

EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE FLOCULACIÓN DE NANOEMULSIONES ACEITE/AGUA. 2) PREDICCIÓN DE LA TURBIDEZ DE UNA DISPERSIÓN DODECANO/AGUA ESTABILIZADA CON DODECIL SULFATO DE SODIO

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

RESUMEN

Se realizaron mediciones experimentales de la variación temporal de la turbidez de una nanoemulsión dodecano/agua estabilizada con dodecil sulfato de sodio. El ajuste de una expresión teórica de la turbidez a la data experimental permitió evaluar la constante de floculación de este sistema a varias salinidades ($380 \leq [NaCl] \leq 600 \text{ mM}$).

En un trabajo reciente (Rahn-Chique *et al.*, 2012a, b) fueron deducidas tres expresiones teóricas para la turbidez de una nanoemulsión. Estas expresiones están basadas en la teoría de Smoluchowski (1917) para agregación irreversible de partículas sólidas, pero toman en cuenta los procesos de floculación y coalescencia que ocurren en una emulsión. Los modelos fueron desarrollados suponiendo que el número de flóculos de tamaño k existentes en el tiempo t , formados por la agregación y coalescencia de k gotas iniciales, son una fracción del número predicho por Smoluchowski (n_k) para una suspensión de partículas sólidas:

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

Si las gotas de una emulsión únicamente se agregasen sin coalescer, la turbidez de la emulsión podría expresarse como

$$\tau_{MI} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k(k, t) \sigma_{k,a} \quad (2)$$

donde $\sigma_{k,a} = \sigma_k$: sección transversal óptica de un agregado de tamaño k . 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 empleando la teoría de Rayleigh, Gans, Debye (RGD; Kerker, 1969). Esto permite evaluar numéricamente expresiones del tipo

$$\sigma_k = \frac{4}{9} \pi a^2 \alpha^4 (m-1)^2 \int_0^{\pi} P_k(\vartheta) (1 + \cos^2 \vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (3)$$

donde ϑ : ángulo de dispersión de luz, $\alpha = 2\pi a/\lambda$, y $P_k(\vartheta)$: factor de forma de un agregado de tamaño k deducido por Puertas y de las Nieves (Puertas *et al.*, 1997). Obsérvese que la sección transversal depende del radio de las partículas que componen el agregado, el cual entra en la expresión en calidad de parámetro fijo que se introduce como dato inicial en el cálculo.

La Ec. 3 es válida siempre y cuando

$$C_{RGD} = (4\pi a/\lambda^2)(m-1) \ll 1 \quad (4)$$

donde λ^2 : longitud de onda de la luz en el medio ($\lambda^2 = \lambda/nm$; 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.

PALABRAS CLAVE / Agregación / Coalescencia / Emulsión / Floculación / Nanoemulsiones /

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

Kareem Rahn-Chique. Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela. Profesional Asociada a la Investigación (PAI-C2), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Dirección: Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física, IVIC. Apartado 20632. Caracas, Venezuela. e-mail: krahn@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 de la Universidad Central de Venezuela. Investigador Titular del IVIC. Jefe del Laboratorio de Físicoquímica de Coloides. Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física. e-mail: guv@ivic.gob.ve

Kerker (1969) estimó las regiones de C_{RGD} vs α para las cuales el error en la sección transversal de extinción de una esfera es $<10\%$. Para partículas de látex ($m=1,20$), esta condición se cumple para un $\alpha < 2,0$. Para las emulsiones de dodecano estudiadas, $m=1,07$; $\lambda=400\text{nm}$; $a=R=72,5\text{nm}$; $\alpha=1,51$; y $C_{RGD}=0,22$. Por lo tanto, se espera que los errores obtenidos en el cálculo de las secciones transversales ópticas de las gotas empleando RGD sean más pequeños.

La Ec. 2 es exactamente la empleada con anterioridad por Puertas y de las Nieves (Puertas *et al.*, 1997) para obtener la constante de agregación de suspensiones. El modelo que aquí llamaremos M1 se refiere a la aplicación directa de esta metodología para el caso de nanoemulsiones.

Un segundo modelo (M2) supone que las gotas no se agregan sino que coalescen tan pronto como colisionan una con otra (Rahn-Chique *et al.*, 2012a, b):

$$\tau_{M2} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k(k_f, t) \sigma_{k,s} \quad (5)$$

En este caso, los 'agregados' son esferas de mayor tamaño y sección transversal $\sigma_{k,s}$. La expresión de $\sigma_{k,s}$ se obtiene sustituyendo en la Ec. 3 el radio de gota a por $a_k = \sqrt[3]{ka}$, el valor de α por $\alpha_k = 2\pi a_k / \lambda$, y evaluando el factor de forma con la expresión sencilla correspondiente a una esfera:

$$P_k(\vartheta) = P_{k,s}(\vartheta) = \left(3 \frac{\sin u_k - u_k \cos u_k}{u_k^3} \right)^2 \quad (6)$$

donde $u_k = 2\alpha_k \sin(\vartheta/2)$.

El tercer modelo (M3), reportado por Rahn-Chique *et al.* (2012a, b) es el que toma en cuenta la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia. En general, la turbidez 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 floculación de las gotas grandes con las pequeñas, como de la coalescencia parcial de los agregados de gotas pequeñas. Si el número de agregados 'mixtos' es despreciable, puede deducirse que la turbidez depende de la fracción (g) del número total de agregados (n_k), que resulta de la agregación irreversible de las gotas primarias existentes inicialmente en la emulsión:

$$\tau_{M3} = n_1(k_f, t) \sigma_1 + g \sum_{k=2}^{k_{\max}} n_{k,a}(k_f, t) \sigma_{k,a} + (1-g) \sum_{k=2}^{k_{\max}} n_{k,s}(k_f, t) \sigma_{k,s} \quad (7)$$

Así, 1-g constituye la fracción de agregados que son producto de la coalescencia de las gotas. Cabe destacar que en la teoría de Smoluchowski, un agregado de k partículas contiene k partículas primarias. Por tanto, su volumen es igual a k veces el volumen de una partícula primaria individual (v_1). De esta manera, si el proceso de coalescencia no ocurre durante la floculación de las gotas sino un tiempo después entre algunas de las gotas que conforman el agregado, igualmente se producirá un agregado de volumen $k v_1$. Por lo tanto, la fracción 1-g resulta tanto de la coalescencia instantánea de gotas al contacto, como de su coalescencia 'retardada' dentro de un agregado de partículas primarias previamente formado.

Cabe resaltar también que las sumatorias de la Ec. 7 pueden ser reagrupadas, obteniéndose una sección transversal promedio para 'agregados' de tamaño k :

$$\tau_{M3} = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} n_k [g \sigma_{k,a} + (1-g) \sigma_{k,s}] \quad (8)$$

En el presente trabajo se llevaron a cabo medidas de turbidez de nanoemulsiones dodecano/agua. La data experimental se ajustó por mínimos cuadrados a las expresiones teóricas de las Ecs. 2, 5 y 7, empleando la constante de floculación y el valor de g , como variables ajustables. Este procedimiento se repitió para varias salinidades.

Procedimiento Experimental

Materiales

El n-dodecano (Merck, pureza 98%) fue purificado pasándolo dos veces por una columna de alúmina. El dodecil sulfato de sodio (SDS) fue doblemente recristalizado con etanol. El cloruro de sodio (Merck, pureza 99,5%) y el isopentanol (Scharlau Chemie S.A., pureza 99%) fueron empleados tal como fueron recibidos. El agua empleada en todos los experimentos fue destilada y desionizada (conductividad de $<1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C) usando un purificador Simplicity (Millipore, EEUU).

Preparación de la nanoemulsión

Nanoemulsiones de agua/NaCl/Isopentanol/SDS/dodecano fueron preparadas empleando el método de inversión de fases por composición (Solè *et al.*, 2006; Maestro *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008). Se seleccionó un sistema de partida compuesto por agua

(W), cristal líquido (CL) y aceite (O): fracción en peso de aceite $\phi = 0,84$, $[\text{SDS}] = 0,35 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 1,40 \text{ M}$, e $[\text{Isopentanol}] = 6,5\% \text{ p/p}$. Este sistema fue diluido rápidamente hasta una fracción en peso de $\phi = 6,5 \times 10^{-2}$, a fin de sintetizar la nanoemulsión madre (concentrada). Las nanoemulsiones finales ($\phi = 3,2 \times 10^{-4}$) fueron obtenidas diluyendo la nanoemulsión madre con una solución acuosa de SDS. Durante la dilución, la concentración de surfactante y el número de gotas por unidad de volumen fueron ajustados a $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $2,0 \times 10^{11}$ gotas/ml (n_0), respectivamente. La concentración de gotas fue estimada considerando el radio promedio de gotas obtenido de las medidas por espectroscopía de correlación de fotones (PCS).

Caracterización de la nanoemulsión

El tamaño promedio y la distribución de tamaño de gota (DSD) fueron determinadas empleando un equipo de PCS, Malvern Mastersizer 2000 (Malvern, RU). El potencial ζ se evaluó usando un Zetasizer-Z (Malvern, RU). El radio promedio de las nanoemulsiones finales fue $R_{\text{exp}} = 73 \pm 25 \text{ nm}$ con un potencial ζ de $-81,7 \pm 2,5 \text{ mV}$. Estudios previos demostraron que las medidas de R_{exp} fluctuaban de manera no monótona $\pm 6 \text{ nm}$ durante los primeros 30 min. En el caso de emulsiones, es imposible determinar si tal variación tiene un origen estadístico o corresponde a un cambio real de tamaño. En consecuencia, se preparó una nanoemulsión madre para cada concentración de sal estudiada.

Determinación experimental de la constante de floculación (k_f)

Se evaluó el cambio de la absorbancia de cada nanoemulsión como función del tiempo a diferentes concentraciones de electrolito. Las condiciones experimentales óptimas fueron obtenidas después de varios estudios preliminares, los cuales incluyeron: a) ajuste de la velocidad de adición de la solución salina a fin de asegurar la completa homogenización de la muestra, y b) la determinación de la concentración óptima de partículas, n_0 (gotas/ml) (curvas $d\text{Abs}/dt$ vs n_0 a diferentes longitudes de onda) con el objeto de evitar los efectos de la dispersión múltiple (Maroto y de las Nieves, 1997).

Se utilizó un espectrofotómetro Genesys 5 (Thermo Scientific, EEUU) a una longitud de onda $\alpha = 400 \text{ nm}$, a la cual los componentes de la emulsión no absorben significativa-

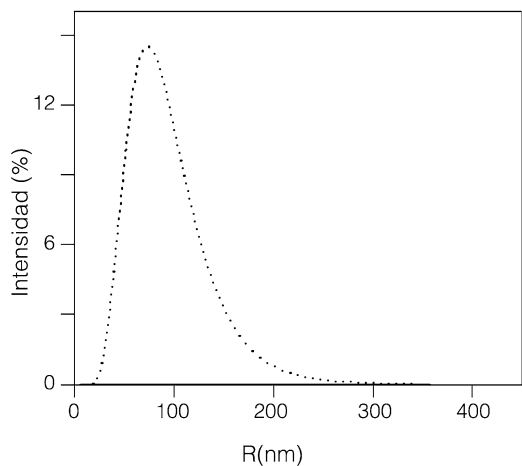


Figura 1. Distribución de tamaño de la nanoemulsión estudiada.

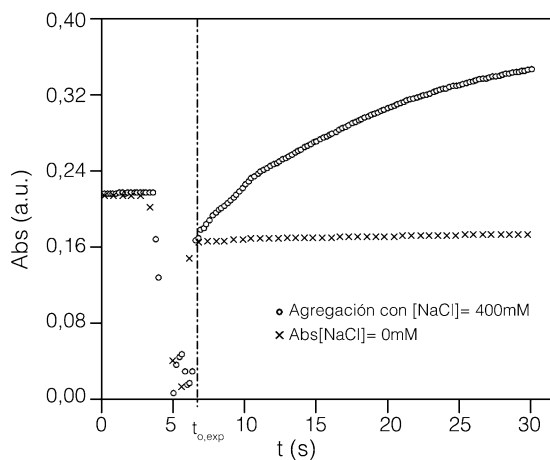


Figura 2. Variación de Abs vs t en presencia y ausencia de una concentración significativa de sal

mente y se garantiza el cumplimiento de las condiciones RGD. Primero se obtuvo un valor aproximado de la absorbancia inicial $Abs([NaCl]= 0)$ diluyendo 2,4ml de nanoemulsión con 0,6ml de agua pura (ver Figura 2). A partir de este valor de absorbancia, se estimó el valor del tiempo inicial de agregación ($t_{0,exp}$) de cada experimento. Luego se colocó un volumen de muestra de 2,4ml en la celda del espectrofotómetro y se comenzó a registrar su absorbancia. Seguidamente, se añadieron 0,6ml de solución de NaCl con una inyectadora a fin de obtener la concentración de electrolito deseada. La concentración de sal se varió entre 380 y 600mM. En todos los casos, la concentración de surfactante en la celda se mantuvo constante ($8 \times 10^{-3}M$). La absorbancia óptica fue registrada continuamente durante los primeros 30s utilizando una computadora. Las medidas se repitieron al menos tres veces para cada concentración de sal.

La concentración de coagulación crítica (CCC) de la nanoemulsión final fue determinada a partir de las curvas de $dAbs/dt$ vs $[NaCl]$. El valor de CCC se estimó como la concentración de sal a la cual ocurría la intersección entre las líneas rectas obtenidas para el régimen de agregación lenta (380-410mM NaCl) y rápida (420-600mM NaCl).

Ajuste teórico de las curvas de turbidez

Los modelos M1, M2 y M3 fueron evaluados empleando un programa de manipulación simbólica (Mathematica 8.0.1.0). Este programa utiliza ajustes de mínimos cuadrados para reproducir la data experimental de turbidez empleando un modelo teórico.

En todos los casos, la absorbancia fue convertida a turbidez utilizando la relación $\tau=230Abs$. Los valores de k_f , $t_{0,teo}$ y g fueron obtenidos directamente de los ajustes teóricos. El radio promedio teórico (R_{teo}) de las gotas es un parámetro del cálculo el cual en muchos casos fue ligeramente variado ($R_{teo}=R_{exp} \pm \delta$) a fin de: a) maximizar la calidad de los ajustes y b) obtener un valor de $t_{0,teo}$ cercano al $t_{0,exp}$.

Los errores promedio de la absorbancia a cada salinidad ΔAbs , se calcularon a partir de la diferencia entre sus valores experimentales (Abs_{exp}) y la predicción teórica (Abs_{teo}), empleando la ecuación

$$\overline{\Delta Abs} = \frac{1}{N_{total}} \sum |Abs_{teo} - Abs_{exp}| \quad (9)$$

donde N_{total} representa el número total de datos experimentales por cada curva de turbidez.

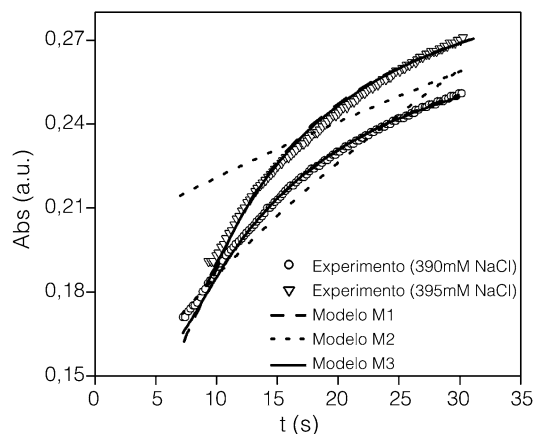


Figura 3. Comparación entre las curvas de absorbancia experimental y las teóricas (modelos M1, M2 y M3) para el régimen de agregación lenta ($[NaCl]= 390$ y $395mM$)

Resultados

La distribución de tamaño de una nanoemulsión representativa se muestra en la Figura 1. La curva describe un comportamiento log-normal.

La Figura 2 muestra las curvas típicas de Abs vs t correspondientes a una dispersión coloidal sin sal añadida, y con una concentración finita de sal (400mM). De acuerdo a las especificaciones del equipo el error de la absorbancia es de $\pm 0,005$ unidades. Previo a la dilución la absorbancia se mantiene constante. Tan

pronto 0,6ml de solución salina son inyectados, la absorbancia decrece producto de la dilución inicial, mostrando un comportamiento no-monotónico como consecuencia del proceso de mezcla y del abrir y cerrar de la tapa que cubre la celda de medición. Este periodo transiente dura entre 4 y 6s. Luego de ello y en presencia de sal, se desarrolla una curva suave que evidencia el proceso de agregación. Este proceso comienza a un tiempo $t_{0,exp}$ que ocurre durante el período transiente. El valor de $t_{0,exp}$ es estimado ubicando el tiempo al cual la absorbancia del sistema con sal iguala el valor constante de turbidez del sistema diluido sin sal (ver determinación de k_f). Así $t_{0,exp}$ puede ser utilizado luego como una referencia para $t_{0,teo}$ permitiendo verificar la validez (significado físico) de los ajustes.

Los datos de la Figura 3 corresponden a concentraciones de NaCl de 390 y 395mM. El error promedio de los ajustes a cada salinidad se muestra en la Tabla I. Las barras de error correspondientes no fueron representadas en las Figuras 3 y 4 por claridad, a fin de destacar el comportamiento cualitativo de las predicciones teóricas.

Los modelos teóricos fueron calculados empleando un valor de $k_{max}= 100$. En el régimen de agregación lenta los modelos M1 y M3 reproducen los datos experimentales, mientras que el modelo de esferas (M2) se aleja de los mismos (Tabla I). A medida que aumenta la salinidad, los errores de M2 se hacen más pequeños que los de M1 evidenciando un mejor ajuste de los datos. Nótese que el tiempo de agregación promedio ($t_{ave}= t_{1/2}= 1/n_0 k_f$) es del orden de 9,3s bajo estas condiciones experimentales.

TABLA I
ERRORES PROMEDIO DEL AJUSTE ENTRE LA TURBIDEZ EXPERIMENTAL Y LA TEÓRICA PARA LOS MODELOS M1, M2 Y M3

[NaCl] (mM)	$\Delta\overline{Abs}$ (M1)	$\Delta\overline{Abs}$ (M2)	$\Delta\overline{Abs}$ (M3)
380	$4,6 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-4}$
390	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
395	$3,5 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-3}$
400	$3,2 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$
410	$4,5 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
420	$7,5 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-3}$
430	$4,6 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-3}$
450	$4,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$
475	$3,5 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-3}$
500	$4,7 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$
550	$3,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$
600	$2,7 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$

En condiciones de agregación rápida [NaCl]= 500mM (Figura 4), el modelo M1 falla completamente. El modelo M2 mejora su ajuste

encima de 400mM de sal. El modelo M3 es el único que reproduce la data experimental a cualquier concentración de NaCl.

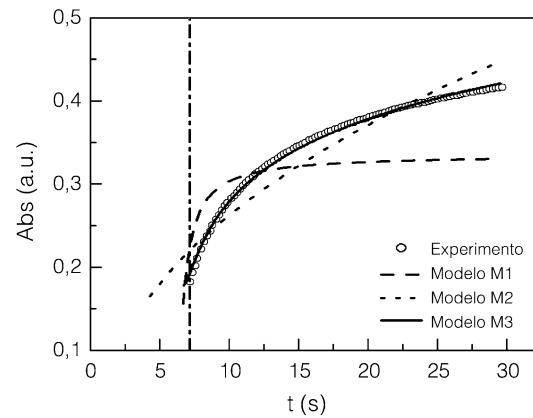


Figura 4. Comparación entre la curva de absorbancia experimental y los ajustes teóricos (modelos M1, M2 y M3) para el régimen de agregación rápida ([NaCl]= 500mM)

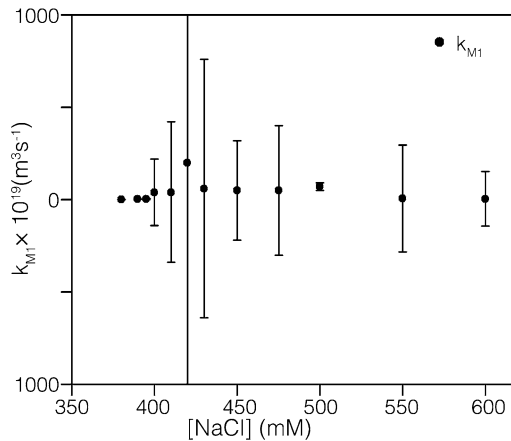


Figura 5. Constantes cinéticas sugeridas por el modelo M1.

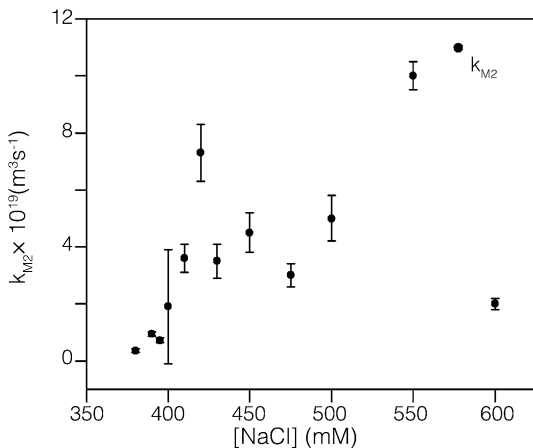


Figura 6. Constantes cinéticas sugeridas por el modelo M2.

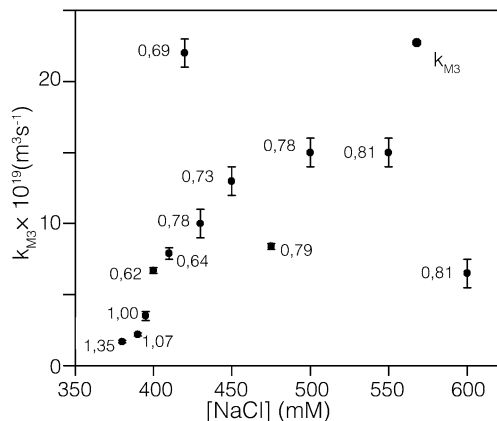


Figura 7. Constantes cinéticas sugeridas por el modelo M3. El valor del parámetro g se indica al lado izquierdo de las constantes de floculación para cada concentración de sal.

en el caso de agregación rápida, pero sólo el modelo M3 sigue la tendencia experimental.

Las Figuras 5, 6 y 7 muestran las constantes de floculación obtenidas mediante los ajustes teóricos con sus errores. Por encima de 400mM NaCl, el modelo M1 no ajusta la tendencia experimental. En consecuencia, las barras de error son extremadamente grandes. El modelo M2 tampoco reproduce la variación de la absorbancia en función del tiempo (Figura 4), pero genera errores sustancialmente menores que los de M1 por encima de 400mM de sal. El modelo M3 es el único que reproduce la data experimental a cualquier concentración de NaCl.

Discusión

Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1946, 1948) introdujeron el efecto de los potenciales atractivo (V_A) y electrostático (V_E) en el proceso de floculación. 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 floculación en el mínimo primario ocurre cuando no hay barreras de potencial que impidan el acercamiento de las partículas hasta muy cortas distancias. Barreras repulsivas distintas de cero proporcionan estabilidad cinética al sistema con respecto a floculación irreversible (Chandrasekar, 1943; Kramer, 1943). La teoría DLVO puede ser acoplada a la teoría de Smoluchowski corrigiendo el valor de k_f . La constante de floculación disminuye a medida que la barrera repulsiva es mayor. Si el origen de la barrera es electrostático, como el que se espera de la adsorción de un surfactante iónico a la superficie de una gota de aceite, la adición de sal apantalla el potencial repulsivo entre gotas, disminuyéndolo a valores despreciables cuando la fuerza iónica del medio es suficientemente alta. En consecuencia, y en el caso de partículas sólidas, se espera que a salinidades altas las partículas se agreguen y a salinidades bajas permanezcan suspendidas en solución.

Para emulsiones los cálculos muestran (Urbina-Villalba, 2009) que si dos gotas no-deformables caen en el mínimo primario, necesariamente coalescen. Esto no ocurre en el caso de gotas deformables, ya que la deformación produce fuerzas de extensión (*dilational*) y doblamiento (*bending*) que se traducen en una barrera repulsiva adicional (Toro-Mendoza *et al.*, 2010; Osorio *et al.*, 2011). Dado que las nanoemulsiones están compuestas de gotas muy pequeñas cuya presión de Laplace

es grande, es de esperar que estas gotas se comporten como partículas no deformables. En consecuencia, se espera observar en los experimentos el comportamiento típico de las suspensiones respecto a la concentración de sal (excepto por el hecho de que a salinidades altas, las gotas deben coalescer además de flocular, formando gotas más grandes).

Como se observa en las Figuras 3, 4, 5 y 7, las nanoemulsiones dodecano/agua estabilizadas con SDS muestran el comportamiento esperado. Por debajo de una salinidad crítica ($CCC = 411\text{mM NaCl}$), la emulsión se encuentra estabilizada cinéticamente con respecto a floculación. La barrera de potencial repulsivo es alta. Como la coalescencia requiere como paso previo la floculación, tampoco ocurre en estas condiciones. Por esa razón el modelo M3 produce valores de g cercanos a 1,0.

El modelo M1 representa únicamente el efecto de la agregación de las gotas sobre la turbidez. Este modelo ajusta los datos $380 \leq [\text{NaCl}] \leq 395\text{mM}$ dentro del régimen de agregación lenta, lo que se ilustra en la Figura 3 para los casos de $[\text{NaCl}] = 390$ y 395mM . Como era de esperarse, el modelo M1 falla en agregación rápida (altas salinidades, Figura 4), generando errores de ajuste mayores que los valores promedio de las velocidades de floculación (Figura 5 y Tabla I). Esto ocurre porque a salinidades altas el potencial repulsivo se encuentra apantallado, lo cual induce floculación en el mínimo primario y también la coalescencia. Como la sección transversal óptica de gotas grandes es distinta a la de agregados de gotas pequeñas, el modelo M1 no es capaz de ajustar la data experimental cuando la fuerza iónica es elevada.

En el otro extremo, el modelo M2 simula la situación en que las colisiones solo producen la coalescencia de las gotas de manera directa e instantánea. Este modelo falla al intentar reproducir el experimento en condiciones de agregación lenta, si bien es cierto que en forma cualitativa sigue en promedio la tendencia experimental. Sin embargo, si se comparan los errores de ajuste (Tabla I), se puede apreciar como el ajuste teórico del modelo M2 mejora cuando la salinidad se incrementa, sugiriendo la posible ocurrencia de la coalescencia de gotas. No obstante, el ajuste del modelo M2 es siempre deficiente en comparación al del modelo M3 (Tabla I, Figuras 5 a 7). Esto puede tener muchas causas,

pudiendo ocurrir que la coalescencia tomase un tiempo finito que el modelo no contempla, o que solo ocurriese dentro de un agregado ya formado.

En simulaciones previas (Urbina-Villalba *et al.*, 2006, 2009) se han contado las gotas separadas como singletes. Esto ha permitido llegar a ecuaciones generales analíticas relativas al número total de agregados. Sin embargo, el modelo M3 empleado aquí usa un enfoque totalmente distinto al de las simulaciones antes referidas. Aquí se clasifican los agregados de acuerdo a su volumen, independientemente de su topología. Es por ello que el modelo M3 permite representar la situación en la cual algunas colisiones entre las gotas conducen a floculación mientras que otras conducen a coalescencia. Los choques producen floculación o coalescencia, pero los agregados resultantes cuentan como flóculos de tamaño k en el balance de poblaciones, siempre y cuando tengan el volumen de k partículas iniciales. La frecuencia con la que se forman los agregados de tamaño k queda determinada por la velocidad de agregación k_f , y no depende del hecho de que el proceso de coalescencia ocurra o no. En este caso y para este conteo, se debe cumplir la Ec. 1. En consecuencia, el uso de una expresión adecuada para la sección transversal de flóculos y gotas grandes, hace que el modelo M3 ajuste toda la data experimental obtenida a salinidades altas y bajas.

La turbidez de una emulsión típica resulta de las contribuciones de agregados convencionales, gotas más grandes y agregados 'mixtos'. Cuando la salinidad es baja y ocurre solamente agregación, g tiende a 1,0. Si g se supone igual a 1,0 en la Ec. 8, se recupera la ecuación de turbidez para el modelo M1. Desafortunadamente, para $[\text{NaCl}] = 380\text{mM}$ la fracción de agregados representada por el coeficiente g alcanza el valor de 1,35. Esto indica que el número de agregados 'mixtos' no puede ser despreciado y que su efecto promedio está siendo incorporado dentro de las contribuciones de los agregados convencionales y las gotas más grandes (Rahn-Chique, 2012b).

Es importante notar que cuando las gotas son no deformables, la salinidad es muy alta, y no existe barrera repulsiva, no se puede establecer dónde termina el proceso de floculación y comienza el de coalescencia. Las gotas se acercan progresivamente hasta que coalescen. En consecuencia, la constante de agregación

'incluye' el tiempo finito (e indeterminado) que toma la coalescencia. Es decir, se obtiene experimentalmente una velocidad mixta de agregación-coalescencia. En estas condiciones el ajuste del modelo M3 a la data experimental es excelente, y los coeficientes g (Figura 7) sugieren que solo entre el 20 y el 40% de los choques conducen a coalescencia completa para estos tamaños de gota.

Conclusiones

En este trabajo se encontró una 'ventana' de composición para nanoemulsiones dodecano/agua donde los procesos de floculación y coalescencia predominan significativamente sobre otros mecanismos de desestabilización. Haciendo uso de un modelo de turbidez que toma en cuenta la ocurrencia de estos procesos de manera adecuada, se reprodujo toda la data experimental con exactitud y precisión. Se cree que si el modelo desarrollado es empleado de manera sistemática, puede ser útil a la hora de establecer el balance poblacional de las nanoemulsiones 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

- 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.
- 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.
- Maestro A, Solé, I, González C, Solans C, Gutiérrez JM (2008) Influence of the phase behavior on the properties of ionic nanoemulsions prepared by the phase inversion composition point. *J. Coll. Interface Sci.* 327: 433-439.
- Maroto JA, de las Nieves FJ (1997) Estimation of kinetic rate constants by turbidity and nephelometry techniques in a homo-coagulation process with different model colloids. *Coll. Polym. Sci.* 275: 1148-1155.

- 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 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.
- Puertas A, Maroto JM, de las Nieves FJ (1998) Theoretical description of the absorbance versus time curve in a homocoagulation process. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 140: 23-31.
- Rahn-Chique K, Puertas AM, Romero-Cano MS, Rojas C, Urbina-Villalba G (2012a) Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements. *Adv. Coll. Interface Sci.* 178: 1-20.
- Rahn-Chique K, Puertas AM, Romero-Cano MS, Rojas C, Urbina-Villalba G (2012b) Evaluación de la velocidad de floculación de nanoemulsiones aceite/agua. I. Desarrollo de expresiones teóricas para la turbidez de una nanoemulsión. *Interciencia* 37: 577-581.
- Smoluchowski M von (1917) Versuch einer mathematischen theori der koagulations-kinetik kolloider losungen. *Z. Phys. Chem.* 92: 129-168.
- Solè I, Maestro A, González C, Solans C, Gutiérrez JM (2006) Optimization of nanoemulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system. *Langmuir* 22: 8326-8332.
- Toro-Mendoza J, Loszán 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, Lozán 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, Lozán 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.* B42: 117-130.
- Verwey EJW, Overbeek JTG (1948) *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier. Amsterdam. Holanda. pp. 164-180.
- Wang L, Mutch KJ, Eastoe J, Heenan RK, Dong J (2008) Nanoemulsions prepared by a two-step low-energy process. *Langmuir* 24: 6092-6099.

EVALUATION OF THE FLOCCULATION SPEED IN OIL/WATER NANOEMULSIONS. 2) PREDICTION OF TURBIDITY IN A DODECANE/WATER DISPERSION STABILIZED WITH SODIUM DODECYL SULPHATE

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

SUMMARY

Experimental measurements of the temporal variation of the turbidity of a dodecane/water nanoemulsion stabilized with sodium dodecyl sulfate were endeavored. The fitting of a theoretic

expression of the turbidity to the experimental data allowed evaluating the value of the flocculation rate of this system at various salinities ($380 \leq [\text{NaCl}] \leq 600 \text{mM}$).

AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE FLOCULAÇÃO DE NANOEMULSÕES ÓLEO/AGUA. 2) PREDIÇÃO DA TURBI-DEZ DE UMA DISPERSÃO DODECANO/AGUA ESTABILIZADA COM DODECIL SULFATO DE SÓDIO

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

RESUMO

Realizaram-se medições experimentais da variação temporal da turbidez de uma nanoemulsão dodecano/água estabilizada com dodecil sulfato de sódio. O ajuste de uma expressão

teórica da turbidez na data experimental permitiu avaliar a constante de floculação de este sistema a varias salinidades ($380 \leq [\text{NaCl}] \leq 600 \text{mM}$).