

Tamaño de gota: Factor determinante sobre la velocidad de clarificación de una emulsión o/w.

Drop size: Determining factor on o/w-emulsion clarification rate

Noboa, Glenda^{1*}; Márquez, Laura^{1,3}; López, Juan-Carlos².

¹Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP), Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

²Laboratorio de Química Experimental Aplicada (QUEXA), Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

³Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México.

*glenda@ula.ve

Resumen

En este trabajo se empleó un diseño de experimento factorial, 2^3 , para estudiar simultáneamente el efecto de tres factores (concentraciones de surfactante y ácido clorhídrico (HCl) y presencia de partículas nanométrica de sílice) sobre la velocidad de clarificación de emulsiones parafina/agua (o/w), durante los primeros 15 minutos luego de su formación, empleando Dodecil Sulfato de Sodio (DSS) como surfactante. La velocidad de clarificación se estudió con ayuda de un Turbiscan Classic MA 2000®, analizador óptico de luz retrodifusa y transmitida, y se correlacionó con el tamaño de gota $dv_{0,5}$ de las emulsiones, medido a través de un Malvern Mastersizer 2000®, analizador de tamaño de partículas. El análisis estadístico de los resultados reveló que la concentración de surfactante es el factor más influyente sobre la velocidad de clarificación. No obstante, analizando los fenómenos concernientes a la velocidad de clarificación en el nivel microscópico-molecular, por medio de la Ley de Stokes, el tamaño de gota resultó ser el factor determinante sobre la misma, que a su vez depende de la concentración del surfactante.

Palabras claves: Emulsión, estabilidad, tamaño de gota, Ley de Stokes, análisis factorial

Abstract

In this paper an experimental design 2^3 was used to simultaneously study the effect of three factors (concentrations of surfactant and hydrochloric acid (HCl) and the presence of nanometric silica particles) on the clarification rate of paraffin/water (o/w) emulsions, during the first 15 minutes after their formation. DSS was employed as surfactant. The clarification rate was study by mean of a Turbiscan MA 2000® Classic, an optical analyzer backscattered and transmitted light, and correlated with emulsion droplet size $dv_{0,5}$, measured by a Malvern Mastersizer 2000®, a particle size analyzer. Statistical analysis revealed that surfactant concentration showed to be the most important factor affecting the clarification rate. However, analyzing the phenomena concerning the clarification rate at the microscopic-molecular level, by means of Stokes' Law, the droplet size showed to be the determining factor on it, which in turn depends on the surfactant concentration.

Keywords: Emulsion stability, drop size, Stokes Law, factorial analysis

1 Introducción

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables en los que una fase líquida inmiscible se encuentra dispersa en otra en forma de pequeñas gotas. A pesar que la tendencia espontánea de una emulsión es la separación de las

fases como establece la termodinámica, éstas pueden ser estabilizadas cinéticamente mediante cambios en la distribución del tamaño de gotas hacia valores menores, alterando la viscosidad de las fases o induciendo la formación de una “barrera” energética que retarde la

coalescencia entre las gotas por medio del uso de un surfactante (Baret 2009).

Las aplicaciones que estos sistemas tienen, así como los problemas que pueden causar dependen sensiblemente del control que se tenga de su estabilidad, propiedad que se ha estudiado de manera indirecta a través de cambios en el tiempo de los distintos aspectos de la distribución de tamaño de gotas de la emulsión, del volumen de fase interna o externa clarificado, entre otros.

Las propiedades que definen el comportamiento de un sistema emulsionado, como la estabilidad, viscosidad, tamaño de gota, y otras, vienen determinadas directa o indirectamente por una variedad de factores, entre ellos: la temperatura, presión, composición química (formulación, naturaleza de las especies químicas, presencia de aditivos), "protocolo o modo de preparación" (aspectos fluomecánicos relacionados con la emulsificación, secuencias de adición, formas de entregar la energía, tiempos de agitación, etc.) (Salager y col. 2000); y recientemente presencia de partículas (Binks 2002).

Todos esos factores se configuran en una serie de fenómenos complejos que dan cuenta de la estabilidad en cualquier aspecto de cuatro etapas básicas: a) separación parcial de las fases o "sedimentación", b) drenaje de la película interfacial, c) coalescencia y crecimiento de las gotas y, finalmente, d) separación de las fases (Baret 2009).

La primera etapa, que deviene en la floculación de las gotas de fase interna, representa el principal enfoque de este trabajo. Dicha etapa se puede estudiar, de manera cualitativa, bajo la Ley de Stokes, la cual describe una relación directa entre el tamaño de gotas de la emulsión y la velocidad de sedimentación (Frising 2008, Clifton 1999, Delgado 2013, Capek 2004). Aunque la ley de Stokes es válida para una esfera rígida en un medio infinito, Robins (2000) encontró que la misma predice bastante bien la sedimentación de un sistema emulsionado en el que el tamaño de gota presente una distribución unimodal.

Para el desarrollo de la investigación se emplea un programa experimental fundamentado en un diseño factorial 2^3 , para estudiar el efecto de tres factores: concentraciones de surfactante y de HCl y presencia de partículas de sílice nanométrica, sobre la estabilidad de emulsiones o/w en la primera etapa de vida de los sistemas emulsionados (etapa de sedimentación). Para ello, se monitorea la velocidad de clarificación de la fase externa (fase acuosa) en el tiempo y

el tamaño de gota de las emulsiones. El diseño factorial permite determinar cuáles de los factores analizados ejercen un efecto significativo sobre la velocidad de clarificación de las emulsiones. Los resultados se explican a partir de la ley de Stokes y se propone un mecanismo de acción para describir los fenómenos involucrados, apoyado en un bosquejo de las fuerzas más significativas que actúan sobre las gotas de la emulsión.

2 Procedimiento Experimental

2.1 Materiales:

Para llevar a cabo este estudio se empleó un surfactante aniónico (dodecil sulfato de sodio (DSS)), cuyo HLD estimado a partir de parámetros establecidos en la literatura (Salager y col. 2001) resulta de -4.3, alta tendencia a formar emulsiones fase externa acuosa. Parafina líquida con un número equivalente de átomos de carbono (EACN) igual a 14, densidad $0,8382\text{g/cm}^3$ y viscosidad $21,20\text{ cP}$ a 25°C , adquirida de la empresa Científica Andina (Mérida-Venezuela). Agua destilada procesada a través de Milli-Q® [Conductividad a 25°C : $0,085\ \mu\text{S/cm}$]. Ácido Clorhídrico fumante al 37% (Merk®). Polvo de sílice con tamaño promedio de partículas de 15nm .

El tamaño de gota de las emulsiones se midió con un Malvern, Mastersizer 2000®, analizador de tamaño de partícula por difracción de luz coherente, el cual posee un rango de medición entre $0,04$ y $2000\ \mu\text{m}$ y reporta los datos a partir de la distribución acumulada de tamaño de gota en número o volumen; aquí se usó el diámetro, $dv_{0,5}$, aquel por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen de las gotas. Las velocidades de clarificación se obtuvieron mediante los datos reportados por un analizador óptico de luz retrodifusa y transmitida, Turbiscan Classic MA 2000®. Para preparar las emulsiones se usó un agitador de hélice Eurostar Power Control Visc (IKA, Alemania).

2.2 Métodos:

Se emplea un programa experimental fundamentado en un diseño factorial 2^3 aplicado con el fin de evaluar simultáneamente el efecto de los factores, concentración de surfactante, presencia de partículas de sílice y concentración de HCl sobre la primera etapa de vida de una emulsión o/w, la velocidad de clarificación de la fase externa (acuosa); esto es, la velocidad con que el líquido intergotas se drena. Todas las emulsiones se formaron a una relación agua/aceite,

WOR, igual a 1, con un volumen total de 6ml, agregando consecutivamente en un tubo de ensayo solución surfactante, agua, suspensión de partículas de sílice (en los experimentos en los que requiriese), y parafina. Luego, se agita durante cinco minutos a 14000 rpm; se adiciona HCl en los casos que lo amerite de acuerdo al diseño experimental, y se agita nuevamente durante un minuto. Todos los factores se variaron a dos niveles: la concentración de surfactante a 25y 100mM, la de HCl a 4 y 40mM, y la de sílice a 0.00 y 0.01%p/v, lo cual resulta en ocho tratamientos posibles (ocho conjunto de condiciones experimentales o de operación), a dos réplicas, para un total de 16 corridas experimentales (ver tablas 1 y 2). Este tipo de diseño permite evaluar, no sólo el efecto de los tres factores sino también el de sus interacciones, todo a la vez. Para cumplir con el principio estadístico crítico de la independencia de las observaciones, se aleatoriza el orden en que se ejecutan las distintas corridas experimentales a modo de eliminar errores de naturaleza sistemática, dejando sólo el “ruido”, natural; esto se hace mediante una rutina del software Microsoft® Excel. Se ejecutan en dicho orden las distintas corridas experimentales, y los resultados de altura de clarificación, para un valor de tiempo determinado, se organizan tal como muestra la tabla 2; a estos datos se aplica el algoritmo de Yates (Montgomery 2001) para estimar los efectos de los distintos factores y el de las interacciones entre ellos. El análisis de varianza (ANOVA), por otra parte, dice cuáles de los efectos, si los hay, son diferentes de cero, mediante un criterio de significancia estadística.

La estabilidad de las emulsiones se estudió monitoreando la velocidad de clarificación en el tiempo o bien, la altura de la fase acuosa clarificada (en mm), en los primeros 15 minutos luego de su formación. La emulsión preparada se vierte inmediatamente en tubos especiales del Turbiscan y se programa el equipo para tomar la medida de altura de la fase acuosa separada en el tiempo, la cual se representa gráficamente.

Tabla 1. Niveles de los Factores estudiados de acuerdo al diseño experimental 2³

Factor	Nivel del Factor	
	-	+
X1: Concentración de partículas, %p/v	0	0,01
X2: Concentración de Surfactante, mM	25	100
X3: Concentración de HCl, mM	4	40

3 Resultados

La figura 1, muestra la velocidad de clarificación de los sistemas emulsionados con DSS. Se puede apreciar claramente que aquellos sistemas con concentración de surfactante de 100 mM presentan menor velocidad de clarificación, que aquellos a 25 mM.

Tabla 2. Modelo de un diseño de experimentos 2³

Nº de corrida	Nivel del factor			Tratamientos		
	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{1i}	Y _{2i}	Y _p
1	-	-	-	Y ₁₁	Y ₂₁	Y _{p1}
2	+	-	-	Y ₁₂	Y ₂₂	Y _{p2}
3	-	+	-	Y ₁₃	Y ₂₃	Y _{p3}
4	+	+	-	Y ₁₄	Y ₂₄	Y _{p4}
5	-	-	+	Y ₁₅	Y ₂₅	Y _{p5}
6	+	-	+	Y ₁₆	Y ₂₆	Y _{p6}
7	-	+	+	Y ₁₇	Y ₂₇	Y _{p7}
8	+	+	+	Y ₁₈	Y ₂₈	Y _{p8}

Y_{ni}: resultado del experimento i; Y_p: promedio de los resultados para el experimento i; X_i: Factor estudiado

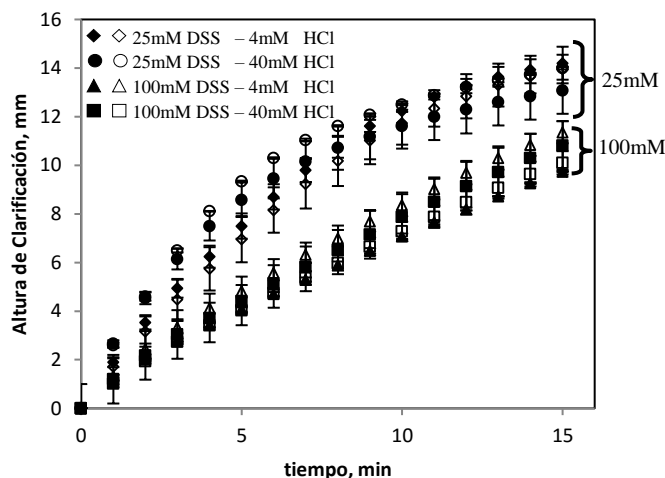


Figura 1. Estabilidad; altura de la fase acuosa clarificada en función del tiempo, para varios sistemas de emulsiones Parafina-DSS-agua en presencia de HCl y partículas de sílice, de acuerdo al diseño experimental mostrado en la tabla 2. Los caracteres vacíos indican 0% SiO₂ de sílice, mientras que los rellenos, 0,01% p/v SiO₂.

La tabla 3 muestra la matriz de diseño del experimento, el algoritmo de Yates y los efectos estimados de los distintos factores (concentración de surfactante, presencia de partículas y concentración de HCl) y de sus interacciones sobre la velocidad de clarificación. De éste análisis se puede apreciar que la concentración de DSS tiene un efecto mucho

mayor que el resto de los factores y el de sus interacciones; el signo negativo significa que es contrario a la dirección de la respuesta observada; esto es, un aumento en el nivel del factor disminuye la velocidad de clarificación y viceversa. Por otra parte, el análisis de varianza muestra que hay evidencia significativa ($F_{1,8} \gg 5,32$) que sugiere que la

concentración del surfactante tiene un efecto real y que no hay evidencias estadísticas significativas para negar que los efectos de los otros factores y el de las distintas interacciones sean distintos de cero ($F_{7,8} \geq 3,73$), esto es, se consideran despreciables.

Tabla 3. Matriz de Diseño experimental, mostrando los resultados del Algoritmo de Yates y el efecto de los factores sobre la velocidad de clarificación, para el sistema con DSS. X_1 = presencia de partículas X_2 =Concentración de Surfactante X_3 =Concentración de HCl.

N° Corrida	Algoritmo de Yates										
	X_1	X_2	X_3	Réplica 1	Réplica 2	Promedio	1	2	3		Efectos
1	0	25	4	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	prom	13.4
2	0.01	25	4	13.9	15.9	13.9	15.9	13.9	15.9	X_1	-0.3
3	0	100	4	12.9	12.5	12.9	12.5	12.9	12.5	X_2	-2.6
4	0.01	100	4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	X_1X_2	0.1
5	0	25	40	15.0	14.9	15.0	14.9	15.0	14.9	X_3	-0.2
6	0.01	25	40	13.5	14.7	13.5	14.7	13.5	14.7	X_1X_3	0.3
7	0	100	40	11.5	11.8	11.5	11.8	11.5	11.8	X_2X_3	0.2
8	0.01	100	40	12.7	12.4	12.7	12.4	12.7	12.4	$X_1X_2X_3$	0.8

La *velocidad de clarificación* en la etapa inicial de vida de una emulsión es directamente proporcional a la *velocidad* con que ascienden las gotas (Robins2000). Según E. Dickinson (1986), en una emulsión O/W, este fenómeno resulta en lo que se conoce como *creaming*, el mismo se refiere a la “sedimentación en la parte superior de una fracción mucho más concentrada en gotas y de aspecto cremoso. Este fenómeno se da como consecuencia de la acción de la gravedad o un campo centrífugo sobre las gotas de la emulsión cuya densidad es menor a la de la fase continua y distribución de tamaño mono-dispersa.

Teóricamente (Dickinson 1986) durante el “creaming” la velocidad v_c de una gota esférica de radio r moviéndose a través de un líquido (fase continua) de densidad ρ_e y viscosidad μ_e , viene dada por:

$$v_c = \frac{2|\rho_i - \rho_e| \cdot g \cdot r^2 (\mu_i + \mu_e)}{3\mu_e (2\mu_i + 3\mu_e)}$$

donde ρ_i y μ_i son la densidad y viscosidad del líquido que constituye la gota. Para el caso en que $\mu_i \ll \mu_e$, la velocidad v_c resulta un 50%, mayor que la predicha por la Ley de

Stokes; mientras que, para $\mu_i \gg \mu_e$, v_c se aproxima a aquella predicha por la Ley de Stokes.

Para el sistema estudiado se tiene que $\mu_{parafina} \gg \mu_{agua}$, lo cual sitúa este caso en la segunda condición, $\mu_i \gg \mu_e$. Esto sugiere que, la velocidad de clarificación se pudiera correlacionar con el tamaño de gota. En este sentido, se aplica el análisis factorial sobre el tamaño de gota de las emulsiones a fin de determinar si los factores que modifican la velocidad de clarificación ejercen el mismo impacto sobre el tamaño de gota. La tabla 4 revela que el único factor determinante sobre el tamaño de gota es la concentración de surfactante.

4 Discusión de Resultados

De la tabla de efectos, y del análisis de varianza, sólo la concentración de surfactante resultó tener efecto sobre la velocidad de clarificación. Esto también se puede apreciar en la figura 1, a mayor concentración, la velocidad de clarificación es menor en cualquier instante de tiempo, sin importar la concentración de HCl o la presencia de partículas de sílice.

Con la idea de dar una explicación desde el punto de vista microscópico a estos resultados y proponer un mecanismo para el fenómeno de la transferencia de masas, se midieron los tamaños de gotas de distintas emulsiones a los dos niveles de concentración de surfactante, observándose en todos los casos que el tamaño de gota es siempre menor a mayor concentración, 100mM. Para un mismo volumen de gotas, tanto la fuerza como la aceleración de la gravedad son las mismas, sin importar su tamaño; en cambio las fuerzas de fricción que se dan a nivel de la superficie de las gotas son altamente dependientes del área superficial de las mismas, la cual para un mismo volumen de gotas se ve incrementada considerablemente con la disminución de su tamaño. Esto se muestra en el bosquejo presentado en la figura 5. La fuerza neta de flotación, resultante de la gravedad y la diferencia de densidades, es la misma en ambos conjuntos de gotas, mientras que la fuerza superficial (resultante de las fuerzas de fricción viscosas, sobre las superficies de las gotas, que ofrecen una resistencia al movimiento de las mismas) es mucho mayor para las gotas más pequeñas, debido a que tiene mucho más área; consecuentemente, la resultante de fuerza es menor para el conjunto de gotas pequeñas que para el de las grandes.

Todo lo anterior deriva en una menor aceleración de las primeras respecto a las segundas y, en consecuencia, una velocidad de clarificación más baja para sistemas con gotas pequeñas que para aquellos con gotas grandes. Así, para los casos con tamaños de gotas estudiados, la resultante de las fuerzas de flotación en contraposición a las fuerzas de fricción superficial dominan el fenómeno de drenaje de líquido intergotas (velocidad de clarificación), resultando en un efecto neto de “sedimentación” o “creaming.” Bajo estas condiciones (tamaño de gotas), otros fenómenos como los electrocinéticos o de otra naturaleza parecen no tener efectos significativos sobre la velocidad de clarificación. Esto se validó con resultados de otros sistemas con surfactantes de distinta naturaleza (Noboa 2015).

Finalmente, se quiere dejar claro con este trabajo que a pesar de que existe una relación entre la respuesta estudiada (velocidad de clarificación) y los factores que la afectan (concentración de surfactante), ésta no es directa; sino que en realidad estos factores afectan la concentración superficial de surfactante en la interface agua-aceite, lo cual se traduce en una disminución de la tensión interfacial que a su vez produce una distribución de tamaño de gota determinado para un trabajo mecánico dado (Noboa 2015). El tamaño de gota es entonces la característica intermedia que determina la intensidad y cinética de los distintos fenómenos que dan

cuenta de la velocidad de clarificación; en otras palabras, el tamaño de gotas determina la magnitud de la fuerza de empuje y en consecuencia de la velocidad de clarificación.

Tabla 4. Algoritmo de Yates en la estimación de los efectos de los factores X_1 = Concentración de partículas; X_2 =Concentración de Surfactante; X_3 =Concentración de HCl, sobre el tamaño de gota de sistemas de emulsiones con DSS, partículas y HCl.

Nº Corrida	X_1	X_2	X_3	Tamaño Prom. De gotas (μm)	Yates	Efectos
1	0	25	4	63,5	prom	52,2
2	0,01	25	4	61,0	X_1	-2,9
3	0	100	4	45,9	X_2	(-17,4)
4	0,01	100	4	42,2	$X_1 X_2$	0,3
5	0	25	40	61,4	X_3	-2,0
6	0,01	25	40	57,6	$X_1 X_3$	0,3
7	0	100	40	43,6	$X_2 X_3$	0,8
8	0,01	100	40	42,2	$X_1 X_2 X_3$	0,9

Vale mencionar que el diseño experimental resultó una herramienta muy útil que facilitó el análisis de siete efectos simultáneamente sobre dos respuestas, lo que coadyuvó a diferenciar el mecanismo del fenómeno de transferencia de masas asociado al “creaming”.

5 Conclusiones

En el estudio realizado, la concentración de surfactante resultó ser el único factor con un efecto importante sobre la velocidad de clarificación, operando de manera inversa, a mayor concentración de surfactante menor la velocidad de clarificación y viceversa. La concentración de surfactante afecta el tamaño de gotas de las distintas emulsiones resultando menor tamaño de gota a mayor concentración. Hay una relación directa entre el tamaño de gotas de las emulsiones y la velocidad de clarificación que éstas presentan. Se propuso un mecanismo fenomenológico, en el nivel microscópico-molecular, para explicar la velocidad de clarificación de las emulsiones, formadas a las distintas condiciones estudiadas, fundamentado en la ley de Stokes y las leyes que gobiernan la adsorción de los sistemas surfactantes.

La aplicación de un análisis factorial para estudiar el efecto de distintas variables a la vez sobre la velocidad de clarificación de un sistema dado es de gran utilidad para el investigador, pues da una orientación sobre la dirección en la

que debe dirigirse la experimentación, con un número “reducido” de experimentos.

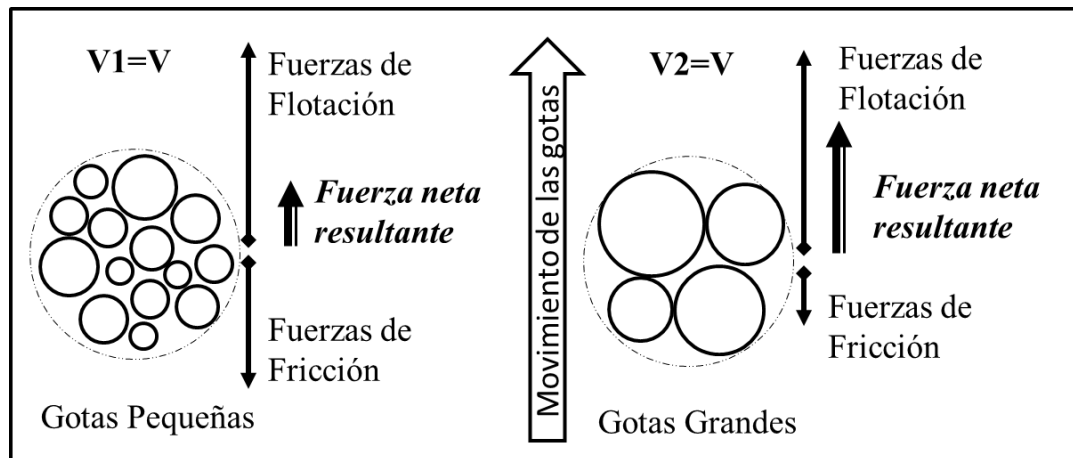


Figura 5. A) Diagrama de fuerzas que actúan sobre gotas individuales, de diferente tamaño. La longitud de las flechas da cuenta de la magnitud de la Fuerza. B) Fuerza neta resultante de dos sistemas de igual volumen de fase aceite pero diferente tamaño de gota.

Referencias

- Baret J, 2009, Kinetic Aspects of Emulsion Stabilization by Surfactants: A Microfluidic Analysis, *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, pp. 6088-6093.
- Binks B, Clint T, 2002, Solid wettability from surface energy components: relevance to Pickering Emulsions, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 1270-1273.
- Capek I, 2004, Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 107, pp. 125-155.
- Clifton J, McDonald P, Plater A, Oldfield F, 1999, An investigation into the efficiency of particle size separation using Stokes' law, *Earth Surface Processes and Landforms*, Vol. 24, pp. 725-730
- Delgado J, Gutierrez C, Salazar F, Guevara M, mercado R, Pereira J, 2013, Aplicación de conceptos clásicos de la Física en la práctica ingenieril. La ley de Stokes como herramienta conceptual en el análisis de procesos de deshidratación del petróleo. *Educ. quím.*, Vol. 24, No 1, pp. 57-62.
- Dickinson D, 1986, Emulsions, *Annual Reports C. The Royal Society of Chemistry*, London, pp.31-38.
- Montgomery D, 2001, *Design and analysis of experiments*. 5th ed., New York, John Wiley&Sons.
- Noboa G, 2015. Estudio factorial sobre la influencia de diversos aditivos en la estabilidad de emulsiones. Trabajo de grado para optar al título de Magister Scientiae en Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Robins M, 2000, Emulsions - Creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 5, pp. 265-272.
- Salager J, Antón R, Andérez J, Aubry J, 2001, Formulation des microémulsions par la méthode HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. Génie des Procédés J2-157.

Salager J, y col., 2000, Current Phenomenological Know-How and modeling o Emulsion Inversion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, pp. 2665-2676.

Recibido: 15 de noviembre de 2016

Aceptado: 02 de junio de 2017

Noboa, Glenda: M.Sc en Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

López, Juan Carlos: Ph.D en Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela; correo: quexajc@gmail.com

Márquez, Laura: Ph.D en Ciencias Aplicadas, ULA. PhD en Física, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México; correo: lauramarsantis@gmail.com