

EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE FLOCULACIÓN DE NANOEMULSIONES ACEITE/AGUA.

1) DESARROLLO DE EXPRESIONES TEÓRICAS PARA LA TURBIDEZ DE UNA NANOEMULSIÓN

KAREEM RAHN-CHIQUE, ANTONIO M. PUERTAS,
MANUEL S. ROMERO-CANO, CLARA ROJAS y GERMAN URBINA-VILLALBA

RESUMEN

Puertas y de las Nieves (1997) desarrollaron un formalismo teórico que permite la determinación de la constante de floculación de una suspensión a partir de la variación temporal de su turbidez. En este trabajo, se realizan modificaciones adecua-

das del desarrollo teórico referido, a objeto de evaluar los valores de la constante de floculación de nanoemulsiones aceite/agua estabilizadas por surfactantes iónicos.

 Una emulsión aceite/agua es una dispersión de aceite (O) en agua (W) estabilizada cinéticamente, lo cual se logra generalmente con la adición de un agente de acción superficial denominado surfactante. A diferencia de las suspensiones, las emulsiones están sujetas a varios procesos de desestabilización que incluyen coalescencia, maduración de Ostwald e inversión de fases, además de floculación y formación de crema. Estos fenómenos son interdependientes y ocurren simultáneamente. En una emulsión típica, las gotas tienen tamaño micrométrico y se deforman sustancialmente. Su mecanismo de coalescencia implica la formación de una película plano-paralela O/W/O, la aparición de ondas capilares y la nucleación de agujeros. La velocidad

de agregación de las gotas está sustancialmente influenciada por la fuerza de flotación, ya que a diferencia de las partículas de látex, la densidad de los aceites varía entre $0,6$ y $0,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo cual genera una cantidad sustancial de crema en un corto tiempo.

La dinámica de agregación de gotas sujetas a coalescencia ha sido estudiada extensamente por nuestro grupo empleando simulaciones de gotas no deformables (Urbina-Villalba y García-Sucre, 2000; Urbina-Villalba *et al.*, 2004, 2005a, b, 2006, 2009; Urbina-Villalba, 2009) y deformables (Urbina-Villalba, 2009; Rojas *et al.*, 2010a, b; Torro-Mendoza *et al.*, 2010; Osorio y Urbina-Villalba, 2011). La deformación de las gotas depende de su tamaño, las interacciones hidrodinámicas, fuerzas coloidales

y fuerzas superficiales (Ivanov *et al.*, 1999; Tabor *et al.*, 2011). Simulaciones recientes han permitido ubicar el umbral de deformación alrededor de $2,5\mu\text{m}$ (Dickinson *et al.*, 1988; Basheva *et al.*, 1999; Rojas *et al.*, 2010a). Gotas con radios más pequeños se comportan generalmente como partículas rígidas no-deformables. Sin embargo, la adsorción de surfactante determina las propiedades interfaciales de las gotas tales como tensión, carga, movilidad del fluido, etc. Estas propiedades cambian la deformabilidad de las gotas, así como también sus potenciales de interacción, tensores hidrodinámicos y su mecanismo de coalescencia (Rojas *et al.*, 2010a). En consecuencia, todos los procesos de desestabilización dependen de la distribución de surfactante en el sistema, y esta distribución cambia continuamente

PALABRAS CLAVE / Agregación / Coalescencia / Emulsión / Floculación / Nano /

Recibido: 16/04/2012. Modificado: 03/08/2012. Aceptado: 07/08/2012.

Kareem Rahn-Chique. Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela (UCV). Profesional Asociado a la Investigación (PAI-C2) del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). e-mail: krahm@ivic.gob.ve

Antonio M. Puertas. Doctor en Física, Universidad de Granada, España. Profesor, Universidad de Almería, España. e-mail: apuertas@ual.es

Manuel S. Romero-Cano Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Granada, España. Profesor, Universidad de Almería, España. e-mail: msromero@ual.es

Clara Rojas. Doctora en Física, IVIC, Venezuela. Investigadora, IVIC, Venezuela. e-mail: clara-roj@gmail.com.

German Urbina-Villalba. Doctor en Ciencias mención Química, UCV, Venezuela. Investigador, IVIC, Venezuela. Dirección: Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física, IVIC. Apartado 21827A. Caracas, Venezuela. e-mail: guv@ivic.gob.ve

a medida que dichos procesos evolucionan. Es por ello que las simulaciones pueden resultar útiles a la hora de predecir la estabilidad de una emulsión.

Durante muchos años nuestras simulaciones estuvieron exclusivamente dedicadas a estudiar el comportamiento de gotas no-deformables estabilizadas con surfactantes iónicos. Aunque los cálculos confirmaron la mayoría de las predicciones de la teoría DLVO, aparecieron algunas diferencias importantes. De acuerdo a las simulaciones (Urbina-Villalba, 2009), el umbral de estabilidad de una dispersión ocurre tan pronto como el máximo repulsivo del potencial de interacción entre partículas (V_T) comienza

a aparecer: $\frac{\partial V_T}{\partial r_{ij}} = 0$ y $\frac{\partial^2 V_T}{\partial r_{ij}^2} < 0$ (donde r_{ij}

es la distancia entre las partículas i y j). El comportamiento de los sistemas depende fuertemente de la concentración de surfactante y del área interfacial total de la emulsión. Si el exceso superficial del surfactante es aproximadamente constante, como ocurre a muy bajas ó muy altas concentraciones de surfactante, se observan (Urbina-Villalba *et al.*, 2006) regímenes de agregación similares al que muestran las partículas sólidas suspendidas en un líquido: DLCA (agregación de flóculos controlada por difusión) y RLCA (agregación de flóculos controlada por reacción). Estos casos difieren en la topología de los agregados formados y en sus coeficientes fractales. Sin embargo, a concentraciones intermedias de surfactante, el área interfacial total disminuye como consecuencia del proceso de coalescencia. Por tanto, el surfactante excedente debe redistribuirse en el sistema a fin de re-establecer su equilibrio de adsorción (Ghosh y Juvekar, 2002; Hu y Lips, 2003; Urbina-Villalba *et al.*, 2005a, b, 2009; Gauer *et al.*, 2009, 2010; Grimes *et al.*, 2010). En este caso, el potencial eléctrico superficial de las gotas evoluciona dinámicamente, promoviendo una estabilización progresiva de la emulsión con respecto a floreción y coalescencia por debajo del umbral de deformación. Así, el coeficiente fractal de los agregados formados se incrementa progresivamente con el tiempo, alcanzando valores superiores a los de los agregados convencionales.

Es evidente que el comportamiento dinámico de las emulsiones es mucho más complejo que el de las suspensiones. Por lo tanto, la cuantificación de los procesos que conducen a la desestabilización es más difícil, aún cuando las variables relevantes involucradas estén claramente identificadas. En este trabajo se introduce un nuevo modelo teórico de la turbidez, que depende del

tamaño promedio de las gotas y de su constante de floreción. Este modelo es un formalismo aproximado que permite cuantificar la estabilidad de las nanoemulsiones. El ajuste de las expresiones teóricas a los datos experimentales permite la evaluación de una constante de floreción o de una constante mixta de floreción-coalescencia, dependiendo de la salinidad del sistema.

Teoría

Smoluchowski (1917) consideró la cinética de floreción irreversible de una dispersión homogénea, compuesta inicialmente por partículas sólidas suspendidas en un líquido. La concentración de agregados de k partículas primarias (agregados de tamaño k) existentes en una dispersión a un tiempo t ($n_k(t)$) resulta del balance entre los agregados producidos por las colisiones de clusters más pequeños de tamaño i y j (tal que $i+j=k$), y el número de agregados de tamaño k que se pierden por una colisión con agregados de cualquier otro tamaño:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{i=k-1} k_{ij} n_i(t) n_j(t) - n_k(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{ik} n_i(t) \quad (1)$$

El kernel de la Ec. 1 es el conjunto de velocidades de coagulación entre agregados de tamaño i y j: $\{k_{ij}\}$. Suponiendo velocidades iguales de floreción para todos los agregados de distinto tamaño, ($k_{ij} = k_f$), Smoluchowski dedujo una ecuación analítica simple para el cambio del número total de agregados (n_a) en función del tiempo:

$$n_a = \frac{n_0}{(1+k_f n_0 t)} \quad (2)$$

donde n_0 : representa el número inicial de agregados ($n_a(t=0) = n_0$). Adicionalmente, Smoluchowski estimó un valor para la constante de floreción $k_f = 4k_B T / 3\eta$ (donde k_B , T y η son la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta y la viscosidad de la fase externa, respectivamente) considerando que el movimiento de las partículas era debido a su interacción térmica con el solvente (movimiento browniano).

Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948, 1948) introdujeron el efecto de los potenciales atractivo (V_A) y electrostático (V_E) en el proceso de floreción. De acuerdo a su teoría (DLVO), el potencial de interacción total entre dos partículas, ($V_T = V_E + V_A$) muestra un mínimo primario, una barrera repulsiva y un mínimo secundario. La floreción en el mínimo primario se considera irreversible

debido a la gran magnitud de la fuerza de van der Waals a cortas distancias. De acuerdo a esta teoría el umbral de desestabilización ocurre cuando el máximo de barrera repulsiva del potencial es igual a cero ($V_T = 0$ y $\frac{\partial V_T}{\partial r_{ij}} = 0$). Barreras repulsivas distintas de cero proporcionan estabilidad cinética al sistema con respecto a floreción irreversible (Chandrasekar, 1943; Kramer, 1943).

De acuerdo al esquema propuesto por Smoluchowski (1917), el proceso de agregación se inicia con la formación de dobletes:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11} n_1^2 - k_{12} n_1 n_2 - \dots \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{k_{11}}{2} n_1^2 - k_{12} n_1 n_2 - \dots \quad (4)$$

donde n_1 y n_2 son las concentraciones de singletes y dobles.

En general, la turbidez de una dispersión coloidal puede definirse (Lips *et al.*, 1971; Lips y Willis, 1973) como

$$\tau = \sum_{k=1}^{\infty} n_k(t) \sigma_k \quad (5)$$

donde n_k : número de agregados de k partículas por unidad de volumen existentes en la suspensión, y σ_k : su sección transversal óptica. Diferenciando la Ec. 5 se obtiene

$$\frac{d\tau}{dt} = \sigma_1 \frac{dn_1}{dt} + \sigma_2 \frac{dn_2}{dt} + \dots \quad (6)$$

A tiempos muy cortos ($t \rightarrow 0$), n_2 se aproxima a cero y por tanto el segundo término del lado derecho de las Ecs. 3, 4 y 5, y los términos siguientes pueden ser despreciados. Así, combinando las Ecs. 3, 4, 5 y 6 se obtiene

$$\left(\frac{d\tau}{dt} \right)_0 = 230 \left(\frac{d\text{Abs}}{dt} \right)_0 = \left(\frac{1}{2} \sigma_2 - \sigma_1 \right) k_{11} n_0^2 \quad (7)$$

donde σ_1 y σ_2 : secciones transversales ópticas de una partícula esférica y de un doblete, $\tau = (1/L) \ln(I_0/I)$, $\text{Abs} = \log(I_0/I)$: absorbancia de la dispersión, I: intensidad de la luz emergente de la celda de ancho L (generalmente 10^{-2} m), y I_0 : intensidad de la luz incidente.

Las secciones transversales referidas arriba pueden ser evaluadas usando una teoría adecuada de dispersión de luz. En este caso, la constante de agregación para la formación de dobletes (k_{11}) puede ser obtenida mediante medidas de turbidez.

Rayleigh, Gans, y Debye (RGD; Kerker, 1969) formularon una teoría apropiada de dispersión de luz, res-

tringida a partículas pequeñas con bajo índice de refracción. Esta teoría es válida siempre y cuando

$$C_{RGD} = (4\pi a/\lambda)(m-1) \ll 1 \quad (8)$$

donde λ : longitud de onda de la luz en el medio ($\lambda = \lambda/nm$; con nm : índice de refracción del medio y λ : longitud de onda de la luz incidente), a : radio de la partícula y m : índice de refracción relativo entre la partícula y el medio.

Modelos Teóricos para la Estimación de la Curva de Turbidez

Agregación de gotas de emulsión (modelo M1)

Puertas y de las Nieves (1997) y Puertas *et al.* (1998) desarrollaron un método general para la evaluación de las secciones transversales promedio de un agregado de tamaño k . La sección transversal total del agregado resulta de tres contribuciones que toman en cuenta las posibles estructuras que podrían generarse entre cada subconjunto de cuatro partículas que conforma el agregado. Las contribuciones pueden clasificarse de acuerdo al número de partículas que separa los extremos de la referida sección: ninguna (cero), una o dos partículas.

Dentro de la aproximación de RGD, la sección transversal de un agregado de k esferas de radio a puede ser expresada (Kerker, 1969) como

$$\sigma_k = \frac{4}{9} \pi a^2 \alpha^4 (m-1)^2 \int_0^\pi P_k(\theta) (1+\cos^2 \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (9)$$

donde θ : ángulo de dispersión, $\alpha = 2\pi a/\lambda$, y $P_k(\theta)$: factor de forma que se define como

$$P_k(\theta) = P_1(\theta)(k+A_k) \quad (10)$$

donde P_1 viene dado por

$$P_1(\theta) = \left(3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)^2 \quad (11)$$

donde $u = 2\alpha \sin(\theta/2)$. El valor de A_k viene determinado por

$$A_k = \sum_{p,q: p \neq q}^k \frac{\sin(hs_{pq})}{hs_{pq}} \quad (12)$$

donde s_{pq} : distancia entre los centros de las esferas p y q del agregado de tamaño k , y $h = u/a = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$.

Puertas *et al.* solamente consideraron en la sumatoria anterior (Ec. 12) los términos correspondientes a pares de partículas separadas por dos o menos partículas. Siguiendo este procedimiento, el valor promedio de A_k puede ser calculado

si se considera que todas las estructuras de k partículas son igualmente probables. En este caso se tiene que

$$\begin{aligned} \langle A_k \rangle = & \sum_{p,q: p \neq q}^k \left\langle \frac{\sin(hs_{pq})}{hs_{pq}} \right\rangle \gg 2(k-1) \frac{\sin(2ha)}{2ha} + \\ & 2(k-2) \frac{3}{2\pi} \int_0^{2\pi/3} \frac{\sin(4u \cos(\gamma/2))}{2u \cos(\gamma/2)} d\gamma + \\ & 2(k-3) \frac{9}{16\pi^2} \int_{-2\pi/3}^{2\pi/3} d\gamma_1 \int_{-2\pi/3}^{2\pi/3} d\gamma_2 \frac{\sin(hl(\gamma_1, \gamma_2))}{hl(\gamma_1, \gamma_2)} \end{aligned} \quad (13)$$

con

$$l(\gamma_1, \gamma_2) = 2a \left[1 + 2\cos(\gamma_1) + 2\cos(\gamma_2) + 4\cos^2 \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)}{2} \right] \quad (14)$$

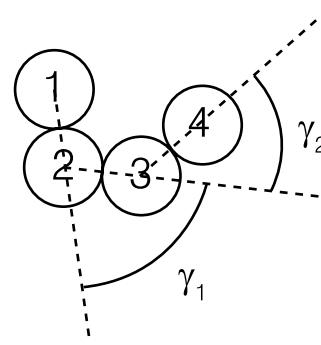


Figura 1. Definición de γ_1 y γ_2 para un agregado de cuatro partículas.

Los ángulos γ_1 y γ_2 son mostrados en la Figura 1. Así, las secciones transversales ópticas promedio pueden evaluarse de manera numérica, a partir de las Ecs. 9, 10 y 13.

Para el caso de partículas sólidas que se agregan irreversiblemente, la turbidez puede evaluarse empleando las expresiones de n_k obtenidas por Smoluchowski:

$$\tau_{M1} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k (k_f, t) \sigma_{k,a} \quad (15)$$

donde $\sigma_{k,a} = \sigma_k$ es la sección transversal óptica de los flóculos producidos por agregación únicamente, y

$$n_k = \frac{n_0 (k_f n_0 t)^{k-1}}{(1+k_f n_0 t)^{k+1}} \quad (16)$$

Puertas y de las Nieves (1997) emplearon como parámetros de ajuste a la constante cinética y el tiempo t_0 , el cual representa el instante de tiempo al cual se inicia el proceso de agregación. Los cálculos teóricos fueron comparados con datos experimentales provenientes de la agregación de suspensión de látex, obteniéndose

una buena concordancia entre la teoría y el experimento. En particular, el modelo que aquí llamaremos M1 se refiere a la aplicación directa de esta metodología para el caso de emulsiones.

Coalescencia de gotas al contacto (modelo M2)

El modelo M2 (Rahn-Chique *et al.*, 2012) supone que las gotas no se agregan sino que coalescen tan pronto como colisionan una con otra. De acuerdo a la teoría DLVO, dos gotas coalescen si bien el potencial atractivo o las interacciones térmicas con el solvente proporcionan suficiente energía para superar la barrera repulsiva originada por la interacción electrostática. En este caso, se crea una nueva partícula de radio a_k en el centro de masa de las gotas que se unen. Usando la conservación de volumen ($a_i^3 + a_j^3 = a_k^3$) se tiene que

$$a_k = \sqrt[3]{k a} \quad (17)$$

Por tanto, el factor de forma de un ‘agregado’ de este tipo ($P_{k,s}$) es igual al de una esfera individual (Ec. 11) pero con radio a_k :

$$P_{k,s}(\theta) = \left(3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)^2 \quad (18)$$

Así, la sección transversal de una gota de radio a_k ($\sigma_{k,s}$) está dada por

$$\sigma_{k,s} = \frac{4}{9} \pi a_k^2 \alpha_k^4 (m-1)^2 \int_0^\pi P_{k,s}(\theta) (1+\cos^2 \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (19)$$

donde $\alpha_k = 2\pi a_k/\lambda$ y $u_k = 2a_k \sin(\theta/2)$.

En consecuencia, si las gotas coalescen instantáneamente sin deformarse al momento de una colisión, la turbidez puede ser calculada (Rahn-Chique *et al.*, 2012) como

$$\tau_{M2} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k (k_f, t) \sigma_{k,s} \quad (20)$$

Coalescencia parcial de gotas (modelo M3)

Una emulsión inicialmente formada por gotas del mismo tamaño rápidamente cambia de monodispersa a polidispersa como consecuencia de los procesos de flocculación y coalescencia. La turbidez de estos sistemas resulta de varias contribuciones que incluyen las gotas primarias de la dispersión, agregados de gotas primarias, gotas esféricas más grandes resultantes de la coalescencia de gotas pequeñas, y agregados ‘mixtos’ que se originan tanto por la flo-

culación de las gotas grandes con las pequeñas, como de la coalescencia parcial de los agregados de gotas pequeñas.

En el caso en que las gotas de una emulsión sólo se agregan, el balance de masa es el mismo obtenido por Smoluchowski para partículas sólidas, por lo que

$$\sum_k n_k = n_{\text{total}} \quad (21)$$

con n_k igual a la Ec. 16. De manera más general, los agregados de una emulsión pueden formarse por la agregación de las gotas primarias de la emulsión, la coalescencia entre gotas y la agregación de partículas primarias con gotas más grandes para formar agregados 'mixtos'. Por lo tanto, a cada instante existirán (Rahn-Chique *et al.*, 2012) tres tipos de agregados:

$$n_{\text{total}} = n_1 + \sum_{k=2} (n_{k,s} + n_{k,a} + n_{k,m}) \quad (22)$$

donde $n_{k,s}$: número de gotas individuales (espacialmente separadas de otras gotas) producto de la coalescencia de k partículas, $n_{k,a}$: número de agregados formados por k partículas primarias, y $n_{k,m}$: número de agregados mixtos resultantes de la coalescencia y agregación de k partículas.

Si tanto los agregados como las gotas esféricas se forman como resultado de colisiones binarias, ellas deben representar una fracción (x) del número total de agregados predicho por Smoluchowski para el caso de flocculación irreversible. En consecuencia (Rahn-Chique *et al.*, 2012):

$$n_{k,s} = n_k x_{k,s} \quad (23)$$

$$n_{k,a} = n_k x_{k,a} \quad (24)$$

$$n_{k,m} = n_k x_{k,m} \quad (25)$$

De esta manera,

$$n_1 + \sum_{k=2} (n_{k,s} + n_{k,a} + n_{k,m}) =$$

$$n_1 + \sum_{k=2} n_k (x_{k,s} + x_{k,a} + x_{k,m}) \quad (26)$$

pero para cada k

$$x_{k,s} + x_{k,a} + x_{k,m} = 1 \quad (27)$$

por lo que:

$$n_1 + \sum_{k=2} (n_{k,s} + n_{k,a} + n_{k,m}) = n_1 + \sum_{k=2} n_k = n_{\text{total}} \quad (28)$$

Aunque en una emulsión el número inicial de partículas sea distinto del número final debido al fenómeno de coalescencia, el número total de agregados es el mismo para una suspensión que flocula y una emulsión que adicionalmente coalesce. Estos dos sistemas sólo

difieren en los tipos de agregados formados. Por lo tanto, el número de agregados de tamaño k no cambia con respecto a la definición de Smoluchowski pero su estructura sí. Para este caso la turbidez puede ser redefinida como

$$\tau = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2} x_{k,s} n_k \sigma_{k,s} + \sum_{k=2} x_{k,a} n_k \sigma_{k,a} + \sum_{k=2} x_{k,m} n_k \sigma_{k,m} \quad (29)$$

$$\tau = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2} n_k (x_{k,s} \sigma_{k,s} + x_{k,a} \sigma_{k,a} + x_{k,m} \sigma_{k,m}) \quad (30)$$

Si $n_{k,m}$ es despreciable ($x_{k,m} = 0$), entonces

$$\tau = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2} n_k (x_{k,s} \sigma_{k,s} + x_{k,a} \sigma_{k,a}) \quad (31)$$

En este caso, $x_{k,s} + x_{k,a} = 1$, y la Ec. (31) puede escribirse (Rahn-Chique *et al.*, 2012) como

$$\tau = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2} n_k [(1 - x_{k,a}) \sigma_{k,s} + x_{k,a} \sigma_{k,a}] \quad (32)$$

Si las fracciones de agregados y gotas grandes guardan la misma proporción independientemente de su tamaño: $x_{k,a} = x_a$, y $x_{k,s} = x_s = 1 - x_a$, entonces

$$\tau_{M3} = \tau = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2} n_k [(1 - x_a) \sigma_{k,s} + x_a \sigma_{k,a}] \quad (33)$$

Resultados y Discusión

Las Ecs 15, 20 y 33 son expresiones teóricas de la turbidez que dependen de la constante de flocculación a través del valor de n_k . En consecuencia, dicha constante puede ser evaluada siempre que sea posible ajustar la variación experimental de la turbidez de una nanoemulsión a alguna de las expresiones teóricas previamente desarrolladas. Ellas reflejan los casos en que las gotas iniciales únicamente flokulán (M1) como producto de sus colisiones, únicamente coalescen (M2), y el caso más general en el cual flokulán y coalescen (M3) en tiempos distintos.

Debido a su forma analítica, la expresión más general M3, muestra en su sumatoria un producto de la población de cada agregado k , multiplicado por una sección transversal promedio, producto de las contribuciones de los factores ópticos de agregados formados por k gotas del mismo tamaño, y esferas más grandes resultantes de la coalescencia de k partículas.

Es necesario notar también que podría ocurrir que la Ec. 33 sea confirmada por los experimentos; pero que $x_s + x_a \neq 1$. Puede demostrarse que esto tendría lugar si la contribución de los agregados 'mixtos' es incorporada de manera efectiva dentro de $\sigma_{k,a}$ y $\sigma_{k,s}$. Si se iguala la Ec. 32 a la forma exacta de la

turbidez (Ec. 30) suponiendo que ambas se cumplen, $\tau = \tau' = \tau_{\text{exp}}$, tenemos que

$$\sum_{k=2} n_k (x_{k,s} \sigma_{k,s} + x_{k,a} \sigma_{k,a} + x_{k,m} \sigma_{k,m}) = \sum_{k=2} n_k (x_{k,s} \sigma_{k,s} - x_{k,a} \sigma_{k,a}) \quad (34)$$

y considerando la Ec. 27,

$$\sum_{k=2} n_k [\sigma_{k,s} (x_{k,s} - x'_{k,s}) + \sigma_{k,a} (x_{k,a} - x'_{k,a})] = \sum_{k=2} n_k \sigma_{k,m} (1 - x_{k,s} - x_{k,a}) \quad (35)$$

Está claro entonces que en el caso en que la contribución de los agregados mixtos, $x_s + x_a \neq 1$ no es despreciable. Dicha contribución puede ser evaluada si se conocen $x'_{k,s}$ y $x'_{k,a}$, pero para ello es necesario proporcionar una expresión aproximada para $\sigma_{k,m}$.

Conclusiones

Se diseñaron tres modelos de turbidez basados en el balance poblacional de emulsiones y la teoría de RGD que toman en cuenta la ocurrencia de los procesos de flocculación y coalescencia en emulsiones. Se cree que el contraste de las predicciones de estos modelos con la turbidez experimental puede ser útil a la hora de establecer el balance poblacional real de una nanoemulsión aceite/agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) para la realización de este trabajo (proyecto N° A/024004/09).

REFERENCIAS

- Basheva ES, Gurkov TD, Ivanov IB, Batchev GB, Campbell B, Borwankar RP (1999) Size dependence of the stability of emulsion drops pressed against a large interface. *Langmuir* 1: 6764-6769.
- Chandrasekar S (1943) Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.* 15: 1-89.
- Derjaguin BV, Landau LD (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS* 14: 633-662.
- Dickinson E, Murray B, Stainsby G (1988) Coalescence stability of emulsionsized droplets at a planar oil-water interface and the relationship to protein film surface rheology. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84: 871-883.
- Gauer C, Jia Z, Wu H, Morbidelli M (2009) Aggregation kinetics of coalescing polymer colloids. *Langmuir* 25: 9703-9713.
- Gauer C, Wu H, Morbidelli M (2010) Coalescence control of elastomer clusters by fixed surface charges. *J. Phys. Chem. II* 114: 1562-1567.

- Ghosh P, Juvekar V (2002) Analysis of the drop rest phenomenon. *Trans. IChemE* 80: 715-728.
- Grimes BA, Dorao CA, Simon S, Nordgard EL, Sjöblom J (2010). Analysis of dynamic surfactant mass transfer and its relationship to the transient stabilization of coalescing liquid-liquid dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 348: 479-490.
- Hu YT, Lips A (2003) Estimating surfactant surface coverage and decomposition: its effect on drop deformation. *Phys. Rev. Lett.* 91: 044501.
- Ivanov IB, Danov KD, Kralchevsky PA (1999) Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets. *Colloid and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 152: 161-182.
- Kabalnov AS, Pertsov AV, Shchukin ED (1987) Ostwald ripening in emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 118: 590-597.
- Kabalnov AS, Makarov KN, Pertsov AV, Shchukin ED (1990) Ostwald ripening in emulsions. 2. Ostwald ripening in hydrocarbon emulsions: Experimental verification of equation for absolute rates. *J. Colloid Interface Sci.* 138: 98-104.
- Kerker M (1969) *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press. Nueva York. EEUU. pp. 414-486.
- Kramer HA (1943) Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica VII*: 284-304.
- Lips A, Willis E (1973) Low angle light scattering technique for the study of coagulation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69: 1226-1236.
- Lips A, Smart CE, Willis E (1971) Light scattering studies on a coagulating polystyrene latex. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 67: 2979-2988.
- Osorio P, Urbina-Villalba G (2011) Influence of drop deformability on the stability of decane-in-water emulsions. *J. Surfact. Deterg.* 14: 281-300.
- Puertas A, Maroto JM, de las Nieves FJ (1998) Theoretical description of the absorbance versus time curve in a homocoagulation process. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 140: 23-31.
- Puertas AM, de las Nieves FJ (1997) A new method for calculating kinetic constants within the Rayleigh-Gans-Debye approximation from turbidity measurements. *J. Phys.: Condens. Matter* 9: 3313-3320.
- Rahn-Chique K, Puertas AM, Romero-Cano MS, Rojas C, Urbina-Villalba G (2012) Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements. *Adv. Colloids Interface Sci.* 178: 1-20.
- Rojas C, García-Sucre M, Urbina-Villalba G (2010a) Lifetime of oil drops pressed by buoyancy against a planar interface: Large drops. *Phys. Rev. E* 82: 056317.
- Rojas C, Urbina-Villalba G, García-Sucre M (2010b) Lifetime of micrometersized drops of oil pressed by buoyancy against a planar interface. *Phys. Rev. E* 81: 016302.
- Smoluchowski M von (1917) Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen. *Z. Phys. Chem.* 92: 129-168.
- Tabor RF, Lockie H, Mair D, Manica R, Chan DYC, Grieser F, Dagastine RR (2011) Combined afm-confocal microscopy of oil droplets: absolute separations and forces in nanofilms. *J. Phys. Chem. Lett.* 2: 961-965.
- Taylor P (1995) Ostwald ripening in emulsions. *Colloid and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 99: 175-185.
- Toro-Mendoza J, Lozsán A, García-Sucre M, Castellanos AJ, Urbina-Villalba, G (2010) Influence of droplet deformability on the coalescence rate of emulsions. *Phys. Rev. E* 81: 011405.
- Urbina-Villalba G (2009) An algorithm for emulsion stability simulations: Account of flocculation, coalescence, surfactant adsorption and the process of Ostwald ripening. *Int. J. Mol. Sci.* 10: 761-804.
- Urbina-Villalba G, García-Sucre M (2000) Brownian dynamics simulation of emulsion stability. *Langmuir* 16: 7975-7985.
- Urbina-Villalba G, Toro-Mendoza J, Lozsán A, García-Sucre M (2004) Effect of the volume fraction on the average flocculation rate. *J. Phys. Chem. B* 108: 5416-5423.
- Urbina-Villalba G, Toro-Mendoza J, García-Sucre M (2005a) Calculation of flocculation and coalescence rates for concentrated dispersions using emulsion stability simulations. *Langmuir* 21: 1719-1728.
- Urbina-Villalba G, Toro-Mendoza J, García-Sucre M (2005b) Role of the secondary minimum on the flocculation rate of nondeformable droplets. *Langmuir* 21: 6675-6687.
- Urbina-Villalba G, Lozsán A, Toro-Mendoza J, Rahn K, García-Sucre M (2006) Aggregation dynamics in systems of coalescing non-deformable droplets. *J. Molec. Struct. Theochem* 769: 171-181.
- Urbina-Villalba G, Forgiarini A, Rahn K, Lozsán A (2009) Influence of flocculation and coalescence on the evolution of the average radius of an o/w emulsion. Is a linear slope of R^3 vs. t an unmistakable signature of Ostwald ripening? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11: 11184-11195.
- Verwey EJW, Overbeek JTG (1946) Long distance forces acting between colloidal particles. *Trans. Faraday Soc.* 42: 117-130.
- Verwey EJW, Overbeek JTG (1948) *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier. Amsterdam, Holanda. pp. 164-180.
- Weers JG (1999) Molecular diffusion in emulsions and emulsion mixtures. En Binks BP (Ed.) *Modern Aspects of Emulsion Science*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, RU. pp. 292-325.
- Weiss J, Herrmann N, McClements DJ (1999) Ostwald ripening of hydrocarbon emulsion droplets in surfactant solutions. *Langmuir* 15: 6652-6657.

EVALUATION OF THE FLOCCULATION SPEED IN OIL/WATER NANOEMULSIONS. 1) DEVELOPMENT OF THEORETICAL EXPRESSIONS FOR THE TURBIDITY OF A NANOEMULSION

Kareem Rahn-Chique, Antonio M. Puertas, Manuel S. Romero-Cano, Clara Rojas and German Urbina-Villalba

SUMMARY

Puertas and de las Nieves (1997) developed a theoretical approach that allows the determination of the flocculation rate of a suspension from the variation of its turbidity as a function of time. Here, suitable modifications of the referred theoretical ap-

proach are implemented in order to calculate the values of the flocculation rate corresponding to an oil-in-water nanoemulsion stabilized with ionic surfactants.

AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE FLOCULAÇÃO DE NANOEMULSÕES ÓLEO/ÁGUA. 1) DESENVOLVIMENTO DE EXPRESÕES TEÓRICAS PARA A TURBIDEZ DE UMA NANOEMULSÃO

Kareem Rahn-Chique, Antonio M. Puertas, Manuel S. Romero-Cano, Clara Rojas e German Urbina-Villalba

RESUMO

Puertas e De Las Nieves (1997) desenvolveram um formalismo teórico que permite a determinação da constante de flocação de uma suspensão a partir da variação temporal de sua turbidez. Neste trabalho, se realizam modificações adequadas

do desenvolvimento teórico referido, com o objetivo de avaliar os valores da constante de flocação de nanoemulsões óleo/água estabilizadas por surfactantes iônicos.