (número de valencia), esto es dependiendo del ión que se este utilizando en el tensoactivo. En la figura 2.1, se presenta un esquema de las micelas inversas.

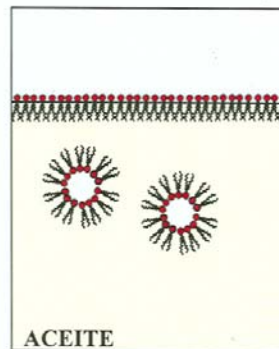


Figura 2.1. Estructura de micelas inversas

### 2.3.3. Concentración micelar crítica

Concentración micelar crítica es la concentración de tensoactivo a la cual se observan los primeros agregados micelares en el sistema.

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" de moléculas individuales L-H (moléculas anfifílicas), esto lleva a la formación de agregados micelares, en la figura 2.2 observamos que la concentración micelar



crítica es la línea que divide la zona II de la zona III. En la zona III la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula que se le agregue del tensoactivo se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas.

Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización" ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrofóbicas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación.

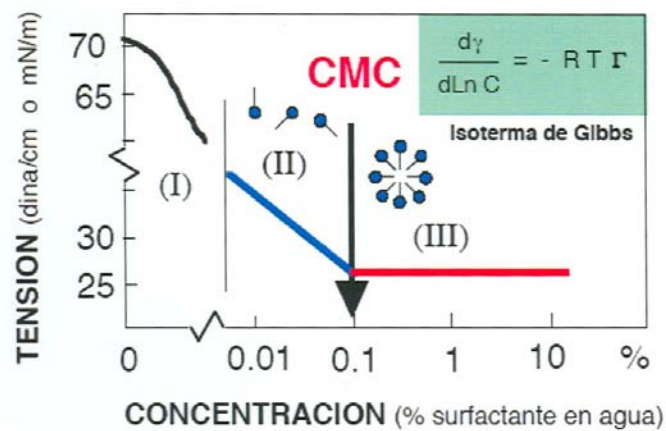
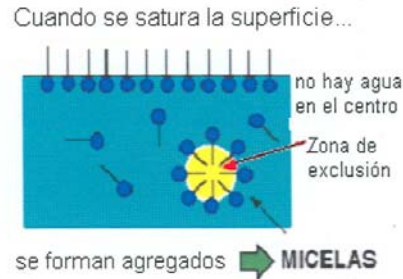


Fig. 2.2. La variación de tensión superficial vs la concentración del tensoactivo.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas. La dimensión y la geometría de estos conglomerados

dependen esencialmente de la estructura del tensoactivo y del ambiente físico-químico (Mukerjee, 1977; Mukerjee et al., 1977, citado por Salager, 1993).

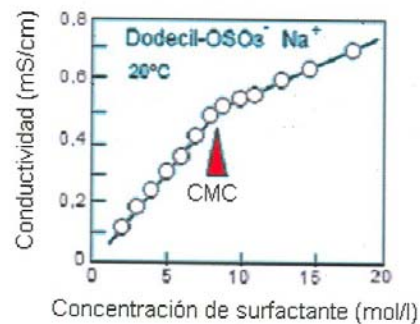
Se observa en el esquema de la Fig. 2.3 que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de tensoactivo.



**Fig 2.3. Micela: agregados de moléculas de tensoactivo**

La concentración micelar crítica (CMC) corresponde a la transición entre las zonas II y III de la fig 2.2; no es en realidad un valor exacto, sino un cierto intervalo de concentración, que puede ser relativamente amplio si el tensoactivo es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

La concentración micelar crítica, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades se presentan en esta zona (Fig 2.4). Los métodos empleados se basan en la variación de la tensión superficial y la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo tensoactivos iónicos).



**Fig. 2.4. Variación de la conductividad de una solución de tensoactivo en función de la concentración**

También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el descenso crioscópico (del punto de congelación). Por otra parte se verá a continuación que la solubilización micelar posee particularidades, las cuales pueden también permitir detectar fácilmente la CMC mediante métodos ópticos basados en el grado de turbidez y la transmitancia de luz visible.

Puesto que la transición de una zona a otra no es siempre muy clara, se obtiene en general la concentración micelar crítica al extrapolar las tendencias observadas encima y debajo de la zona de variación.

La palabra crítica del concepto de concentración micelar crítica sugiere que se trata de alguna forma de transición de fase, la cual puede asemejarse a una "microprecipitación". La literatura especializada contiene numerosos artículos sobre las micelas y sus posibles estructuras (Aniansson et al., 1976; Elworthy & Mysels, 1966, Murray & Hartley, 1935; Mysels et al. 1963; Shinoda & Hutchinson, 1962; Tondre et al., 1975. O'Connell y Brugman 1977, citado por Salager, 1993). En estas se publicaron análisis histórico-bibliográficos sobre el tema. En lo que concierne al presente trabajo, conviene destacar cuatro propiedades fundamentales:

1) Encima de la CMC, toda la molécula adicional de tensoactivo se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de tensoactivo en estado "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante; sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa (Aniansson & Wall, 1974; Aniansson et al., 1976, citado por, Salager, 1993).

2) La dimensión de las micelas (10-100 $\text{\AA}$ ) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de tensoactivo y del ambiente físico-químico (electrólito, alcohol, temperatura).

3) La tensión superficial e interfacial de un sistema que contiene un tensoactivo puro no varían cuando la concentración de este último es mayor que su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial, sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.

4) Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de tensoactivo (presión osmótica, descenso crioscópico, etc.) siguen las leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos, se pueden aún obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcentajes de tensoactivos, lo que indica que existen interacciones muy fuertes



#### 2.4. Microemulsiones

Cuando una solución micelar solubiliza aceite, las micelas se hinchan y pueden llegar a diámetros de varios centenares de Angstroms. Se obtiene entonces microgotas de aceite recubiertas por una monocapa de tensoactivo, es decir, una microdispersión líquido-líquido, llamada comunmente dispersión transparente por ciertos autores, o con otras denominaciones (Hoar & Schulman, 1943, citado por Salager, 1993). Ahora, la mayoría de los autores (Shah et al., 1977; Shinoda & Friberg, 1975; Friberg, 1971, citado por, Salager, 1993) usan el termino microemulsión para llamar a tales sistemas.

Sin embargo, otros autores argumentan que las microemulsiones son fundamentalmente diferentes de las soluciones micelares (Prince, 1975, 1977; Shah, 1974, citado por, Salager, 1993). Este segundo grupo, prefiere definir las microemulsiones como dispersiones de microgotas de diámetro entre 0.01 y 0.02 micrometros, estabilizadas por una capa de tensoactivo.

Esta controversia tiene esencialmente un carácter semántico, pero el propósito de la argumentación es más que todo evitar que se confunda el concepto tanto de micela como de microemulsión.

Para obtener una microemulsión se requiere una concentración de tensoactivo considerablemente superior a la CMC. Finalmente, se sabe ahora que la obtención de una microemulsión exige un cierto balance hidrofílico-lipofílico de la molécula anfifílica e incluso condiciones que reducen las interacciones entre las moléculas vecinas de tensoactivo (Shinoda & Friberg, 1975, citado por, Salager, 1993).

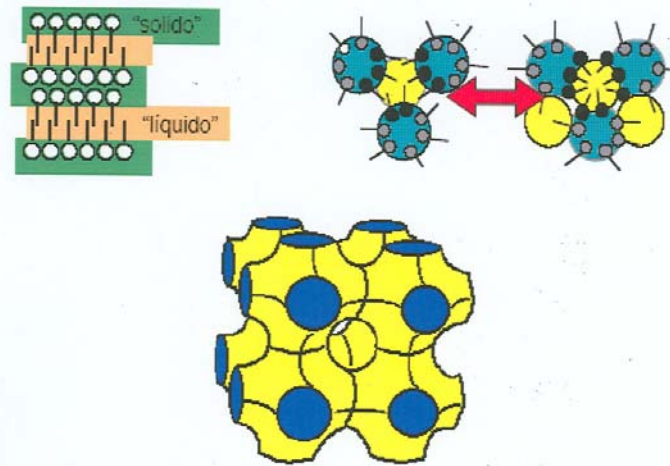
Los argumentos a favor de la estructura de microdispersión, pueden inducir un error. A pesar de llevar incluida la palabra emulsión, una microemulsión tiene características muy diferentes a una macroemulsión. Primero, es un sistema



estable desde el punto de vista termodinámico, lo que implica que se forma espontáneamente, con un descenso de energía libre. Tal proceso implicaría una tensión interfacial negativa para una emulsión. Segundo, se comporta como una fase única; es transparente y presenta interfase definida al estar en equilibrio con agua y aceite.

Los procesos de dilución de una microemulsión son mucho más complejos que en el caso de una macroemulsión (Biais et al., 1981; Graciaa et al., 1976; Gerbacia, 1974; Rosano & Peiser, 1969, citado por, Salager, 1993). Tercero, puede pasar del tipo microgota de agua al tipo microgota de aceite de manera continúa, sin la transición macroscópica de la inversión de una macroemulsión.

Conviene mejor visualizar las microemulsiones como sistemas complejos de gran área interfacial entre microestructuras de agua y aceite, tales como el esquema bicontinuo (Fig 2.5) propuesto por Scriven en los años 1976 y 1977. Es justamente la gran área interfacial que hace que el tensoactivo pueda disponer de un medio adecuado para satisfacer su afinidad dual, y por tanto producir un sistema con energía libre inferior a aquella de las fases separadas.



**Fig 2.5. Modelos de estructuras para microemulsiones: sistema lamelar, mezcla de micelas y micelas inversas, sistema bicontinuo.**

#### 2.4.1. Importancia del contenido de agua en la estructura de las microemulsiones.

En soluciones acuosas de tensoactivos se observa una sucesión de fases. Primero se observan micelas globulares alargadas, seguida por una fase de membranas fluidas, una fase laminar y la fase esponja  $L_3$ . Esta descripción se consideró correcta debido a una continua disminución en la curvatura de la película del tensoactivo, lo que se observó variando la temperatura, así como el parámetro de control (Apell, 1994). En este caso, para nuestro sistema de estudio, el parámetro de control es el contenido de agua que tiene el sistema. Entonces, la secuencia de fases descrita arriba, se da debido al incremento del parámetro de control, por lo que éste no es un sistema acuoso, sino un sistema de agua en aceite.

## 2.5. Influencia de la estructura de la microemulsión en las propiedades de transporte

Se realizó un estudio en el que se observó la sucesión de fases para sistemas acuosos con tensoactivo. En este estudio se observó que al aumentar el parámetro de control éste favorecía el alargamiento de las micelas. Lo interesante aquí, es que se observó una evolución en la viscosidad de la fase micelar al aumentar el parámetro de control. Cuando el sistema es diluido, se tienen micelas pequeñas con viscosidad baja, mientras aumenta el parámetro de control se forman micelas alargadas que pronto forman una red correspondiendo a un aumento de viscosidad en el sistema. Ellos apoyaron la propuesta de que existe una estructura que presenta ramificaciones como silla de montar, la cual es resultado de la interconexión de cilindros. Los cilindros interconectados se encontraron en una región muy estrecha, esta se considera que está entre la estructura cilíndrica y bicapa. Aquí se observa como una propiedad de transporte, en este caso la viscosidad varía con la estructura que va tomando el sistema.

En el trabajo que realizó Appell (1994) lo explican de la siguiente manera:

Al ir aumentando el parámetro de control, las micelas esféricas sufren una elongación y pueden fundirse para dar lugar a cilindros. Estos cilindros están cerrados de forma hemisférica en ambos extremos, entonces el sistema tiene una ganancia de energía ( $\Delta E_b$ ), la cuál es transferida de las moléculas de surfactante a los dos extremos que se fusionaron. En un sistema dado, se espera que  $\Delta E_b$  aumente con la disminución de la curvatura de la película anfifílica.

La formación de la estructura parecida a una silla de montar, se lleva a cabo cuando estos cilindros se interconectan, de tal forma que la curvatura de la película anfifílica es menor aún que para las micelas cilíndricas, y se tiene ahora una disminución de energía correspondiente a la energía de conexión ( $\Delta E_c$ ). Entonces, al disminuir la curvatura de la película anfifílica aumenta  $\Delta E_b$  y

disminuye  $\Delta E_c$ , lo que permite pensar que las conexiones son sobre los extremos hemisféricos de los cilindros, dando lugar a la fase de cilindros interconectados para posteriormente formar las bicapas.

## 2.6. Diagramas de fases ternarios

Estos diagramas son representaciones gráficas de las fases que están presentes en un sistema a varias temperaturas, presiones y composiciones. Son sistemas que tienen 3 componentes y éstos pueden tener hasta 4 grados de libertad. Para representar las fases del sistema en 2 dimensiones del diagrama, se pueden utilizar 2 grados de libertad que son generalmente temperatura y presión. Cada pico del diagrama representa a un componente puro (Evans, 1999).

En estos sistemas, es posible conocer si 2 o 3 componentes de una mezcla son mutuamente miscibles, si una situación particular puede existir en un intervalo de condiciones y si el sistema tiene que ser ajustado a una presión, temperatura y composición definidas antes de que se pueda establecer un equilibrio.