

CUADERNO FIRP S747-B

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para

Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte

Parte B

Propiedades de las Emulsiones y su Medición

Jean-Louis SALAGER

**LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS**

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 2 (1999)

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

PROLOGO

Los cuadernos FIRP N° 747A, B, C y D reunen en una forma que se quiere pedagógica, organizada y sinóptica un material de síntesis publicado en varios trabajos, que se pueden considerar como aproximaciones sucesivas, entre las cuales las más recientes son las siguientes:

SALAGER J.L., Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (type, drop size, viscosity and stability), Conferencia invitada, *10th International Symposium Surfactants in Solution*, Caracas, Venezuela, junio 1994. Publicado en *Surfactants in Solution*, A. Chattopadhyay & K. Mittal, Eds., Surfactant science series **64**, Chapter 16, pp. 261-295, Dekker. New York (1996).

SALAGER J.L., Emulsion Properties, Formulation, and Making, Continuous Education Seminar for Procter & Gamble, Cincinnati USA, October 1995.

SALAGER J.L., Quantifying the Concept of Physico-Chemical Formulation in Surfactant-Oil-Water Systems, Conferencia invitada *9th European Colloid Interface Society Conf. (IXth ECIS)*, Barcelona, España, sep.17-19, 1995. Publicado en forma breve en *Prog. Colloid & Polymer Science*, **100**, 137-142 (1996)

SALAGER J.L., Concepto de formulación fisico-química en sistemas surfactante-agua-aceite al equilibrio: Teoría y determinación experimental, Conferencia plenaria invitada, *IV Simposio Latinoamericano sobre Propiedades de Fluidos y Equilibrio de fases para el diseño de procesos químicos EQUIFASES 95*, Caracas, Venezuela, dic. 1995. Memoria pp CP2.1-9

SALAGER J.L., PEREZ-SANCHEZ M., RAMIREZ-GOUVEIA M., ANDEREZ J.M., BRICEÑO-RIVAS M.I., Stirring-formulation coupling in emulsification, IXth European Congress on Mixing, Paris, Francia 23-26/03/1997, publicado en *Récents Progrès en Génie des Procédés*, vol. **11**, N° 52: Multiphase Systems, pp 123-130 (1997)

SALAGER J.L., PEREZ M., RAMIREZ M., BRICEÑO M. I., GARCIA Y., Combining formulation, composition and stirring to attain a required emulsion drop size. State of the Art, 2nd World Congress on Emulsion, Bordeaux, France, 23-26 de septiembre de 1997. Proceedings vol. **2**, paper 1-2-093-01/05.

SALAGER J. L., Emulsion properties and related know-how to attain them, Capítulo 3 de *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., M. Dekker, Nueva York (2000)

El propósito de este texto es juntar el conocimiento y el saber-hacer disponible para formular y preparar emulsiones que tengan las propiedades deseables para la aplicación propuesta.

Antes de todo cabe recordar brevemente como se puede expresar el concepto de formulación fisico-química que permite dar cuenta del papel del surfactante (Parte A).

Luego se definen las propiedades de las emulsiones y se examina de que dependen, y como se miden o se estiman (Parte B).

En la tercera parte (C) se lleva a cabo a una revisión acerca de la influencia de la formulación, de la composición y de la agitación (o lo que sea el proceso de emulsión) sobre las propiedades de las emulsiones, a saber su tipo (O/W ó W/O), su tamaño de gota (eventualmente la distribución estadística de tamaños), su viscosidad, y su estabilidad. Al final se llega a lo que se puede considerar hoy en día como la fenomenología general de los sistemas emulsionados. Luego se examina el efecto de las otras variables sobre la variación cualitativa de los fenómenos observados, en particular los que tienen que ver con la inversión, el tamaño de gota, la viscosidad y la estabilidad.

Finalmente, en la parte D se presenta una introducción sobre los sistemas fuera de equilibrio, empezando por los fenómenos de inversión dinámica y su significado práctico. En particular se hace un recuento de lo que se sabe sobre los dos tipos de inversión (transicional y catastrófica) y como están afectadas por las otras características del sistema.

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

Cuaderno FIRP N° 747

Cuaderno FIRP # 747 - Parte A

1. DEFINICIONES
2. INTRODUCTION
3. FORMULACION EN SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE AL EQUILIBRIO. TEORIA Y DETERMINACION EXPERIMENTAL
 - 3.1. ¿QUE ES LA FORMULACION FISICO-QUIMICA?
 - 3.2. HLB, R y OTROS PARAMETROS DE FORMULACION
 - 3.3. CORRELACIONES EMPIRICAS
 - 3.4. FORMULACION GENERALIZADA SAD
 - 3.5. COEFICIENTE DE REPARTO ENTRE FASES EN EXCESO

Cuaderno FIRP # 747 - Parte B:

4. PROPIEDADES de las EMULSIONES

Cuaderno FIRP 747 # - Parte C:

5. RELACION entre la FORMULACION y las PROPIEDADES de las EMULSIONES
6. RELACION entre la FORMULACION, la COMPOSICION y las PROPIEDADES

Cuaderno FIRP # 747 - Parte D:

7. FENOMENOS DINAMICOS Y DE MEMORIA
 - 7.1. DEFINICIONES
 - 7.2. MODIFICANDO UNA EMULSION SIN INVERTIRLA
 - 7.3. LOS DOS TIPOS DE INVERSION DINAMICA - MEMORIA

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

Cuaderno FIRP # 747 - Parte B

4. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES Y SU MEDICION

Antes de examinar la influencia de la formulación, de la composición, de la agitación, y de la combinación de estas sobre las propiedades de las emulsiones conviene analizar cuales son estas propiedades, de que dependen y como se miden.

4.1. ¿QUE ES UNA EMULSION?


4.1.1. DEFINICIONES

Se llama **dispersión** a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra en forma fragmentada (fase dispersada) dentro de otra (fase continua). Existen varios tipos de sistemas dispersados y cada uno tiene una denominación particular.

Consideramos aquí las dispersiones cuya fase continúa es un líquido. Una dispersión de gas en un líquido es una **espuma**, mientras que una dispersión de un líquido en otro inmiscible con él es una **emulsión**. Finalmente una dispersión de un sólido en un líquido se llama una **suspensión**.

Cuando se habla de dispersión es importante destacar el tamaño de los fragmentos de la fase dispersada. En efecto, el comportamiento de la dispersión y su efecto depende en buena parte del tamaño de los fragmentos. Se entiende por fragmento una cierta cantidad de materia gaseosa, líquida o sólida, que se llama burbuja, gota o partícula si son de tamaño macroscópico.

Si los fragmentos son de tamaño inferior al micrómetro pero netamente superior al tamaño de una molécula, las dispersiones se llaman **coloides**. Las soluciones coloidales son aquellas que contienen fragmentos de materia dispersada que son, de un lado demasiado grande para que se trate de una solución convencional, y de otro lado demasiado pequeños para que se separen por sedimentación en el campo de la gravedad.

 *En el campo de los coloides se encuentran las macromoléculas (coloides liofílicos), las suspensiones sólidas (soles) y los agregados de surfactante (**micelas**). Cuando una micela solubiliza aceite en su interior, tiende a hincharse; en cuanto la solubilización alcance una fracción notable del sistema, se produce una estructura llamada **microemulsión**. Una microemulsión es una solución micelar "hinchada", y es por lo tanto no es una emulsión sino un sistema monofásico.*

Según la definición anterior de coloides, el límite superior de tamaño depende esencialmente de la estabilidad del sistema frente a la sedimentación gravitacional. Si no hay separación por sedimentación se habla de una solución o suspensión coloidal o una microemulsión. Al contrario, los sistemas que se separan por sedimentación (cualquiera sea el tiempo requerido) no son estables y se llamarán espumas, (macro) emulsiones o suspensiones.

4.1.2. COMPOSICION de una EMULSION

En forma general se usará el término emulsión para referirse a una macroemulsión. Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersada en la otra, y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante.

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

En ausencia de surfactante, la dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente (ejemplo aceite y vinagre). En presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aun cuando se tocan (ejemplo de la mayonesa).

Las cantidades relativas de fase dispersa y de fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna.

En tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí, lo que permite modelizar ciertos comportamientos.

Al otro extremo están las emulsiones de alto contenido de fase interna, en las cuales las gotas de la fase interna ocupan más del 60-70% del volumen. En tales emulsiones las interacciones entre gotas dominan los efectos. Más allá de 75%, las gotas están literalmente al contacto y la emulsión se torna muy viscosa.

La concentración del agente emulsionante es variable, pero en la práctica existen dos límites. Debajo de una concentración mínima del orden de algunos miles de ppm (0,1% por ejemplo), no hay bastante emulsionante para estabilizar la emulsión. Más allá de algunos porcientos (5% por ejemplo), no se gana nada aumentando la concentración del surfactante.

En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de emulsionante en el rango 0,2 - 3%. Por razones de eficiencia y de costo se usa en general un emulsionante compuesto de una mezcla de varios surfactantes.

4.1.3. TIPO de EMULSION

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Se usarán las abreviaturas W (water) y O (oil) para dichas fases, ya que en castellano las palabras agua y aceite empiezan por la misma letra

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W), se le llamará emulsión O/W, la emulsión normal para todas la aplicaciones con excepción de la producción del petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.

Si la fase dispersada es el agua, se llama una emulsión W/O, emulsión normal para los petroleros, inversas para los demás (véase figura 1).

Pueden existir casos más complejos. Por ejemplo, si las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple de tipo W/O/W (Véase figura 1). Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse a propósito.

Las emulsiones múltiples no pueden definirse con la concentración de ambas fases Hay que especificar el contenido de fases interna en los dos tipos de gotas.

El tipo de emulsión puede detectarse de varias formas, en particular por una medida de conductividad electrolítica (ver más adelante)

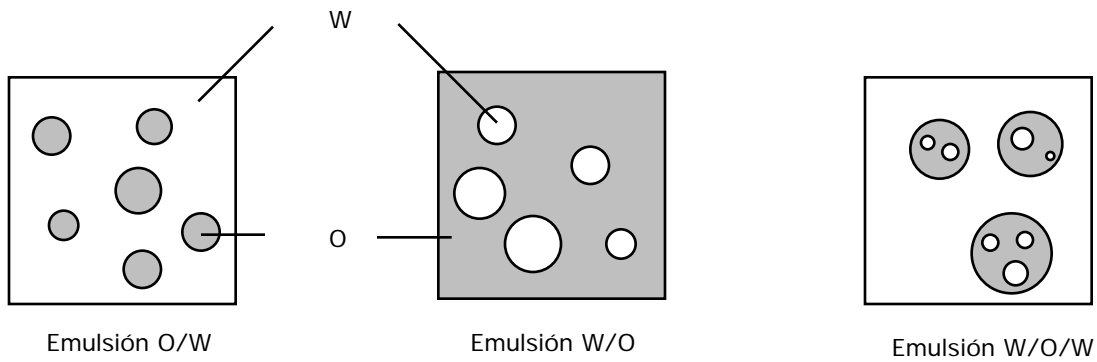


Fig. 1: Diferentes tipos de emulsión

4.2. CONDUCTIVIDAD de una EMULSION

4.2.1. CONDUCTANCIA y CONDUCTIVIDAD

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos situados en una solución electrolítica, los iones están atraídos por los electrodos (de carga opuesta) y se genera una corriente eléctrica, cuya intensidad depende de dos factores:

- La geometría de la celda y electrodos.
- La resistencia eléctrica del medio.

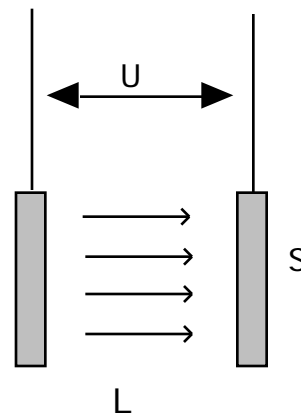


Figura 3: Celda de conductividad

Para una celda con electrodos planos y rectangulares de superficie S , alejadas de una distancia L ; la resistencia eléctrica R esta dada por:

$$R = \frac{L}{S} \quad (1)$$

donde ρ es la resistividad del medio y R la resistencia eléctrica del paralelepípedo de fluido. Unidades: R en ohmio (Ω), ρ en ohmio/cm (Ω/cm).

El inverso de la resistencia se llama la **conductancia** () y el inverso de la resistividad se llama conductancia específica o **conductividad** (). La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista unidad. Se expresa en unidad (cm^{-1} o Siemens por cm: S/cm). El término S/L se llama constante de la celda.

Ley de Ohmio (2) $U = R I$ $I = \frac{U}{R}$ (2)

$$U = \frac{L}{S} I \quad I = \frac{S}{L} U$$

Una solución salina al 1% de Cloruro de Sodio posee una conductividad del orden 0,01 S/cm ó 10 mS/cm, mientras que la conductividad de las sustancias aceitosas u orgánicas son del orden de algunos $\mu\text{S/cm}$, bien sean mil veces más pequeñas.

4.2.2. CONDUCTIVIDAD de una EMULSION

Por lo anterior las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto. Por otra parte, la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos.

Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad. Esta característica permite deducir inmediatamente el tipo de una emulsión de un dato de conductividad aun bastante aproximado.

La conductividad de una emulsión de O/W ha sido calculada por Brugeman como:

$$= w (1 -)^{3/2} = w f^{3/2} \quad (3)$$

donde w indica la fracción volumétrica de fase interna, f la fracción de fase externa, y w es la conductividad de la fase acuosa.

Para emulsiones W/O en las cuales la conductividad de la fase aceite es mucho menor que la del agua, se ha propuesto la expresión siguiente:

$$= \frac{(1 +) (2 +)}{(1 -) (2 -)} \quad (4)$$

En la práctica se ha encontrado que en un medio emulsionado agitado constantemente, la conductividad de una emulsión O/W varía esencialmente en forma proporcional al contenido de agua (figura 4 a)

$$= w (1 -) = w f \quad (5)$$

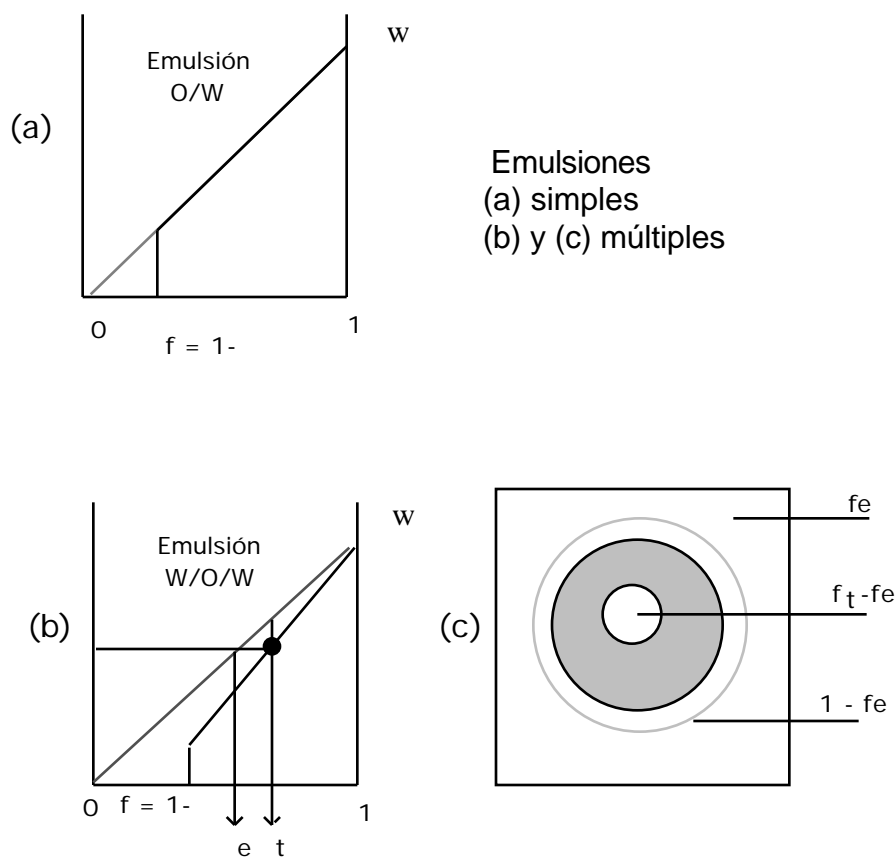


Figura 4. Conductividad de una emulsión en función del contenido de fase acuosa f .

Este resultado permite detectar fácilmente una emulsión múltiple de tipo W/O/W. En efecto, en tal emulsión una fracción f_e del agua sirve de fase externa y por lo tanto contribuye a la conducción, mientras que la fracción restante de agua ($f_t - f_e$), incluida en las gotas de aceite, no participa a la conducción (figura 4 c).

Por lo tanto se mide con una proporción de agua f_t la conductividad e que debería corresponder a la fracción f_e (figura 4 b).

$$e = w f_e \qquad t = w f_t \qquad (6)$$

La fracción de agua contenida en las gotas de aceite se deduce de:

$$f_t - f_e = f_t - \frac{e}{w} \qquad (7)$$

El tipo de emulsión obtenido al agitar un sistema surfactante agua-aceite depende de la formulación, de la composición y de las condiciones de agitación.

4.2.3. PERCOLACION

En ciertos sistemas W/O de alto contenido de fase interna se pueden formar cadenas de gotas de agua entre los electrodos, produciéndose un aumento considerable de conductividad a lo largo de estas cadenas.

Este fenómeno llamado percolación que se produce en ausencia de agitación puede contrarrestar el efecto Cottrel en los deshidratadores electrostáticos, y puede resultar en conducción en lodos base aceite.

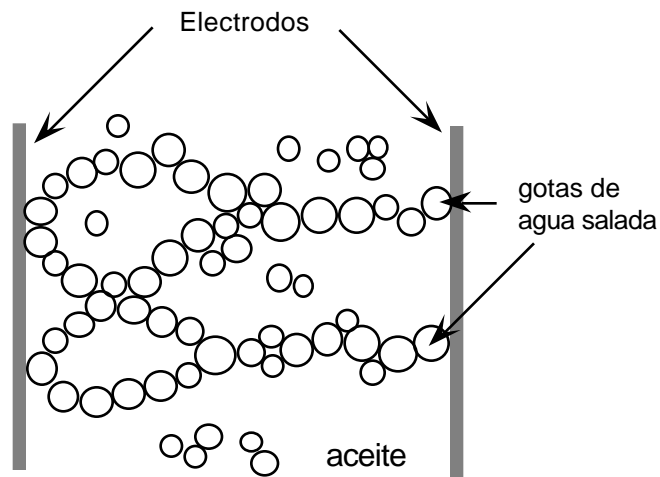


Fig. 5. Percolación en emulsiones W/O.

4.3. VISCOSIDAD de las EMULSIONES

4.3.1. DEFINICION de la VISCOSIDAD

La **viscosidad** es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse. Se define la viscosidad a partir de un caso simple en el cual un fluido se ubica entre dos láminas paralelas distantes de "y" (figura 6). Una de las láminas se mantiene fija, mientras que la otra se pone en movimiento (paralelamente a la primera) al aplicarse una fuerza \vec{F} . Siendo V la velocidad de la lámina y A el área correspondiente se obtiene la relación:

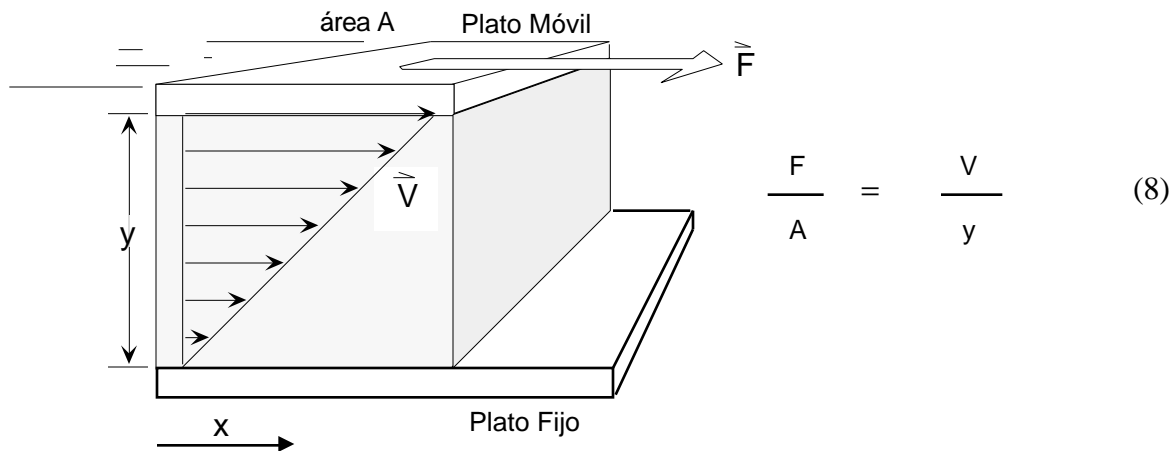


Fig. 6: Grafica definiendo el concepto de viscosidad

Lo que define el coeficiente de viscosidad η . A partir de este caso llevado al límite (diferencial) se deriva una fórmula más general.

$$\eta = - \frac{dv_x}{dy} \quad (9)$$


donde τ es el **esfuerzo** ejercido en la dirección x sobre una superficie a "y" constante por el fluido ubicado a menores valores de "y". Por otra parte v_x representa el componente en la dirección x de la velocidad. Su derivada respecto a "y" es el gradiente de velocidad llamado **velocidad de deformación o cizallamiento**.

$$v_x = \frac{dx}{dt} \quad \frac{dv_x}{dy} = \frac{d}{dt} \frac{dx}{dy} \quad (10)$$

El significado del tensor de esfuerzo τ es siempre difícil de comprender en su forma original. Se puede utilizar la ecuación (9) para deducir un significado más fácil de entender.

En la vecindad de $y = 0$, cerca de la superficie en movimiento, el fluido adquiere una cierta cantidad de movimiento. Al desplazarse este fluido, provoca el desplazamiento de otra capa más

alejada y así sucesivamente. En consecuencia, la cantidad de movimiento o momento en la dirección x se transmite en la dirección y .

 τ_{xy} es por lo tanto el flujo del componente "x" de la cantidad de movimiento en la dirección "y" (véase por ejemplo Cuaderno FIRP # 501).

La ecuación (9) es válida sólo en el caso de la geometría considerada. Se encontrarán las expresiones correspondientes para varios tipos de coordenadas en textos especializados tales como "Transport Phenomena", por Bird, Stewart y Lightfoot, J. Wiley y en el cuaderno FIRP # 520. Cuando el coeficiente μ es constante, se dice que el fluido es Newtoniano.

En unidades cgs, el esfuerzo es una fuerza por unidad de área (dina/cm^2) y por lo tanto la viscosidad tiene como unidad el $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ó POISE (en honor del científico francés Poiseuille). El agua tiene una viscosidad del orden de 0,01 poise ó 1 centipoise (cP) que es la unidad más utilizada en la práctica. Es equivalente a la unidad mPa.s en unidades SI.

Para ciertas aplicaciones se define la viscosidad cinemática ν como la relación entre la viscosidad y la densidad. En unidades cgs se expresa la viscosidad cinemática en cm^2/seg ó STOKES; el agua tiene una viscosidad cinemática del orden de 0,01 St ó 1 centistoke (cSt).

4.3.2. REOLOGIA

La reología (del griego rheo = derramarse) es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Para tales estudios se usan aparatos llamados reómetros, que para los fluidos permiten graficar la relación entre el esfuerzo y el cizallamiento.

Si existe una relación lineal entre el esfuerzo y el cizallamiento, se dice que el fluido es **newtoniano**; es el caso de la mayoría de los fluidos simples, pero no de las emulsiones o suspensiones, las cuales presentan a menudo un comportamiento llamado **pseudoplástico**. Tal comportamiento se caracteriza por una disminución de la viscosidad a medida que el cizallamiento aumenta. En tal caso se debe especificar las condiciones de cizallamiento cuando se indica un valor de viscosidad.

4.3.3. VISCOSIDAD de EMULSIONES

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico más o menos determinado, otros de tipo físico-químico cuyo efecto empieza solamente a entenderse. Sherman da la siguiente lista de factores, por orden de importancia con excepción del último.

- 1) Viscosidad de la fase externa (μ_o)
- 2) Proporción volumétrica de la fase interna (ϕ ó \emptyset)
- 3) Tamaño de las gotas de la fase interna
- 4) Viscosidad de la fase interna
- 5) Efectos electro-viscosos
- 6) Efecto del emulsionante, es decir de la formulación

4.3.3.1. VISCOSIDAD de la FASE EXTERNA

Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa, la cual contiene en general el agente emulsionante.

Tal relación es obvia a baja proporción de fase interna, cuando la presencia de las gotas de la fase interna produce sólo una interacción adicional.

$$= \eta_0 f(x) \quad (11)$$

donde $f(x)$ representa los demás efectos.

Sin embargo, a alto contenido de fase interna ($\phi > 70\%$) es probable que tal relación ya no sea válida y eso por dos razones. De una parte la estructura de la fase externa es extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal, y por otra parte el sistema es altamente no-newtoniano y por lo tanto se mide solo una viscosidad aparente promedio, que varía con el cizallamiento.

4.3.3.2. PROPORCION de la FASE INTERNA

La proporción de la fase interna es obviamente un factor de primera importancia en la viscosidad de los sistemas dispersados tanto emulsiones como suspensiones sólidas. En efecto, es perfectamente razonable desde el punto de vista intuitivo considerar que a mayor contenido de gotas, mayores interacciones entre gotas y por lo tanto mayor viscosidad.

Cuando una gota o una partícula se encuentra en un gradiente de velocidad, está sometida a un par de fuerzas que la hace girar. Este fenómeno resulta en una dispersión adicional de energía, que Einstein calculó, llegando a una expresión de viscosidad:

$$= \eta_0 (1 + 2.5 \phi) \quad (12)$$

Esta expresión es válida solo para $\phi < 0.02$ (2 %) es decir en el caso en que no existen interacciones de las gotas entre si, sino sólo interacciones entre gota y fase externa. Es por lo tanto una ley límite (figura 7) de poco interés en los problemas prácticos.

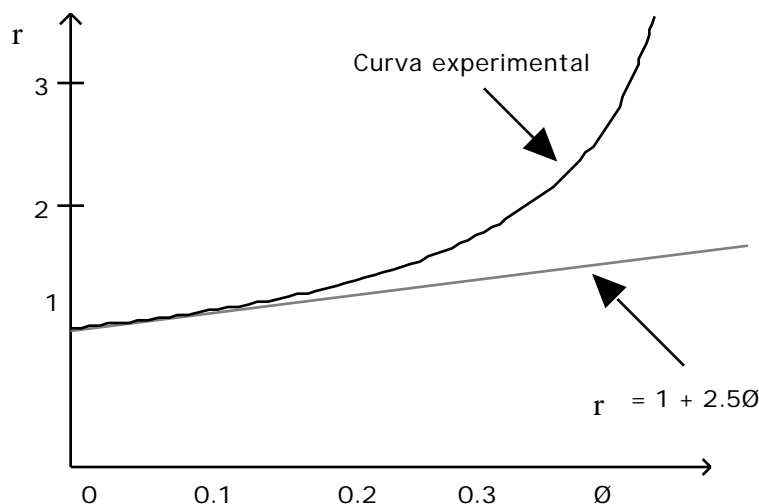


Fig. 7: Variación de la viscosidad relativa con el contenido de fase interna

Se definen varias viscosidades:

$$r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Viscosidad relativa.}$$

$$\text{esp} = r^{-1} \quad \text{Viscosidad específica.}$$

$$\text{int} = \text{esp}/\phi \quad \text{Viscosidad intrínseca.}$$

Cuando ϕ tiende a cero: $r \rightarrow 1$ y $\text{int} \rightarrow 2.5$

La experiencia muestra que la viscosidad de una emulsión aumenta con ϕ como un polinomio para valores de ϕ intermedios y luego como una exponencial para altos valores de ϕ (figura 8). Para dar cuenta de tales resultados se han propuesto varias relaciones empíricas:

$$r = 1 + A\phi + B\phi^2 + C\phi^3 \dots \quad (12)$$

$$r = \exp(k\phi) \quad \text{ó} \quad \exp(k\phi + A) \quad (14)$$

$$\log r = \frac{A\phi}{(1 - B\phi)} \quad (15)$$

En realidad la precisión de tales relaciones empíricas no puede determinarse porque al aumentar el contenido de fase interna, la emulsión se torna siempre pseudoplástica y por lo tanto la viscosidad varía con el cizallamiento.

Para fines prácticos se puede por lo tanto usar cualquier tipo de relación, incluidas aquellas que poseen una asíntota, es decir un valor de ϕ para el cual la viscosidad crece hasta el infinito:

$$r = \frac{(1 + A\phi + B\phi^2 \dots)}{(1 + m\phi)^n} \quad (17)$$

Esta asíntota tiene un cierto sentido físico; en efecto, la emulsión siempre se invierte más allá de un cierto contenido de fase interna (figura 8). Sin embargo, este punto de inversión depende de la distribución de tamaño de gotas y del método de formación de la emulsión. No es, por ejemplo, lo mismo fabricar una emulsión O/W con 80% de fase a partir de los dos fluidos en la relación dada, o a partir de una emulsión O/W existente que contiene ya un 70% de O.

Una expresión que parece más ajustada que la mayoría es la propuesta por Pal y Rhodes, la cual hace uso de un valor experimental obtenido en las mismas condiciones de formulación y agitación. Este parámetro experimental ϕ_{100} es el valor de la fracción de fase interna para el cual la viscosidad relativa es igual a 100.

$$r = \left[1 + \frac{\phi/\phi_{100}}{1.187 - \phi/\phi_{100}} \right]^{2.49} \quad (18)$$

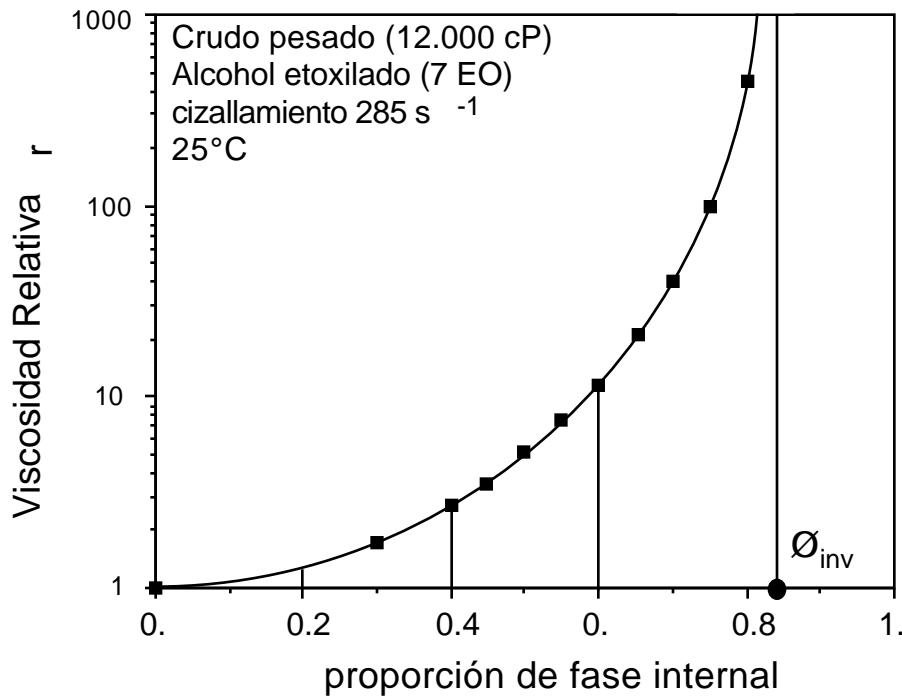


Fig.8: Efecto de la proporción de fase interna para varias emulsiones de crudo pesado en agua (Informe Técnico FIRP # 8302)

4.3.3.3. TAMAÑO de GOTAS

Ambos, tamaño de gotas y distribución de tamaño de gotas tienen una influencia sobre la viscosidad de las emulsiones. Sin embargo es prácticamente imposible estudiar estos factores independientemente, ya que para variar dicho tamaño o distribución se deben variar otros factores como la tensión interfacial o el tipo y la concentración de surfactante.

Sin embargo el estudio con partículas sólidas de latex de tamaño muy bien definido permite corroborar las tendencias observadas con las emulsiones.

>>> **Cuando menor el tamaño de gota, mayor la viscosidad.**

>>> **Cuando más amplia la distribución de tamaño de gota, menor la viscosidad.**

Existen numerosos resultados que tienden a mostrar una relación del tipo:

$$\log \eta = A + B / d_m \quad (19)$$

donde d_m es el tamaño promedio de gotas, y B vale aproximadamente -1

Sin embargo esta relación no se aplica al caso de gotas deformables, lo que ocurre en presencia de una baja tensión interfacial.

La polidispersidad se refiere, no solo a la amplitud de la distribución, sino también a su forma. Cuando se mezclan dos emulsiones de mismo contenido de fase interna pero de tamaños

muy diferentes, la distribución resultante presenta dos picos; se dice que es una emulsión bimodal. Si estos dos picos son suficientemente separados se puede obtener una reducción considerable de la viscosidad, la cual se debe a que las gotas pequeñas se ubican entre las grandes (veáse Informe Técnico FIRP 9210).

La figura 9 ilustra este fenómeno. Nótese que la emulsión de gotas más finas posee una viscosidad mayor que aquellas de gotas más grandes; sin embargo la diferencia no es muy grande porque la distribución de tamaño de gotas de una emulsión más fina es más polidispersa que la distribución de tamaño de gotas de la emulsión gruesa. Al mezclar las dos emulsiones (de mismo contenido de fase interna) en diferentes proporciones se puede obtener una emulsión que presenta un mínimo de viscosidad (menor que la viscosidad de cualquiera de las emulsiones de base). Este fenómeno se ha también estudiado en suspensiones sólidas

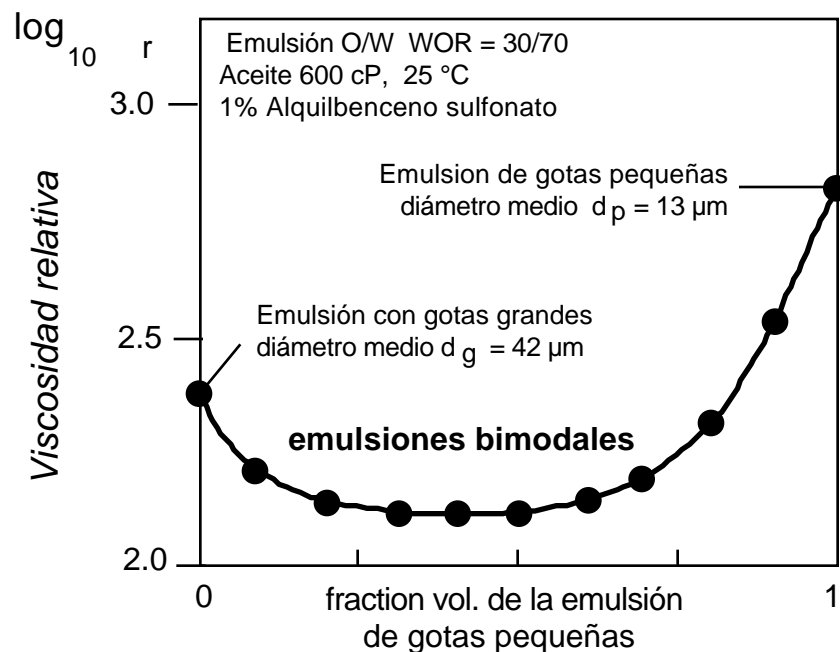


Figura 9 : Viscosidad aparente de una emulsión obtenida al mezclar las dos emulsiones bases de diámetros medios diferentes (d_p y d_g) - Informe Técnico FIRP #9210

4.3.3.4. VISCOSIDAD de la FASE INTERNA

La viscosidad de la fase interna juega un papel solo si existe un movimiento de convección dentro de las gotas. Este movimiento es por lo general despreciable, en particular si la viscosidad de la fase interna es mucho mayor que la viscosidad de la fase externa, como en muchos casos prácticos. Para emulsiones de aceites muy viscosos en agua, se halló que la viscosidad de la fase interna no tiene prácticamente ninguna influencia. Sin embargo debe puntualizarse que a menor viscosidad de la fase interna en general menor el diámetro de las gotas (para una agitación dada); por lo tanto puede producirse un efecto de aumento aparente de la viscosidad de la emulsión cuando disminuye la viscosidad de la fase interna, no por la baja viscosidad de la fase interna, sino por el menor tamaño de la gota de la emulsión.

4.3.3.5. EFECTOS ELECTROVISCOSOS

Este efecto ha sido estudiado más que todo sobre sistemas de coloides liofóbicos. Al presentarse una doble capa eléctrica en el exterior de las gotas, el movimiento de la fase externa situada entre dos gotas puede estar retrasado por fenómenos electroviscosos.

Específicamente el drenaje de una película de fase externa entre dos gotas vecinas arrastra cargas eléctricas de la doble capa y produce un efecto llamado potencial de flujo, cuyo resultado es un flujo inverso (electro-ósmosis).

Se puede tener en cuenta este efecto de manera indirecta, suponiendo que el fluido de la doble capa está ligado con la gota, es decir suponiendo un aumento aparente del volumen de fase interna con el volumen de fase externa que solvata la capa de surfactante.

Estos efectos aumentan la viscosidad de la emulsión, de una forma a veces notable, comparable a un 50% de aumento de \emptyset .

4.3.3.6. EFECTO de la FORMULACION

La literatura clásica no indica claramente cual es el efecto de la formulación, sino que al aumentar la concentración de emulsionante, disminuye el tamaño de gota con el resultante aumento de viscosidad.

Sin embargo estudios recientes realizados en el laboratorio FIRP (véase parte C) han mostrado que la viscosidad puede estar considerablemente afectada por la formulación.

En realidad parece que la viscosidad de la emulsión es extremadamente baja para los sistemas de tensión interfacial ultra-baja; el tamaño de gota de tales sistemas debe ser muy pequeño, pero la velocidad de coalescencia es también muy rápida.

Se conjetura que con una muy baja tensión interfacial, las gotas pueden alargarse paralelamente a las líneas de flujo y así reducir considerablemente sus interacciones. Es lo que se observa en la movilización de aceite en un medio poroso por el proceso de drenaje micelar.

4.3.3.7 EMULSIONES POCO VISCOSAS - ASPECTOS PRACTICOS

El transporte y almacenamiento de crudos, residuos o asfaltos, requiere la formación de emulsiones estables y poco viscosas. Por otra parte se requiere en general un contenido de agua relativamente bajo.

Otras aplicaciones alimenticias, farmacéuticas, en tintas y pinturas pueden requerir una viscosidad relativamente baja. A continuación se examinarán los elementos del problema y las posibles soluciones prácticas para obtener una emulsión de alto contenido de fase interna pero poco viscosa.

>>> Debido a la proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y de la fase externa, la emulsión tiene que ser del tipo O/W.

>>> Para ser estable, la emulsión tiene que poseer un tamaño de gota relativamente pequeño, pero no demasiado pequeño, ya que esto aumenta la viscosidad.

>>> Ya que las emulsiones polidispersas son menos viscosas que las emulsiones monodispersas, una polidispersidad es deseable. La polidispersidad se obtiene mediante una agitación desigual de diferentes porciones del volumen total, sea desplazando el agitador, sea cambiando el tiempo de emulsión. También se puede lograr una reducción notable de viscosidad al mezclar dos emulsiones con tamaños de gotas muy diferentes, tal que la emulsión mezcla tenga una distribución bimodal.

Se debe recordar además que al envejecer las emulsiones, la distribución de tamaño tiende a ampliarse y el tamaño promedio a aumentar. Esto se debe a que las pequeñas gotas se vacían en las más grandes. Puede ser por lo tanto conveniente dejar envejecer las emulsiones para reducir su viscosidad. Sin embargo, el envejecimiento puede producir floculación (en grapas) o películas interfaciales rígidas que pueden resultar en aumentos indeseables de viscosidad y de estabilidad, al menos que se controle la adsorción interfacial con surfactantes adecuados.

>>> Los sistemas de baja tensión interfacial (formulación óptima) permiten producir emulsiones poco viscosas con pequeño tamaño de gota, pero muy inestables. Tal formulación es adecuada para emulsionar, ya que la energía requerida es muy pequeña; sin embargo tiene que ser cambiada inmediatamente después de la emulsión, mediante la adición de un surfactante hidrofílico para aumentar la estabilidad. Tal tipo de proceso permite obtener con poco gasto energético emulsiones O/W estables, relativamente polidispersas y poco viscosas.

4.4. ESTABILIDAD de EMULSIONES

4.4.1. MEDICION de ESTABILIDAD

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en dos fases. Es relativamente fácil decir que una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un valor de su estabilidad.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo. Desde el punto de vista experimental tal medición implica bien sea que se tome una muestra, bien sea que se diluya el sistema completo con un gran exceso de fase externa. El resultado del primer método depende considerablemente de la posición del muestreo y el segundo puede emplearse una sola vez, porque altera el estado del sistema.

Por lo tanto la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se le da una interpretación adecuada.

La figura 10 indica la fracción de volumen coalescido en función del tiempo. Esta curva posee una forma sigmoide, la cual es característica de un proceso con varias etapas. Durante un cierto período inicial no se separa ningún tipo de volumen; este período de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas "no se tocan". En realidad las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retardo.

Cuando las películas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200Å, son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura.

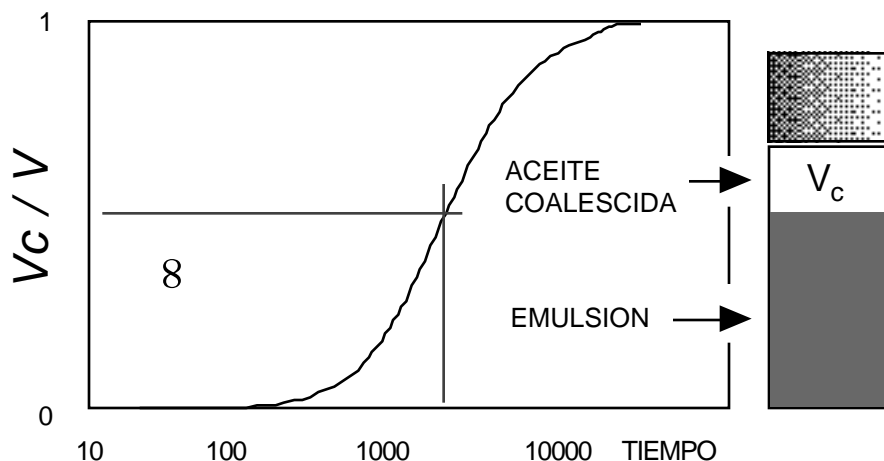


Fig. 10: Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo

Con el fin de cuantificar la estabilidad con valor numérico, se ha propuesto usar el tiempo requerido para que coalesca la mitad (u otra fracción) del volumen de fase interna, por ejemplo el tiempo en el cual $V_c/V = 1/2$.

4.4.2. MECANISMOS INVOLUCRADOS

No es fácil estudiar el mecanismo de ruptura de una emulsión porque involucra muchas gotas a la vez. Por tanto los mecanismos elementales se estudian en general sobre un sistema más simple, por ejemplo aquél que presenta una sola gota de fase dispersada que se acerca a una interfase plana.

La figura 11 ilustra el caso de una emulsión O/W, al enfocar la situación de una gota de aceite (negra) que se acerca a la interfase entre la fase continua de la emulsión (blanca), y la fase negra ya coalescida.

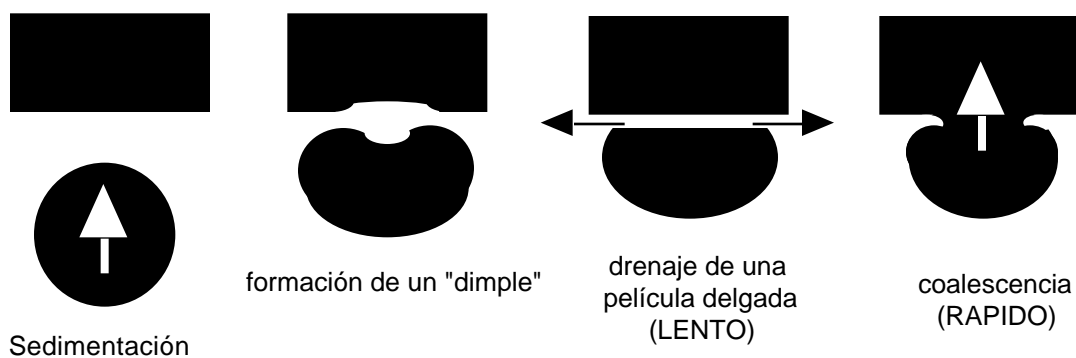


Fig. 11. Etapas de la coalescencia de una gota contra un plano

4.4.2.1 SEDIMENTACION

Primero la gota se desplaza en el campo de gravedad por el empuje de Arquímedes, según el proceso llamado sedimentación.

La sedimentación gravitacional sigue la Ley de Stokes, que permite calcular la velocidad de caída o subida, v :

$$v = \frac{2 R^2 g}{9}$$

donde R es el radio de la gota, supuesta esférica y rígida, g la aceleración de la gravedad, $\Delta \rho$ la diferencia de densidad y η la viscosidad de la fase externa (continua).

En realidad la Ley de Stokes debería modificarse porque en el caso de una emulsión, varias gotas caen a la vez y existen interacciones entre ellas.

Lo importante aquí no es el valor numérico sino el hecho de que la Ley de Stokes indica cuáles son los factores importantes. Así se nota que la velocidad de sedimentación es proporcional al cuadrado del radio y a la diferencia de densidad, y es inversamente proporcional a la viscosidad de la fase externa.

Como la sedimentación es la primera etapa en la ruptura de una emulsión, retardar la sedimentación equivale a aumentar la estabilidad, aunque no en forma necesariamente proporcional, porque la estabilidad puede depender en mayor grado de las otras etapas.



Se aumentará el tiempo de sedimentación (y eventualmente la estabilidad)

- 1) Al reducir el tamaño de las gotas
- 2) Al reducir la diferencia de densidad entre los fluidos
- 3) Al aumentar la viscosidad de la fase externa

Si en la práctica se logra llevar la velocidad de sedimentación calculada por la fórmula de Stokes a menos de 5 mm/día, se llegan en las condiciones en las cuales el movimiento browniano domina la sedimentación.

Nótese que eso no significa que la emulsión esté estable, ya que la segunda etapa es determinante. Sin embargo eso significa que las fuerzas de sedimentación no serán responsables de la ruptura de la emulsión.

4.4.2.2. FLOCULACION - DRENAJE

Cuando la gota se acerca de la interfase a una distancia netamente inferior a su diámetro (que el acercamiento se deba a la sedimentación o al movimiento browniano), entonces empiezan a actuar numerosos fenómenos producidos por la vecindad de las dos interfases (véase Cuaderno FIRP # 120).

— Las fuerzas de Van de Waals se suman a la gravedad para promover la atracción entre las gotas.

— Por otra parte la presencia de surfactante adsorbido en la interfase resulta en fuerzas repulsivas de índole electrostático o estérico.

Según la teoría DLVO generalizada pueden existir varios tipos de situaciones:

- (1) El potencial global es atractivo y por tanto el acercamiento procede, retardado solamente por los fenómenos interfaciales dinámicos asociados con el drenaje de la película: efecto electroviscoso, viscosidad interfacial, gradiente de tensión. Al llegar la película a unos 100 Å de espesor se torna inestable, y se produce la coalescencia.
- (2) El potencial global es repulsivo a gran distancia y presenta una barrera elevada (> 15 kT); por tanto no procede el acercamiento y cualquier movimiento, en particular el movimiento browniano, puede alejar las dos interfases. En tal caso la distancia mínima alcanzada es siempre grande, mucho mayor que la requerida para desestabilizar la película, y por tanto la emulsión es estable.
- (3) El potencial global posee un mínimo secundario (floculación) de poca energía y un mínimo principal (coagulación). Puesto que el potencial es atractivo hasta la distancia que corresponde al mínimo secundario, se produce la floculación y la emulsión presenta grupos de gotas floculadas.
Si las condiciones son tales que la barrera de potencial excede la energía de la gota, entonces no se acercan más las gotas y la emulsión queda estable, aunque en estado floculado, lo que puede resultar en un cambio de propiedad, tales como la viscosidad. Si la base de potencial no es suficientemente alta, el acercamiento procede hasta la situación de coagulación, donde se produce la coalescencia.

Nótese que se considera que la coalescencia, a saber el transporte de materia de la gota hacia otra gota o hacia el fluido, es esencialmente instantáneo cuando la película ha adelgazado tanto que las perturbaciones interfaciales le puedan romper. En efecto cuando se rompe la película las fuerzas capilares puestas en juego son considerables; basta recordar como salpica una burbuja de jabón que se rompe para evaluar la magnitud de estas fuerzas.

4.4.3. PAPEL DE LOS SURFACTANTES

La presencia de surfactante es lo que permite controlar los diferentes fenómenos involucrados en la etapa de drenaje/floculación, cuya escala de tiempo puede variar de una fracción de segundo a varios años y hasta más en sistemas perfectamente metaestables.

El surfactante es susceptible de contribuir a la carga eléctrica adsorbido, bien sea neutralizando lo existente, bien sea aumentándola.

La adsorción de surfactante en la interfase, particularmente los surfactantes de alto peso molecular, puede resultar en un efecto de repulsión estérico.

Este efecto depende por supuesto del tamaño del grupo que produce la interacción, y de la densidad de adsorción interfacial.

Según que la presencia de surfactante aumenta las repulsiones electrostática y estérica, o las reduce se tendrá a estabilizar o a desestabilizar la emulsión.

Sustancias orgánicas o inorgánicas susceptibles de aumentar o de disminuir la densidad de absorción o el espesor de la doble capa eléctrica son también susceptibles de afectar la estabilidad de la emulsión. Por ejemplo la adición de electrólitos a sistemas iónicos tienden a comprimir la doble capa eléctrica y por tanto a reducir la repulsión electrostática, lo que resulta en general en una reducción de estabilidad de una emulsión O/W.

La presencia de alcohol tiende a apartar las moléculas surfactantes absorbidas y por tanto tiende a reducir la densidad interfacial y los efectos repulsivos asociados.

La mezcla de surfactantes por grupos estéricos de tamaño variable, tiende a aumentar el alcance del efecto estérico y a menudo aumentar la estabilidad.

Por otra parte la presencia de surfactante es determinante en los fenómenos interfaciales dinámicos que tienden a retardar el drenaje de la película; mayor la carga superficial, mayor el efecto electroviscoso, mayor la interacción de las moléculas de surfactantes entre si, mayor la viscosidad interfacial, mayor la interacción entre el surfactante absorbido y el fluido de la película, mayor el volumen gelificado y mayor la viscosidad aparente.

El comportamiento del surfactante en la interfase agua/aceite es por tanto el factor dominante en la estabilización de emulsiones, aunque otras variables pueden influenciar los fenómenos dinámicos, tales como la presencia de electrólitos (afecta la doble carga), o la presencia de polímeros (gelifica el solvente).

4.4.4. INFLUENCIA DE LA FORMULACION SOBRE LA CURVATURA INTERFACIAL (Y EL TIPO DE EMULSION) - "WEDGE THEORY"

Se llama formulación físico-química a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas (surfactante, agua, aceite y otros) así como las variables de estado, temperatura y presión. Hace ya más de 40 años Winsor describió el concepto de formulación a partir de la relación entre las interacciones del surfactante con la fase agua de un lado y con la fase aceite del otro (Fig. 11B). A_{co} es la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase aceite y A_{cw} la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa.

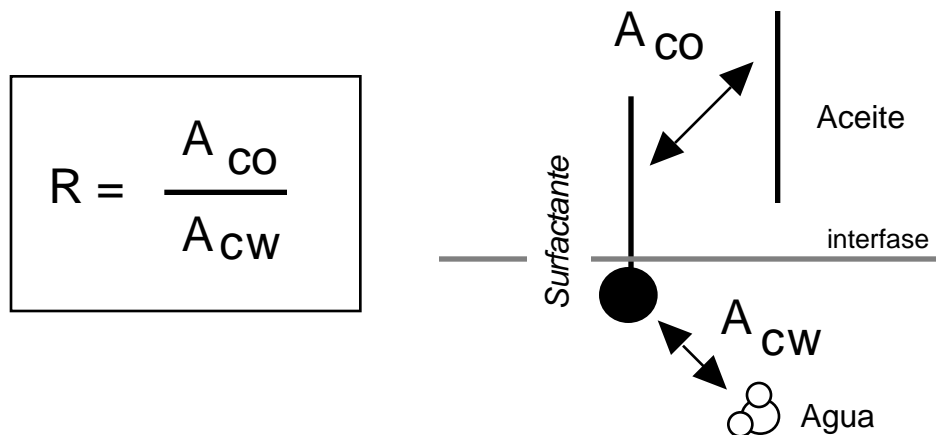


Fig. 11B: Relación R de Winsor entre las interacciones lipofílicas y hidrofílicas

La interacción lipofílica A_{co} entre el surfactante absorbido a la interfase y el aceite aumenta con la longitud de la cadena lipofílica del surfactante.

En cuanto a la interacción hidrofílica A_{cw} entre el surfactante y la fase acuosa aumenta cuando se torna más hidrofílico el grupo polar del surfactante (por ejemplo cuando aumenta el número de grupos óxido de etileno de un surfactante noiónico), y disminuye cuando aumenta la salinidad de la fase acuosa.

El tipo de electrólito, la estructura del surfactante (doble enlaces, ramificación, aromaticidad), la presencia de aditivos como alcoholes, el pH, la temperatura y la presión pueden afectar la formulación también.

Se puede decir que generalmente es el valor de R que determina la curvatura interfacial, y como consecuencia el tipo de emulsión que se tiene al agitar un sistema surfactante-agua-aceite.

Si $R > 1$

Las interacciones entre el surfactante y la fase aceite superan a las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa.

Se dice que el surfactante tiene un comportamiento lipofílico (respecto a su ambiente), porque tiende a solubilizarse en la fase aceite. Es el caso de los surfactantes de bajo HLB.

Si $R < 1$

Las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa superan a aquellas entre el surfactante y la fase aceite, y por tanto se dice que el surfactante tiene un comportamiento hidrofílico.

Es el caso de los surfactantes de alto HLB.

Si $R = 1$

Las interacciones se equilibran y el surfactante está en lo que los investigadores de los años 70 sobre la recuperación mejorada del petróleo llamaron la formulación óptima, porque dicha situación físico-química corresponde a la obtención de una tensión interfacial extremadamente baja y por tanto a la eliminación casi total de las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en el medio poroso.

Según que $R > 1$ ó $R < 1$, el surfactante tiene más interacción con la fase aceite o con la fase acuosa. Este concepto de interacción puede asociarse a la solvatación, la cual mide el número de moléculas de aceite o de agua que están "ligadas" o "enlazadas" con la molécula de surfactante ubicada a la interface.

La figura 11C muestra que en el caso $R > 1$, la "cola" lipofílica del surfactante está ligada con varias moléculas de aceite y por tanto, la molécula solvatada forma como una cuña (de acuerdo al nombre de "wedge" dado por Langmuir). Al juntar cuñas vecinas lado a lado se induce una curvatura con la concavidad hacia el grupo polar del surfactante y por tanto hacia el agua. Este tipo de sistema tendrá por lo tanto tendencia en formar emulsiones W/O.

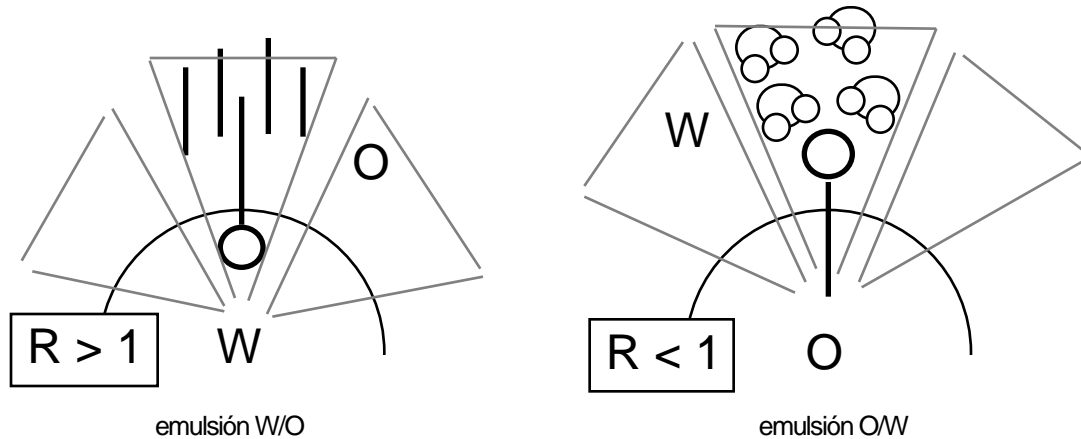


Fig. 11C. Relación entre el valor de R, la curvatura, y el tipo de emulsión asociada

El otro dibujo de la figura 11C muestra que en el caso $R < 1$, la parte hidrofílica del surfactante está más solvatada que la cola, y por tanto la curvatura se produce en el otro sentido. En consecuencia este tipo de sistema forma emulsiones O/W.

En la situación $R = 1$ se obtendrá una interfase de curvatura cero, lo que corresponde bien sea a cristales líquidos laminares, bien sea a una microemulsión que es un sistema monofásico de geométrica compleja en el cual se asocian los dos tipos de curvatura. En fin de cuenta en $R = 1$, no se forma una cuña y entonces no se puede estabilizar una curvatura. Se verá más adelante que en esta formulación, no se pueden formar emulsiones estables.

Esta teoría de la cuña no es realmente exacta a la escala de una gota de una emulsión, pero es cómoda para interpretar una cantidad de fenómenos y por tanto se sigue empleando para razonar acerca del efecto de la formulación.

Por ejemplo, la teoría de la cuña predice que si la diferencia entre las interacciones A_{co} y A_{cw} se vuelve grande, entonces más grande es la curvatura y por tanto más pequeñas las gotas. Eso se cumple hasta cierto punto, en particular si la agitación suministrada es suficiente para que se alcance esta curvatura "natural". Sin embargo hay otros fenómenos, en particular el hecho de que cuando el valor de R se aleja mucho de la unidad, entonces el surfactante se torna muy hidrofílico o muy lipofílico, y como consecuencia se encuentra "mejor" en una de las fases que en la interfase.

4.5. TAMAÑO de GOTA y DISTRIBUCION de TAMAÑOS

Volviendo a las emulsiones ordinarias se habla a veces de diámetro promedio de las gotas. Sin embargo las propiedades de la emulsión en particular su viscosidad no dependen solo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas.

4.5.1. HISTOGRAMA Y DEFINICIONES

El tamaño promedio de gota $\langle a \rangle$, puede calcularse de diferentes formas según que el fenómeno de interés se relacione con el número de gota, su superficie o su volumen. En cada caso, se usará un algoritmo adecuado.

Se divide la escala de diámetro en diferentes clases "i" ($i=1,2,3\dots n$) y se cuenta el número de gotas " n_i " correspondientes a la clase "i", cuyo diámetro representativo es " a_i " (en general el centro del intervalo).

El gráfico correspondiente de " n_i " ó " n_i / n_i " en función de " a_i " se llama histograma. El gráfico acumulado o integral del anterior se llama histograma acumulado (Fig. 12).

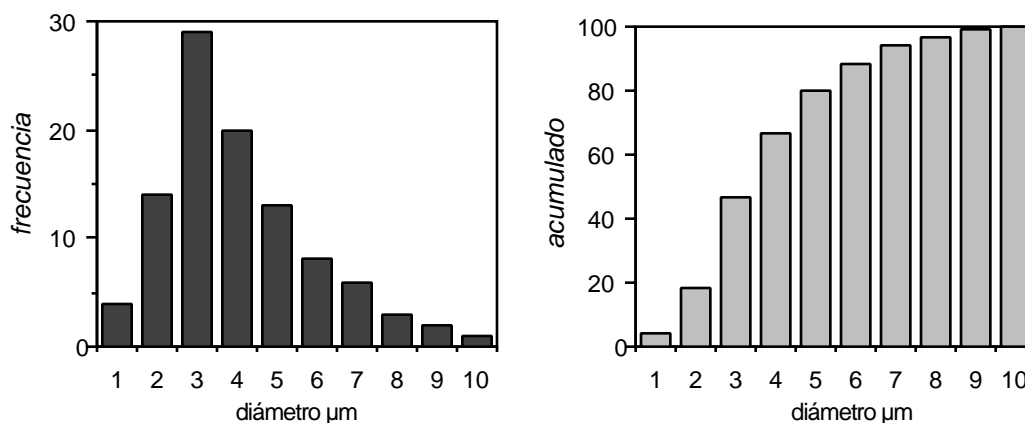


Figura 12. Histogramas diferencial y acumulado de una distribución de tamaño de partículas.

La frecuencia relativa o fracción de ocurrencia " f_i ", se define como el número de gotas perteneciente a la clase "i" dividido por el número total de gotas. Si se hace la analogía con los conceptos clásicos de estadística, " f_i " corresponde a la probabilidad de ocurrencia de " a_i "

$$f_i = n_i / n = n_i / n$$

En las relaciones propuestas a continuación, las sumatorias se efectúan sobre "i" desde $i=1$ hasta $i=n$.

media aritmética:	$\langle a \rangle_n = \sum f_i a_i$
media geométrica:	$\langle a \rangle_g = (\sum a_i f_i)^{1/n}$
ó bien:	$\log \langle a \rangle_g = (\sum f_i \log(a_i))^{1/n}$
media armónica (en masa):	$1/\langle a \rangle_a = (\sum f_i / a_i^3)^{1/3}$
media en superficie:	$\langle a \rangle_s = (\sum f_i a_i^2)^{1/2}$
media en volumen:	$\langle a \rangle_v = (\sum f_i a_i^3)^{1/3}$
media en relación superficie / diámetro:	$\langle a \rangle_{s/1} = \frac{\sum f_i a_i^2}{\sum f_i a_i}$
media en relación volumen/superficie:	$\langle a \rangle_{v/s} = \frac{\sum f_i a_i^3}{\sum f_i a_i^2}$

Nótese que:

$$\langle a \rangle_s^2 = \langle a^2 \rangle_n \quad \text{y que} \quad \langle a \rangle_v^3 = \langle a^3 \rangle_n$$

También se define, la desviación típica "s", su cuadrado llamado varianza:

$$s^2 = \sum f_i (a_i - \langle a \rangle_n)^2 \quad s^2 = \langle a^2 \rangle_n - \langle a \rangle_n^2 = \langle a \rangle_s^2 - \langle a \rangle_n^2$$

4.5.2. FUNCIONES DE DISTRIBUCION

Los resultados experimentales están representados mediante funciones analíticas. La más corriente, en particular para gotas pequeñas, es la distribución log-normal representada por :

$$f_{LN}(a) = (2 (\log s)^2)^{-1/2} \exp \left[- \frac{[\log(a) - \log(\langle a \rangle_n)]^2}{2[\log s]^2} \right]$$

También se encuentra la distribución normal, particularmente para gotas grandes.

$$f_N(a) = (2 s^2)^{-1/2} \exp \left[- \frac{[a - \langle a \rangle_n]^2}{2 s^2} \right]$$

4.5.3. ESCALA GAUSIANA

Una representación gráfica cómoda es aquella de los papeles gaussianos que permiten representar las curvas sigmoides de las distribuciones normal y log-normal cumulativas, por rectas. La figura 13 indica la distribución cumulativa de los datos de la figura 12. El hecho de que sea casi una recta indica que la distribución es casi gaussiana.

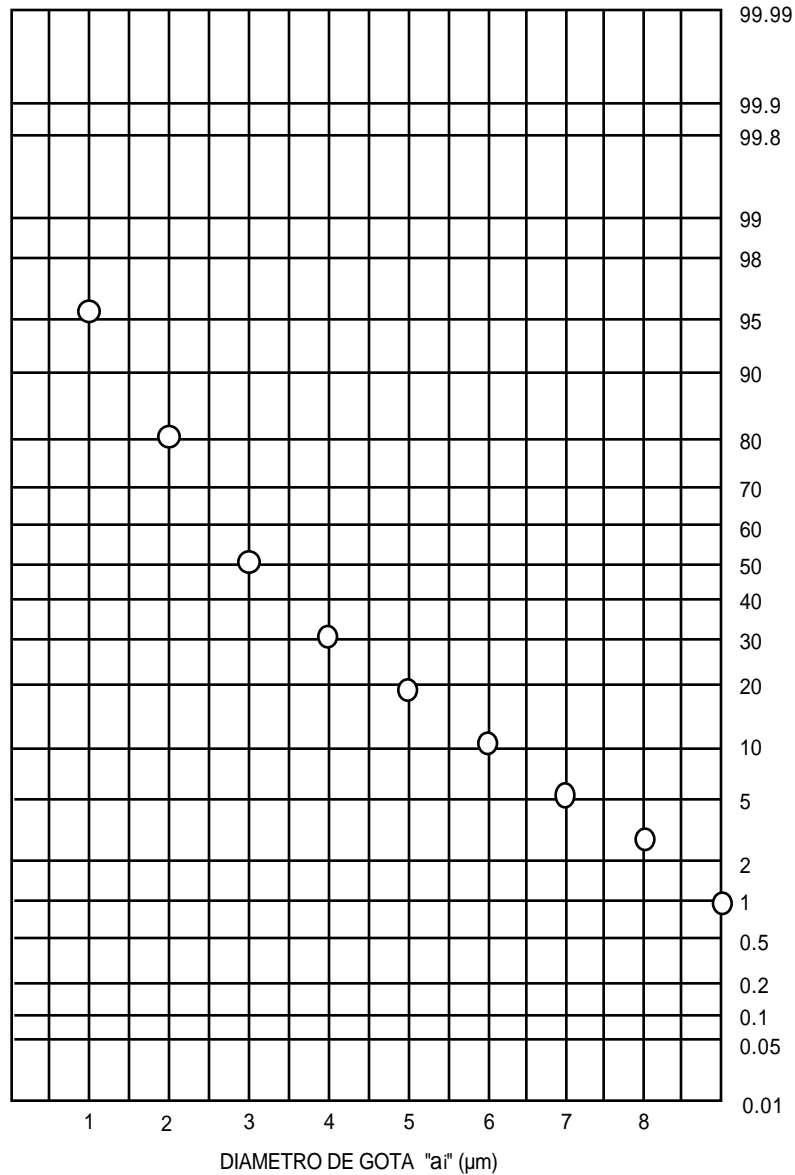


Figura 13. Distribución cumulativa (datos de la figura 12) graficada sobre escala gaussiana.

4.5.3. VARIACION DE LA DISTRIBUCION

La experiencia muestra que si la emulsión ha sido producida por un proceso de agitación único, su distribución de tamaño de gota se aproxima a una ley normal o log-normal.

Los diferentes casos indicados en la figura 14 ilustran las tendencias generales. Cuando la agitación aumenta, o cuando la tensión interfacial disminuye, o cuando la viscosidad de la fase dispersa disminuye:

- 1.- La distribución se desplaza hacia más pequeños diámetros: los diámetros medios disminuyen. Nótese que se habla de los diámetros medios ya que existen varias formas de calcular una media .
- 2.- La distribución se torna más angosta. Se dice que su polidispersidad disminuye, y que tiende a ser más monodispersa.
- 3.- La distribución se torna más asimétrica, pasando típicamente del caso de una ley normal a una ley log-normal. En general las emulsiones finas poseen una distribución log-normal y por tal razón se usa una gráfica especial para representarlas (veáse Cuadernos FIRP # 235 y 555).

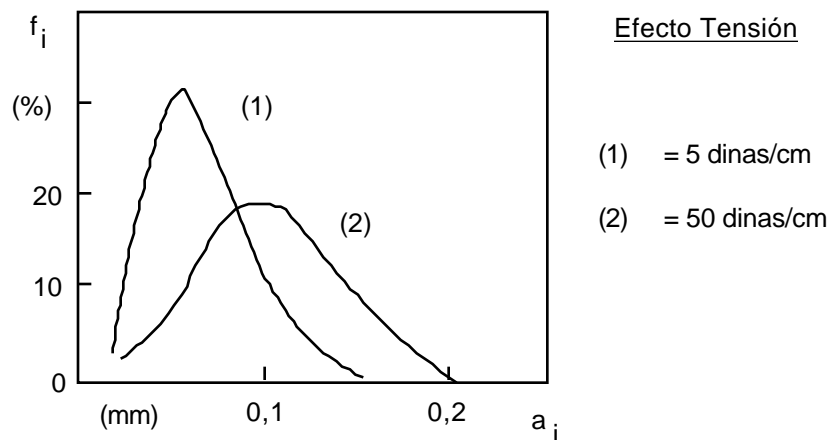
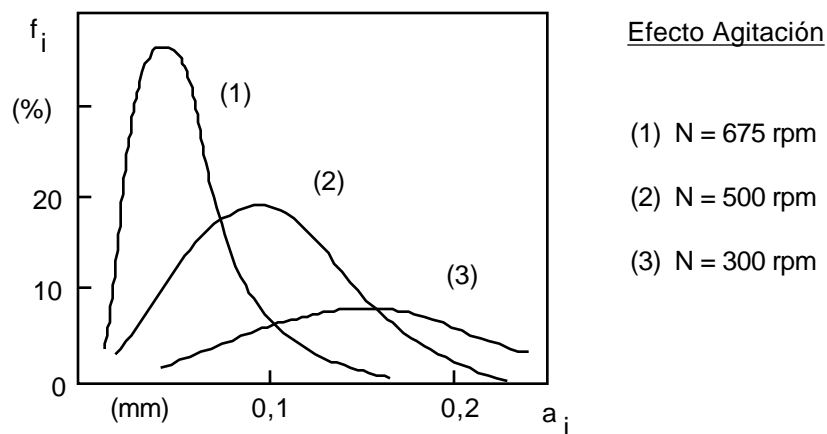


Fig. 14: Distribución de tamaño de gotas en función de la velocidad de agitación y de la tensión interfacial

4.5.3. METODOS de DETERMINACION de TAMAÑO de GOTA

La importancia de definir algún parámetro característico de una dispersión o de una emulsión, tal como un diámetro "promedio", aparece claramente en la literatura que trata de las aplicaciones. Por ejemplo, las propiedades de fraguado y de resistencia del concreto dependen del diámetro medio y de la forma de la distribución de tamaño; el poder recubridor de las pinturas, el sabor de las emulsiones alimenticias, y la eficiencia de las dispersiones o las emulsiones farmacéuticas, dependen también de estas características.

Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en métodos "globales" que se basan sobre una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente, y por otro lado en métodos "individuales" que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño.

Se hará énfasis en la segunda categoría, la cual puede subdividirse de acuerdo con los fenómenos involucrados: microscopia y análisis de imagen, dispersión de radiación, difracción de radiación, propiedades eléctricas, y movimiento relativo gota-fase externa.

4.5.3.1. METODOS GLOBALES

La intensidad de coloración de una emulsión O/W, cuya fase interna contiene un colorante, decrece con el diámetro de gota (a contenido de fase interna constante) para gotas de tamaño 1-30 μm . Existe una relación lineal entre el porcentaje de **reflectancia** y el logaritmo del diámetro medio.

$$\log (\%R) = - C_1 \log \langle a \rangle_{v/s} + \log C_2$$

donde C_1 y C_2 son constantes características de la emulsión (de valor típico 0.55 y 60 respectivamente), y $\langle a \rangle_{v/s}$ el diámetro promedio en relación volumen/superficie, llamado de Sauter, %R se refiere al porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada (por ejemplo 450 nm).

Cuando la luz atraviesa una emulsión conteniendo dos líquidos de índice de refracción diferentes, una parte de la luz es absorbida, y otra parte desviada (dispersada), lo que reduce la cantidad transmitida. Si un haz de luz monocromática pasa a través de una emulsión monodispersa diluída, cuyas gotas tienen un diámetro "a", la cantidad de luz dispersada es proporcional al cuadrado del diámetro de gota y a una función "£" llamada coeficiente de dispersión. La **densidad óptica** "D" de la emulsión en una celda de espesor "x", se obtiene por la aplicación de la ley de Beer-Lambert.

$$D = \log \frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmitida}}} = \frac{1}{4} a^2 \epsilon \times n_v \log(e)$$

donde "I" es la intensidad luminosa, "e" el coeficiente de extinción, y "n_v" el número de gotas por unidad de volumen. Para emulsiones polidispersas en las cuales "f_i" representa la fracción de gotas de diámetro "a_i":

$$D = \left(\frac{1}{4} \right) n_v \times \left(\sum_i \epsilon_i f_i a_i^2 \right) \log(e)$$

La **turbidez** "T" se define como la densidad óptica de una emulsión conteniendo un 1% de la fase interna dentro de una celda de espesor $x = 1$ cm.

$$T = \frac{0.015 \log(e) \sum f_i a_i^2}{\langle a \rangle_v^3}$$

Si en primera aproximación se toma el mismo valor de " f_i " para todas las gotas, la turbidez se puede expresar de acuerdo a la relación siguiente que indica que la turbidez es inversamente proporcional al diámetro promedio de Sauter, o proporcional al área específica

$$T = 0.015 \sum f_i \log(e) / \langle a \rangle_{v/s} = 2.5 \cdot 10^{-3} \sum f_i \log(e) A_{esp}$$

4.5.3.2. MICROSCOPIA Y ANALISIS DE IMAGENES

La observación directa o la fotografía en microscopia óptica es el método más simple, y el único que puede considerarse como absoluto; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelve extremadamente tedioso y a menudo es difícil hacer medidas objetivas, como la determinación del tamaño de gota.

El límite inferior de la microscopia óptica es del orden de $1 \mu\text{m}$, en buenas condiciones de iluminación y de contraste. Sin embargo para tales dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar películas muy sensibles y alumbrados flash para "inmovilizar" la imagen.

Las gotas grandes ($a > 100 \mu\text{m}$) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un diámetro aumentado, sin embargo se puede corregir este problema usando láminas especiales.

Con la introducción de los microprocesadores en la instrumentación científica se han eliminado las tediosas operaciones de determinación de tamaño y conteo de gotas. En los aparatos modernos, la imagen es analizada por un detector fotoeléctrico de barrido, semejante a una filmadora de televisión, que transforma la información óptica en una señal de video. Dicha señal, está luego manipulada por un sistema computarizado, cuyo análisis está limitado solo por la sofisticación del programa y la capacidad de computación del aparato.

De todas formas, conviene recordar que el análisis de imagen está siempre limitada por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto o el video. El costo de adquisición de tales equipos es elevado, y se justifican solo si se le va a dar un uso intensivo y sistemático.

La microscopia electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío, y las dificultades preparativas tales como la criofractura o la necesidad de réplica.

4.5.3.3. SEDIMENTACION

La velocidad de sedimentación de una esfera en un campo gravitacional natural o artificial, depende del tamaño de las esferas. En el caso de una esfera rígida cayendo en un flujo "reptante", Stokes halló en 1850 su famosa ley:

$$F = 6 \quad R v$$

donde " η " es la viscosidad del fluido, " R " el radio de la esfera, " v " la velocidad de caída, y " F " la fuerza de resistencia a la caída. Muy rápidamente se obtiene una velocidad límite, y la fuerza es igual al peso aparente de la esfera. A partir de esta relación, se puede entonces calcular el radio R de la esfera como

$$R = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2 \Delta \rho g}}$$

donde " v " es la velocidad límite, " $\Delta \rho$ " la diferencia de densidad entre la esfera y el fluido y " g " la aceleración de la gravedad.

La validez de la ley de Stokes está limitada

- (1) por el carácter "reptante" del fluido, lo que impone un límite superior al tamaño de gota,
- (2) por la geometría esférica, lo que exige que las gotas no sean deformables,
- (3) por su carácter de esfera aislada, lo que restringe su aplicación a emulsiones muy diluidas,
- (4) por el carácter infinito e inmóvil del fluido, lo que descarta los movimientos de convección o de contracorriente, y el movimiento browniano.

A pesar de estas restricciones, el análisis por sedimentación tiene ciertas ventajas sobre los demás, en el sentido de que determina una propiedad global de la emulsión o de la suspensión, en lugar de un análisis estadístico por partícula.

En general, las desviaciones a la ley de Stokes pueden compensarse mediante la introducción de coeficientes de corrección, los cuales se determinan de manera empírica, y dependen del tipo de aparato y de la forma de las partículas.

El análisis de la curva de sedimentación en función del tiempo permite deducir la distribución de tamaño de gotas. La medición de turbidez en función de la distancia, a diferentes instantes, permite también calcular la curva de distribución.

4.5.3.4. CONTADORES DE ORIFICIO

Cuando una partícula o gota pasa a través de un orificio pequeño sumergido en una solución electrolítica, se modifican las líneas de corriente dentro del orificio, y por lo tanto la conductividad electrolítica entre dos electrodos situados a un lado y otro del orificio (Fig. 15). La señal eléctrica obtenida al pasar la partícula a través del orificio está relacionada con su diámetro, siempre y cuando dicho diámetro sea del mismo orden de magnitud que el diámetro del orificio.

Dicho principio, llamado de Coulter, es la base de los contadores del mismo nombre. El aparato ha sido desarrollado en los años cincuenta para contar los glóbulos rojos en la sangre. Se usa fácilmente con dispersiones cuya fase externa acuosa contiene electrolitos. Sin embargo se puede usar también con fases externas orgánicas, que se hacen conductoras con sustancias como el tiocianato de amonio. En caso de no ser posible usar un detector conductimétrico, se puede medir la oscurecimiento de un haz luminoso que pasa a través el orificio.

Todos estos aparatos contadores de partículas tienen sin embargo los mismos problemas que el contador Coulter, los cuales limitan sus aplicaciones:

(1) La dispersión tiene que estar extremadamente diluida para evitar que dos o más gotas o partículas pasen a través del orificio al mismo tiempo

(2) Del lado del orificio donde se encuentra la dispersión, se debe mantener una cierta agitación para homogeneizar el sistema y evitar la sedimentación en el transcurso del experimento, el cual requiere siempre un cierto tiempo (varios minutos) puesto que deben atravesar el orificio por lo menos varios centenares de gotas o partículas.

(3) Para obtener una señal adecuada, el diámetro de la partícula debe estar comprendido entre 10 y 60% del diámetro del orificio, lo que obliga a cambiar de orificio para analizar dispersiones muy polidispersas.

(4) En todos los aparatos de orificio, éste puede taparse, y se requiere un chequeo continuo con un microscopio. Este inconveniente puede ser particularmente serio para emulsiones de crudo en agua o suspensiones de arcilla.

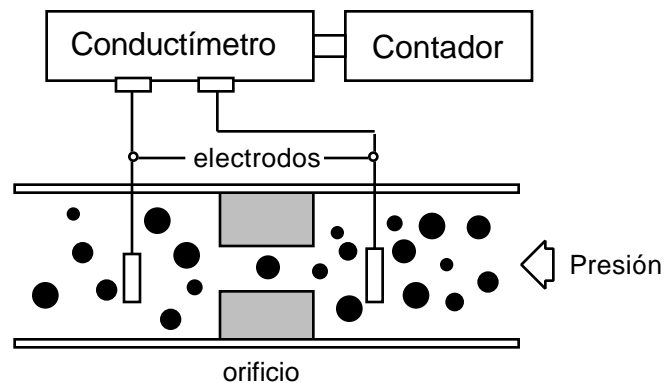


Figura 15. Principio de los aparatos de orificio de tipo contador "Coulter".

4.5.3.5. DIFRACCION DE LUZ LASER

Cuando un haz paralelo de luz coherente monocromática (laser) pasa a través de una pequeña zona conteniendo partículas o gotas, se forma un patrón de difracción superpuesto a la imagen, y mucho más amplio que aquella.

Si se coloca una lente convergente después de la zona que contiene la dispersión, y se ubica una pantalla en el plano focal del lente, la luz no difractada forma una imagen en el foco, y la luz difractada forma un conjunto de anillos concéntricos alternativamente blancos y negros, llamado patrón de Fraunhofer.

El dispositivo de la Fig. 16 es el principio de los analizadores de tamaño por difracción de luz. La teoría completa de dicho fenómeno está desarrollada en textos de óptica, y es bastante compleja para el no-físico.

A partir de la información detectada de intensidad de luz difractada en función del ángulo de difracción, se puede calcular (con un algoritmo que exige el uso de una computadora), la distribución de tamaño de partículas presentes en la dispersión (ver Cuaderno FIRP # 235). Al cambiar la distancia focal del lente, se pueden cubrir varios rangos de tamaño entre 1 μm y 2000 μm . El rango de detección es mucho mayor que aquel de los demás aparatos, ya que puede haber un factor 100 entre el tamaño de la partícula más pequeña y el tamaño de la más grande.

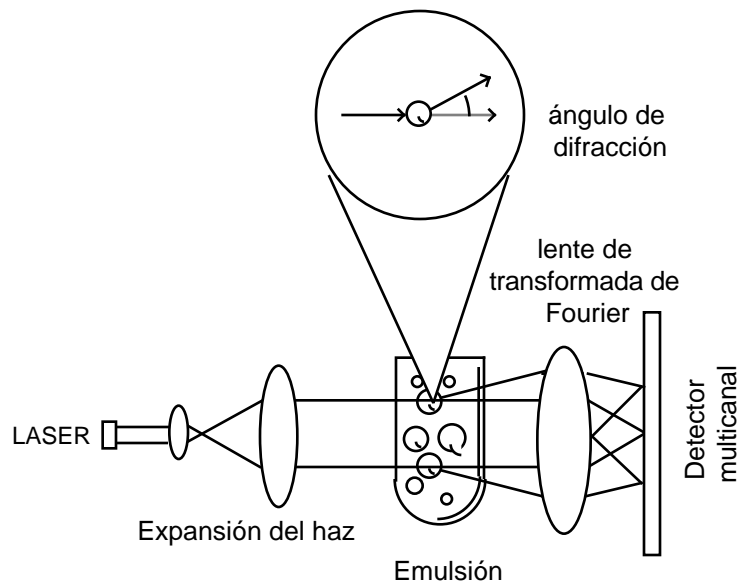


Figura 16. Principio de los aparatos de difracción de luz láser.

Las ventajas de este tipo de aparato son múltiples:

(1) No es un método destructivo, a saber, no se altera la dispersión, lo que permite seguir efectos transitorios.

(2) El sistema a analizar está contenido en un recipiente de vidrio y la dispersión no está en contacto con ninguna parte del aparato. No hay problemas de limpieza ni de taponamiento de orificio.

(3) Se cambia el rango de análisis por un simple cambio de lente; no hay que cambiar celda ni orificio, lo que es una ventaja considerable sobre los aparatos del tipo contador Coulter.

(4) No hay inercia mecánica en el proceso, como en el caso del paso de una gota a través de un orificio; por otra parte el principio no es de conteo secuencial, sino de detección paralela en los canales, durante una fracción de segundo. La única operación secuencial es el barrido de recolección de los datos en los canales, lo que se realiza en una fracción de segundo, por la microcomputadora. El análisis de los datos relativos a miles de partículas requiere solo algunos pocos segundos en los aparatos modernos.

Hay sin embargo dos inconvenientes. Como la gran mayoría de los métodos de análisis individual, el analizador por difracción de luz requiere una emulsión diluida, para evitar difracciones múltiples. Por otra parte el costo de estos aparatos es alto, por encima de 50.000 US\$.

4.6. EMULSIONACIÓN

4.6.1. VARIABLES Y FACTORES INVOLUCRADOS

La tecnología de emulsiones abarca una amplia variedad de industrias y aplicaciones comerciales, cuyos requerimientos son extremadamente diversos. No es sorprendente que frente al gran número de factores, dicha tecnología se haya desarrollado de manera esencialmente empírica. Es cierto que en la actualidad la emulsión no es una ciencia exacta; sin embargo, aparecen tendencias lógicas, y los estudios recientes permiten aclarar ciertos conceptos generales. Se clasifican los factores susceptibles de influenciar los resultados de las operaciones de emulsión en tres grupos:

1) **VARIABLES DE FORMULACIÓN:** Naturaleza del agente emulsionante y de las fases acuosa y oleica, así como la temperatura.

2) **VARIABLES DE COMPOSICIÓN:** Proporción relativa de agua y aceite (en inglés Water/Oil Ratio, WOR), y concentración del emulsionante.

3) **FACTORES FLUOMECÁNICOS:** Aparato utilizado, intensidad de agitación, y procedimiento

La primera categoría se refiere a características fisicoquímicas (intensivas) del sistema, y en los libros de texto corresponde al concepto de HLB y otros semejantes. Nuestros trabajos han permitido aclarar considerablemente las interacciones fisicoquímicas y extenderlas al concepto de **variable global de formulación (SAD)**.

La segunda categoría corresponde a las variables de composición (extensivas), en particular a los efectos que llamaremos de "inversión física forzada", es decir, el caso de inversión de una emulsión debido al exceso volumétrico de una de las fases. Los textos no proveen más que la descripción del ciclo de histéresis, al crecer y decrecer periódicamente la relación agua-aceite, sin correlación con las variables fisicoquímicas.

La tercera categoría de factores se refiere al procedimiento técnico ingenieril, al tipo e intensidad de agitación y a los aparatos utilizados para formar las emulsiones. Es en esta parte que el empirismo domina la situación, a pesar de los numerosos estudios fundamentales orientados hacia la modelización de una parte o etapa.

4.6.2. FLUOMECANICA DE LA EMULSIONACION.

4.6.2.1. CONCEPTO DE INESTABILIDAD

Una mezcla de dos líquidos en reposo o en derrame laminar, tiende a separarse en dos fases distintas, es decir en el sistema de menor energía interfacial. Al aplicarle una cierta cantidad de energía, el sistema puede volverse inestable y la mezcla se transforma en una dispersión de una fase en la otra.

El principio básico de los estudios de estabilidad es muy simple; al flujo inicial, se le superpone una pequeña perturbación con el tiempo. Si se amortigua, el sistema es estable; si por el contrario crece en amplitud, el flujo inicial está modificado, y por lo tanto se produce una inestabilidad.

Para esto se escribe:

- la ecuación de continuidad
- la ecuación de movimiento (Navier- Stokes)
- las condiciones de borde
- la ecuación de la capilaridad de Laplace.

Sea "U" el vector velocidad que satisface todas las condiciones anteriores, y por lo tanto describe el flujo. A este vector velocidad, se le añade una pequeña perturbación "u", tal que el nuevo vector velocidad es la suma "U+u". En general, se usa una perturbación sinusoidal, y se analiza la estabilidad en función de la frecuencia de la perturbación.

Reemplazando en las ecuaciones, y utilizando el hecho de que "U" las satisface, se deduce un sistema de ecuaciones que permite hallar "u". En general este sistema es no- lineal, y es a menudo necesario despreciar los términos no-lineales para poder encontrar una solución analítica.

Después de resolver el sistema de ecuaciones, se examina la variación de "u" en función del tiempo, la cual en muchos casos se escribe bajo la forma de una exponencial compleja: $u = u \cdot \exp(i t)$.

Según el signo y la naturaleza de " ", la perturbación tendrá a producir oscilaciones amortiguadas o amplificadas. En el primer caso el sistema es estable, y en el segundo es inestable.

4.6.2.2. VARIOS TIPOS DE INESTABILIDAD

El primer tipo de inestabilidad es la transición de flujo laminar a flujo turbulento, cuando las fuerzas dinámicas inerciales sobrepasan las fuerzas viscosas, momento en el cual el flujo se vuelve inestable frente a pequeñas perturbaciones. Dicha transición está bien documentada en la literatura y se observa en cualquier tipo de flujo. En el caso de la emulsión, es probablemente el tipo de inestabilidad responsable de la ruptura de la interfase en orificios y homogeneizadores.

En vista de la gran complejidad de las ecuaciones hidrodinámicas, la ingeniería ha consagrado el uso de correlaciones basadas en el análisis adimensional.

Se usa en particular el criterio del número de Reynolds, el cual mide la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas. A partir de un cierto valor crítico (típicamente del orden de 1000), las fuerzas viscosas no son suficientes para amortiguar las perturbaciones, y el flujo se vuelve inestable, produciéndose el llamado régimen turbulento. No se entrará en más detalles en este tema, ya que está tratado en la mayoría de los pensum de pregrado de varias carreras de Ingeniería.

Un segundo tipo de inestabilidad llamado de Kelvin-Helmoltz, surge cuando se produce un deslizamiento a la interfase, es decir cuando la componente tangencial de la velocidad no se conserva a través de la interfase. Esto puede resultar de un fenómeno electrocinético debido a la presencia de una doble capa eléctrica. La energía cinética tiende a amplificar las ondulaciones interfaciales, y por lo tanto a provocar la mezcla de los fluidos. Sin embargo, la formación de ondas está inhibida por la acción amortiguadora de la tensión interfacial y por la disipación viscosa. En vista de las fuerzas involucradas, es probablemente el mecanismo dominante en los sistemas poco viscosos y de muy baja tensión interfacial, aún en el régimen laminar.

Un tercer tipo muy común de inestabilidad es el llamado de Rayleigh-Taylor, el cual ocurre cuando la aceleración perpendicular a la interfase se hace desde el líquido más denso hacia el líquido menos denso. Es el caso del tubo de ensayo volteado, o de la agitación manual en la sacudida hacia arriba. Si se desprecia los efectos de la viscosidad y de la tensión interfacial, la intuición indica que el líquido más denso tendrá más inercia, y por lo tanto penetrará en el otro, obteniéndose la formación de puntas, chorros o hilos (Figura 17), como inicio de la emulsión.

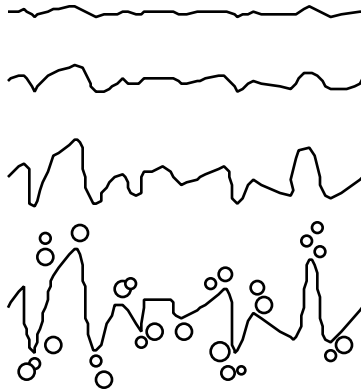


Figura 17. Ruptura de la interfase a partir de una pequeña perturbación con gravedad invertida.

4.6.2.3. DEFORMACION y RUPTURA de una GOTA por CIZALLAMIENTO

Cuando se aplica un esfuerzo no uniforme sobre una gota, ésta se deforma y puede eventualmente romperse. Dicha deformación y ruptura puede ocurrir bajo el efecto de diferentes tipos de patrones de flujo, tales como cizallamiento de tipo Couette plano, tipo giratorio y tipo hiperbólico.

La teoría de deformación y ruptura fue formulada por Taylor y modificada por Cerf, y el equipo del Prof. Mason en el instituto de Pulpa y Papel de la Universidad de MacGill en Montreal.

La figura 18 (Rumscheidt & Mason), resume los casos de deformación y ruptura en un campo de cizallamiento de tipo Couette plano; resultados semejantes se obtuvieron para flujo hiperbólico. De izquierda a derecha aumenta el cizallamiento, mientras que de arriba a abajo aumenta la relación entre la viscosidad de la fase interna y la viscosidad de la fase externa.

En el primer caso (A), cuando la fase interna es menos viscosa que la fase externa, el aumento de cizallamiento produce primero una elongación de la esfera a lo largo de un eje inclinado a 45 grados. Esto se debe a que el flujo es equivalente, para pequeñas deformaciones, al flujo hiperbólico a 45 grados. Por lo tanto, tal orientación se produce para todos los casos de pequeñas deformaciones.

Cuando sigue aumentando el cizallamiento, la gota se alarga en forma sigmoide con puntas relativamente agudas; estas puntas son inestables frente a las fuerzas capilares y por lo tanto se rompen en gotitas como lo haría un chorro cilíndrico (véase la sección siguiente. Para sistemas de baja tensión interfacial, las fuerzas capilares son muy bajas y la elongación sin ruptura puede ser considerable.

En el segundo caso (B_1 y B_2), cuando las viscosidades de las dos fases son similares, la deformación no se hace con puntas, sino en forma de cilindro, el cual se vuelve inestable por acción de las fuerzas capilares, con formación de dos gotas principales, eventualmente acompañadas de gotitas secundarias. Según la relación de viscosidad y la tensión interfacial, la ruptura ocurre a un valor del cizallamiento más o menos alto.

En el tercer caso (C), cuando la viscosidad de la fase interna supera notablemente a la de la fase externa, la gota no sufre un alargamiento notable (en particular si la tensión es alta), y se forma un elipsoide orientado en la dirección del cizallamiento. Rumscheidt y Mason mencionan sin embargo que su correlación presenta desviaciones en presencia de surfactantes.

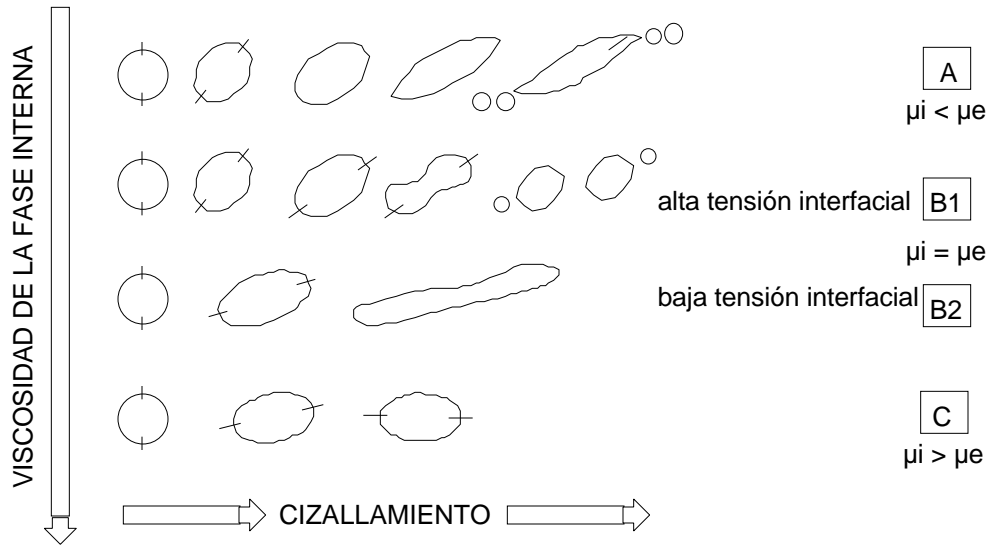


Figura 18. Deformación y ruptura de una gota en un campo de cizallamiento Couette, en función de las viscosidades de las fases (i = interna, e = externa), y de la intensidad del cizallamiento.

4.6.2.4. RUPTURA DE UNA ESTRUCTURA MUY ALARGADA

En varios tipos de inestabilidades y/o como resultado de una deformación o de un proceso de inyección, la fase interna puede asumir una forma muy alargada, parecida a un cilindro. Dichas estructuras alargadas no son en general estables frente a perturbaciones capilares. La estabilidad de una columna cilíndrica infinita fue estudiada por Rayleigh hace más de un siglo, quien atribuyó la inestabilidad a una distribución estadística de perturbaciones capilares de varias longitudes de onda. Se demostró que si la longitud de onda de la perturbación excede el perímetro de la columna líquida, dicha perturbación aumenta y produce la ruptura de la columna por varices (Figura 19).

El grado de inestabilidad máxima ocurre para longitudes de onda del orden de cuatro veces el perímetro de la columna; por lo tanto esto permite calcular las condiciones de ruptura, y así estimar el tamaño de las gotas resultantes.

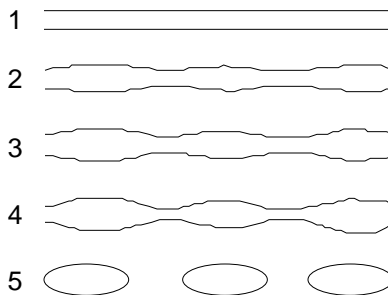


Figura 19. Deformación "varicosa" y ruptura de un hilo líquido. El tiempo crece de arriba hacia abajo.

4.6.2.5. RUPTURA POR TURBULENICA ISOTROPICA

La mayoría de los trabajos de modelamiento de los fenómenos dinámicos, tales como emulsión y coalescencia están basados sobre los modelos de turbulencia isotrópica, (Batchelor, Hinze), ya que el método de perturbación no puede en general describir, sino el inicio de la inestabilidad.

Se considera la turbulencia como un flujo de fluctuaciones de remolinos aleatorios \hat{u} superpuestos a un flujo medio global $\langle U \rangle$. El vector $\langle U \rangle$ representa la velocidad media y el vector \hat{u} representa la velocidad instantánea relativa a esta media. Los tres componentes de las fluctuación \hat{u} no son necesariamente iguales.

Al colocar el término $\hat{u} + \langle U \rangle$ en las ecuaciones de Navier-Stokes y haciendo un promedio sobre el tiempo, se obtienen las ecuaciones de Reynolds para un movimiento turbulento incompresible, las cuales presentan un exceso de incógnitas; por lo tanto se deben añadir como relaciones adicionales, las que definen el concepto de turbulencia isotrópica en base a argumentos estadísticos.

El modelo asume una cascada de disipación energética (Kolmogoriv) desde los remolinos más grandes (del tamaño del tanque), hasta los más pequeños. Estos pequeños remolinos pierden su energía por disipación viscosa, y debido al carácter aleatorio de la turbulencia, los pequeños son estadísticamente independientes de los grandes, ya que lo único que reciben de estos últimos es energía cinética. La noción de isotropía implica que las fluctuaciones de velocidad son independientes de cualquier dirección de referencia, a saber que los valores promedios (rms) de los componentes de \hat{u} son iguales.

En un campo de turbulencia isotrópica las gotas están sometidas a cizallamiento y a deformación inercial de su superficie; si la deformación sobrepasa un cierto valor, la gota se rompe. Por otra parte las gotas coliden entre sí, y se mantienen juntas durante un cierto tiempo (sin que el conjunto de dos gotas esté sometido a un cizallamiento), lo que puede producir una coalescencia, y como consecuencia un aumento de diámetro.

Todo es cuestión de dimensión relativa de los remolinos y de las gotas, así como del tipo de efecto involucrado (inercial y viscoso). Después de un cierto tiempo, se establece un equilibrio entre los dos fenómenos, y se obtiene una distribución de tamaño de gota limitada entre dos valores $a_{\text{máx}}$ y $a_{\text{mín}}$.

Para el tamaño máximo estable se considera un valor crítico máximo del número de Weber que se expresa por la relación:

$$N_{W\text{-inercial}} = \frac{\text{Energía cinética}}{\text{Energía superficial}} = \frac{a^3 \langle \hat{u} \rangle}{a^2}$$

$$N_{W\text{-viscoso}} = \frac{\text{Cizallamiento viscoso}}{\text{Fuerza superficial}} = \frac{\mu \langle \hat{u} \rangle a}{\mu a \sqrt{\frac{\langle \hat{u}^2 \rangle}{x^2}}}$$

Para establecer el tamaño mínimo, Shinnar y Church introdujeron la energía de adhesión E_a proporcional al diámetro y usaron un número adimensional, el cual tiene un valor crítico por debajo del cual dos gotas no se separarán.

$$N_{SC\text{-inercial}} = \frac{\text{Energía cinética}}{\text{Energía de adhesión}} = \frac{a^3 \langle u^2 \rangle}{a} \quad \text{para } a \text{ grande}$$

$$N_{SC\text{-viscoso}} = \frac{\text{Cizallamiento viscoso}}{\text{Fuerza de adhesión}} = \frac{\mu \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle}{x^2}}}{F_a} \quad \text{para } a \text{ pequeño}$$

4.6.3. PRINCIPIOS de la EMULSIONACION y APARATOS

Una vez escogidas las condiciones fisicoquímicas y la composición, local y transitoriamente si es necesario, se procede a la emulsión mediante una operación de tipo físico o fisicoquímico cuya consecuencia mecánica es provocar la dispersión de una fase en la otra. Hay tres clases de operación de emulsión, cada una basada en un principio diferente.

La primera clase abarca las operaciones que consisten en producir una inestabilidad de carácter fluomecánico. Estas operaciones involucran en general dos etapas: (1) cizallamiento intenso que produce una conformación interfacial de gran área (ondas, gotas alargadas, chorros). (2) Inestabilidad hidrodinámica de dicha conformación interfacial, bajo el efecto de las fuerzas inerciales o capilares.

A esta primera clase pertenecen la mayoría de los aparatos llamados dispersores: agitadores de hélice o turbina, homogeneizadores, orificios, molinos coloidales, dispersores ultrasónicos, dispersores de chorro o pulverizadores.

La segunda clase corresponde a un proceso que consiste en colocar gotas de la fase interna en el seno de la fase externa, mediante un proceso esencialmente físico, como es la condensación de vapor.

La tercera clase junta los diferentes mecanismos posibles de emulsión espontánea, en los cuales la transferencia de masa, es decir un proceso transitorio, es responsable de la inestabilidad de tipo fisicoquímico, sin ningún tipo de aporte mecánico externo.

A continuación se describen las diferentes técnicas y los aparatos correspondientes.

4.6.3.1. AGITACION INTERMITENTE

Es el método más simple para producir un sistema dispersado. Consiste en introducir ambas fases en un recipiente cerrado y agitarlo manual o mecánicamente, mediante sacudidas intermitentes. Se ha hallado que una agitación intermitente con períodos de reposo del orden del minuto, es más eficiente que una agitación continua para producir un sistema dispersado.

El principio de la agitación manual es provocar una inestabilidad interfacial gravitacional de tipo Rayleigh-Taylor. Se obtienen por este método, emulsiones polidispersas de tamaño de gota relativamente grande (50-100 μm)

4.6.3.2. MEZCLADORES DE HELICE Y TURBINA

El mezclado de líquidos es una operación clásica en la ingeniería química; hace algunos años se publicó un excelente texto que abarca los aspectos técnicos y los conceptos fundamentales del mezclado (Nagata, 1975).

Para el tipo de mezclador consistiendo en un tanque, en general cilíndrico, y un agitador de varilla, existen muchos modelos de impulsores. Nagata (1975) presenta los diferentes tipos de montaje. Recientemente se publicó un texto sobre mezclado y dispersión en tanques agitados (Tattersson, 1991).

Un mezclador tiene esencialmente dos funciones: primero promover cerca del impulsor un rápido movimiento del fluido de tal forma que el mismo esté sometido a un campo de cizallamiento

intenso; por otra parte el impulsor debe poder provocar dentro del tanque un movimiento de circulación convectiva global, de tal forma que todo el fluido pase a través de una zona de cizallamiento.

El cizallamiento puede aumentarse mediante sistemas de turbinas, las cuales impulsan el fluido radialmente, y en ciertos casos contra un dispositivo obstructor. Las turbinas producen un campo de cizallamiento hiperbólico, cuyo efecto es un flujo elongacional, el cual es en general mucho más eficiente que el cizallamiento lineal para poder producir emulsiones. En efecto, en este último, las gotas ovalizadas tienden a girar, que mientras en el primero, se alargan y se rompen. (figura 20).

El mezclado global puede mejorarse mediante la ubicación excéntrica del agitador, o por la colocación de deflectores que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida.

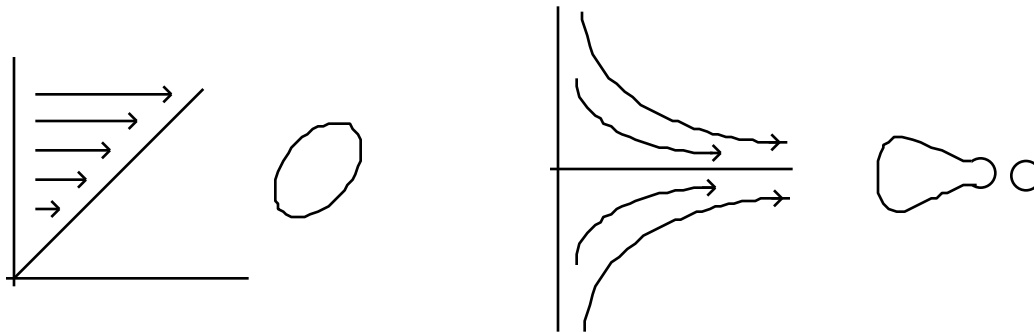


Figura 20. Deformación de una gota en un campo de cizallamiento simple (Couette), y en un campo de cizallamiento hiperbólico (elongacional).

4.6.3.3. ORIFICIOS Y HOMOGENEIZADORES

Al pasar por una restricción, la velocidad de un fluido aumenta y por lo tanto se incrementa el cizallamiento de tipo elongacional, y como consecuencia la disrupción de la interfase. Tales aparatos están alimentados con una dispersión gruesa o con un flujo difásico, y producen una considerable disminución de tamaño de gota a cada paso.

Industrialmente se usan para producir leche homogeneizada, en la cual el tamaño de partículas de grasa es del orden del micrómetro.

4.6.3.4. MOLINO DE COLOIDES

El principio de este aparato se asemeja al del homogeneizador. Sin embargo, en este caso se obliga al fluido a pasar a través de un estrecho espacio ubicado entre un estator y un rotor, a menudo ambos cónicos.

Al esfuerzo de cizallamiento debido al estrangulamiento, se añade el cizallamiento de tipo Couette producido por la rotación de uno de los conos (figura 21).

El espacio entre los dos conos de mismo ángulo puede ser extremadamente pequeño (algunas decenas de μm), lo que produce un cizallamiento considerable para velocidades de rotación de algunos miles de rpm.

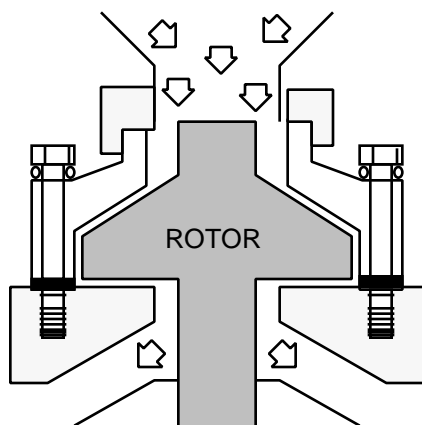


Figura 21. Esquema de un molino de coloides.

4.6.3.5. DISPERSOR ULTRASONICO

La formación de aerosoles y de emulsiones mediante la irradiación ultrasónica es un proceso relativamente antiguo. Las frecuencias ultrasónicas empiezan al límite de audición (15-20 kHz), y van hasta varios MHz. En el caso que nos interesa, las frecuencias utilizadas son del orden de 40-100 kHz.

El principio del aparato consiste en la aplicación del efecto piezoeléctrico o del efecto de magnetostricción, ampliamente utilizados en las cabezas de tocadiscos, pero al revés. Ciertos cristales tales como el titanato de bario o el zirconato de plomo, son capaces de exhibir una vibración mecánica cuando se le aplica un campo eléctrico alternado. Cuando la frecuencia de excitación corresponde a la frecuencia natural del cristal, se produce un fenómeno de resonancia y una gran parte de la energía eléctrica se transforma en ondas ultrasónicas. Materiales como el níquel o la ferrita presentan un fenómeno similar cuando son excitados por un campo magnético alternado. La magnetostricción es sin embargo menos empleada que la piezoelectricidad por razones técnicas y económicas.

Uno de los dispositivos empleados en dispersión en línea es el llamado pito de Polhman, esquematizado en la figura 22.

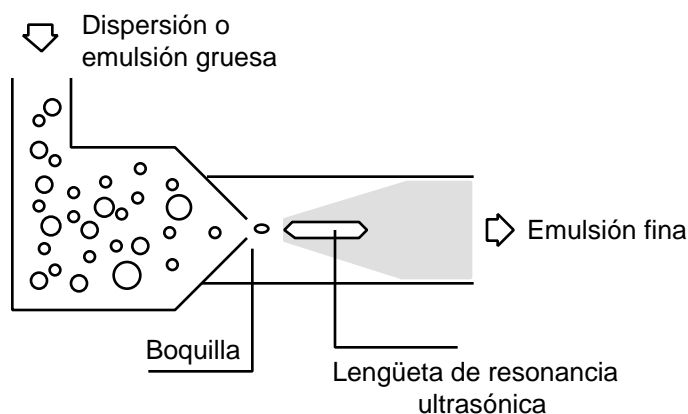


Figura 22. Esquema del emulsionador ultrasónico llamado pito de Pohlman.

Estos aparatos producen finas gotitas y tienen, a eficiencia similar, un requerimiento energético típicamente diez veces menor que los mezcladores y homogeneizadores.

Los estudios realizados muestran que existen dos mecanismos de acción de las ondas ultrasónicas, durante el proceso de emulsión.

El primero es la formación de ondas capilares, y la inestabilidad de las mismas cuando son sometidas a aceleraciones periódicas (Inestabilidad de Rayleigh-Taylor). A partir de una cierta amplitud, se produce una disrupción de la interfase, formándose gotas de diámetro igual a una fracción de la longitud de onda de las ondas estacionarias.

Otro mecanismo aparente es la ocurrencia de cavitación, es decir la formación de burbujas de vacío, en el seno del líquido. Cuando la presión se restaura, el fluido del borde de la burbuja logra velocidades supersónicas, y cuando la burbuja "implota", se produce una onda de choque considerable. Al ocurrir tal fenómeno cerca de una interfase, se produce la desintegración de la misma.

4.6.3.6. CONDENSACION DE VAPOR

Este método es único en su clase ya que no corresponde a una ruptura de la interfase, sino más bien a la creación de una sobresaturación local. En ciertos aspectos se asemeja a la emulsión espontánea.

Si un vapor de cualquier líquido es sobresaturado, tiende a depositarse sobre cualquier núcleo disponible, tal como partículas de polvo o de humo. Después de la formación de un núcleo, éste tiende a crecer por condensación de mayores cantidades de sustancia. Es el principio de la formación de los aerosoles.

4.6.3.7. EMULSIONACION ESPONTANEA

En ciertos casos se observa que se forma espontáneamente una emulsión, al contactar dos líquidos inmiscibles, sin necesidad de un aporte de energía mecánica. Tal fenómeno de emulsión espontánea se utiliza desde hace más de cuarenta años para preparación de emulsiones pesticidas de uso agrícola o veterinario, y se ha propuesto como un posible mecanismo de desplazamiento del crudo en los métodos de recuperación terciaria por inyección de surfactante. Se ha obtenido una evidencia fotomicrográfica de la presencia de una violenta inestabilidad interfacial cuando el tapón de surfactante hace contacto con el crudo en el medio poroso.

Entre los diferentes mecanismos propuestos para explicar la emulsión espontánea, el más razonable es el de la transformación de energía de naturaleza fisicoquímica a energía interfacial, de acuerdo al mecanismo de difusión y demixión propuesto por Ruschack y Miller (1972), y que interpreta fácilmente en un diagrama ternario surfactante-agua-aceite. En la figura 23 se ve que el camino de difusión de la fase acuosa cruce la zona difásica, situación en la cual la separación de fase es espontánea.

Este mecanismo se produce cuando el surfactante no está originalmente disuelto en la fase en la cual se encuentra al equilibrio, lo que motiva la transferencia del surfactante de una fase a la otra. En el caso de la figura 23 el surfactante hidrofílico está originamente en el aceite. Al pasar a la fase agua, recupera una energía fisico-química que está utilizada para producir la emulsión "espontánea".

4.6.3.8. OTROS MECANISMOS ASOCIADOS CON TRANSICIONES

Las miniemulsiones, son emulsiones casi transparentes con tamaño de gota extremadamente pequeño (100 Å o menos) más pequeño que lo que se puede lograr al agitar mecánicamente el sistema, y por tanto no se pueden fabricar mediante agitación mecánica. Se fabrican por transición de fase al atravesar la línea de inversión bien sea por cambio de formulación, bien sea por cambio de composición (ver partes C y D).

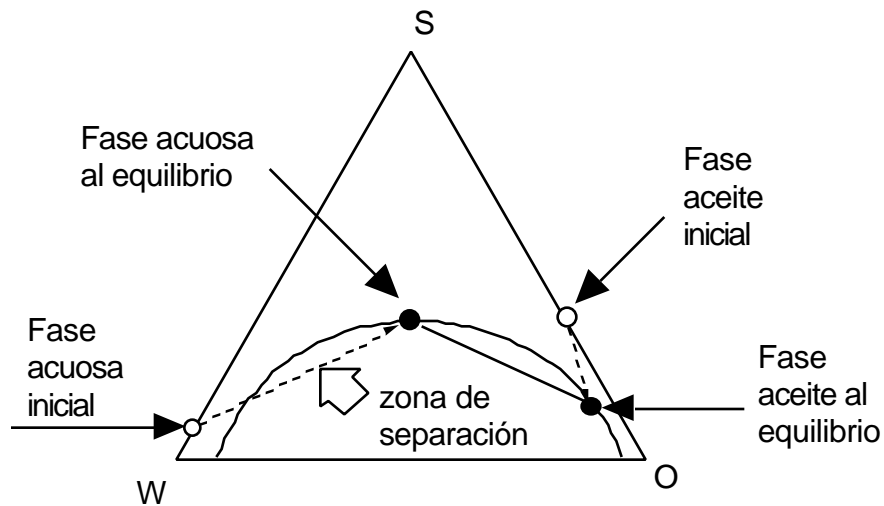


Figura 23 "Difusión y dimixión". El cambio representativo de la composición de la fase acuosa cruza la línea binodal.

REFERENCIAS

- BATCHELOR G.K. [1953], "Theory of Homogeneous Turbulence", Cambridge Univ. Press.
 CHARLES G. E., & MASON S. G. [1960a], *J. Colloid Sci.*, **15**, 105.
 HINZE J.O. [1955], "Turbulence", Mc Graw Hill.
 NAGATA S. [1975], "Mixing Principles and Applications", Halsted Press.
 RAYLEIGH Lord [1879], *Proc. London Math. Soc.*, **10**, 4.
 RUMSCHEIDT F. D., & MASON S. G. [1961b], *J. Colloid Sci.*, **16**, 238.
 RUSCHAK K. J., & MILLER C. A. [1972], *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, **11**, 534.
 SALAGER J. L., Emulsion properties and related know-how to attain them, in "Pharmaceutical emulsions and suspensions", F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., Chap. 3, pp. 73-125, Marcel Dekker, New York (2000)
 SHINNAR R., & CHURCH J. M. [1960], *Ind. & Eng. Chem.*, **52**, 253.
 TAYLOR G. I. [1932], *Proc. Roy. Soc. (London)*, **138A**, 41.
 TAYLOR G. I. [1934], *Proc. Roy. Soc. (London)*, **146A**, 501.
 TAYLOR G. I. [1954], *Proc. Roy. Soc. (London)*, **226A**, 34.
 TATTERSON G., [1991], "Fluid Mixing and Gas Dispersion in agitated tanks" Mac Graw Hill.

Texto: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su medición
Autor: Prof. Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP 747 Parte B
Versión # 2 (03/08/1999)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Derechos reservados

Prohibida la reproducción sin autorización del autor
o del editor (Lab. FIRP, ULA)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402957
e-mail: firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
<http://www.firp.ula.ve>