

Microemulsiones: estructura y aplicaciones

ALBERTO ROBLEDO*
GERARDO RUIZ**

TENSIÓN INTERFACIAL Y FORMACIÓN DE MICELAS

El aceite flota en el agua pero se sumerge en el alcohol. Parecería lógico entonces preparar una solución de agua y alcohol, en la que el aceite ni se hunda ni flote. La fuerza de flotación —la misma que mantiene a los barcos sobre la superficie del mar— contrarresta la acción de la gravedad, y entonces el aceite ya no adquiere la forma del recipiente que lo contiene, sino que se forma una esfera.

La esfera es la figura geométrica con mayor número de simetrías, pero además cuenta con una propiedad singular: imagínese que con el volumen de la esfera se pudiesen construir otras figuras, por ejemplo un cubo, una lámina o cualquier forma caprichosa imaginable. Pues bien, todas ellas tendrán inevitablemente un área mayor que la superficie de la esfera. El aceite del experimento tiende a disminuir el área de su superficie exterior, por ello adopta la forma de una esfera. Expresado en el lenguaje de la física contemporánea diríamos que llega a la configuración de mínima energía.

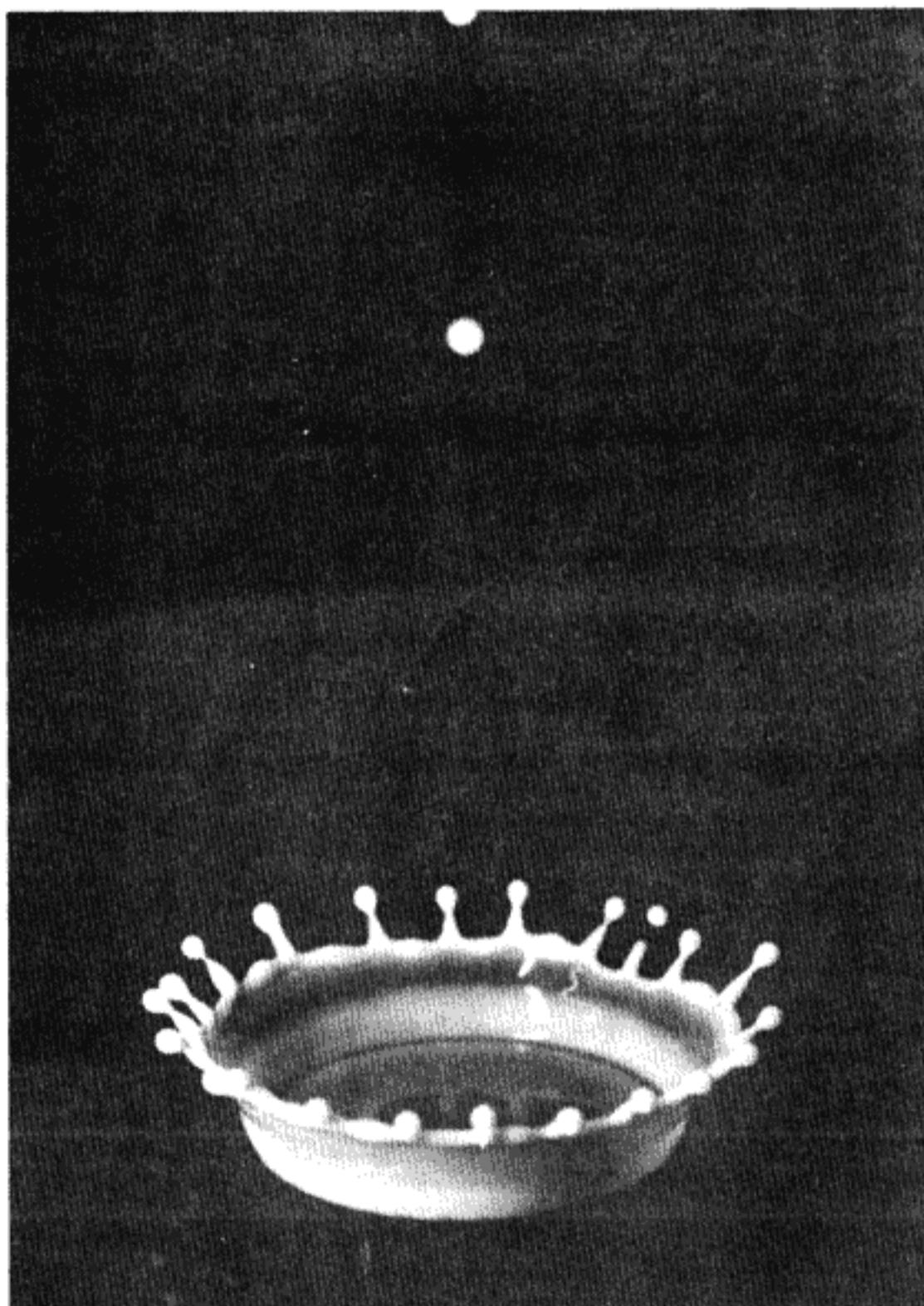
Las moléculas de un líquido, que se ubican en la superficie de contacto con otro medio, poseen una energía mayor que sus similares situadas dentro del volumen del propio líquido. Así, el exceso total de energía es proporcional al número de moléculas superficiales, y esto, a su vez, al área de la interfase (S). Por lo tanto:

$$E = \gamma S$$

El coeficiente de proporcionalidad γ se co-

* Instituto de Física, UNAM.

** Facultad de Ciencias, UNAM.



noce como tensión interfacial y depende de las características de los medios en contacto.

Otro experimento simple permite apreciar la diversidad de manifestaciones de la tensión interfacial: se ha depositado aserrín sobre agua. El aserrín flota apaciblemente sobre el líquido, pero si se introduce la punta de un jabón de tocador dentro del agua, se observa que el aserrín se aleja impetuosamente. En realidad una película de jabón se extiende sobre la superficie acuosa, desplazando todo lo que encuentra a su paso. La tensión interfacial entre el agua y el jabón, es menor que la suma de las tensiones interfaciales agua-aire y jabón-agua. Entonces, la segregación del jabón por toda la superficie, produce una disminución de la energía.

Las moléculas de jabón están compuestas de una parte escasamente soluble en agua (porción alifática) y de un grupo polar excesivamente soluble en ella (ver figura 1). La existencia de estas dos fracciones es la que produce la solubilidad de los jabones tanto en el agua como en el aceite, y en ella se fundamentan los procesos de lavado.

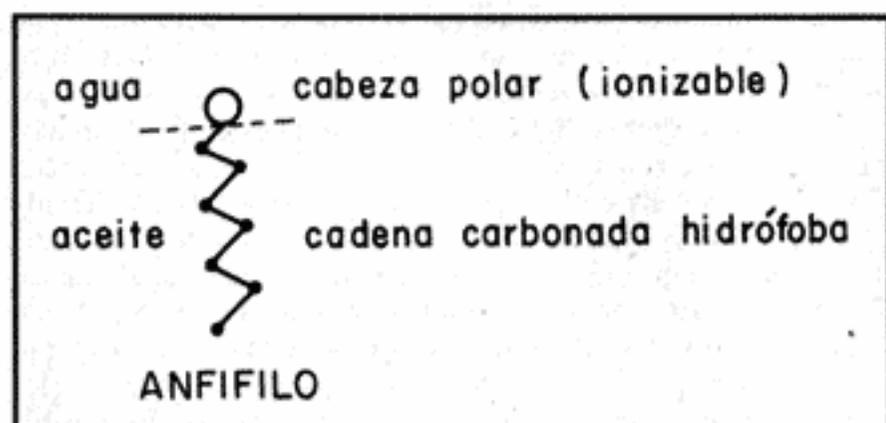


Figura 1. Estructura típica de una molécula de anfifilo iónico.

Las moléculas con una porción alifática y un grupo polar se conocen como anfifilos (del griego *amphi*, en ambas partes y *philo* amistoso). También se les da el nombre de tensioactivos, pues en una solución acuosa estas moléculas muestran una fuerte tendencia a segregarse hacia la superficie del líquido, con las porciones alifáticas dirigidas hacia afuera del agua (ver figura 2), y bajo estas circunstancias abaten notablemente la tensión superficial.

Cuando se disuelve una pequeña cantidad de anfifilo en agua, éste se deposita en la superficie, formando una capa que se interpone entre el aire y el líquido. La adición de nuevas porciones de anfifilo da lugar a un incremento en su concentración superficial, hasta llegar a un valor límite, cuando ya no es posible ubicar más moléculas de anfifilo en la superficie. A partir de ese momento no se modifican las propiedades interfaciales y dentro del volumen del agua surgen nuevas estructuras: las moléculas de anfifilo que ya no caben en la capa super-

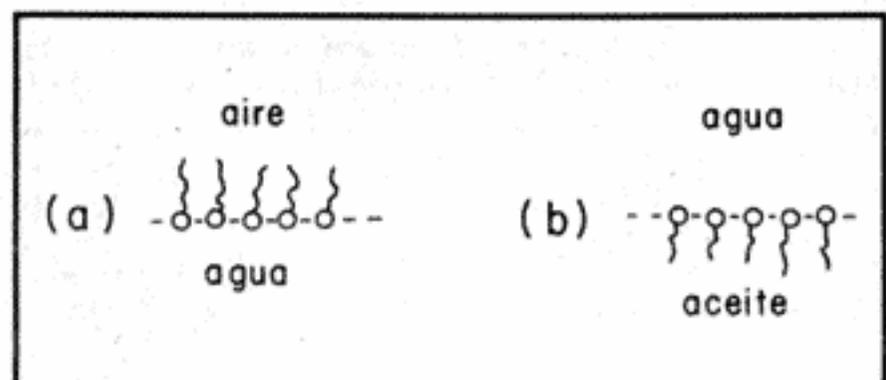


Figura 2. Disposición de los anfifilos en las intercaras a) agua-aire, b) agua-aceite.

ficial forman grupos de alrededor de un centenar de ellas, con dimensiones típicas de 100 o 200 angstroms. Estos agregados moleculares se denominan *micelas* y en ellas las cabezas polares hidrófilas separan el agua de las porciones alifáticas hidrófobas. Los agregados micelares también pueden formarse en solventes no acuosos, como por ejemplo, en un hidrocarburo fluido. En estos casos las micelas que se forman son *invertidas*, en el sentido de que la cabeza polar del anfifilo se coloca en la región interna, protegida del solvente hidrofóbico por la porción alifática que se dispone hacia el exterior. Lo anterior se muestra en la figura 3.

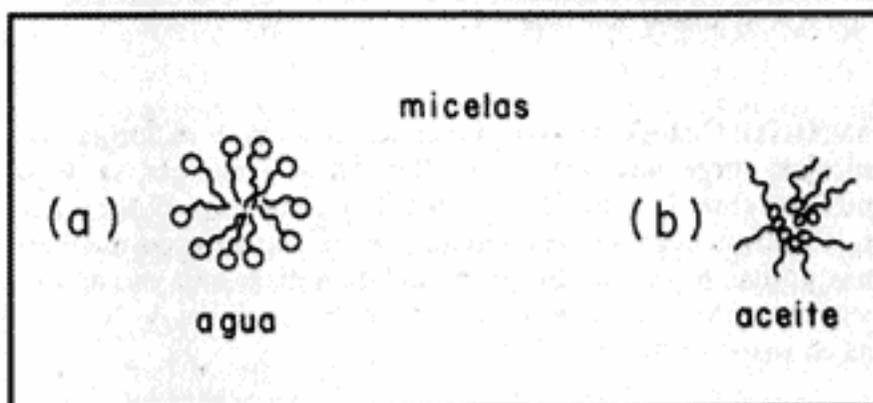


Figura 3. a) micela; b) micela invertida.

El tipo de micelas depende del anfifilo, o más apropiadamente, de las interacciones anfifilo-anfifilo y anfifilo-solvente. Si la cabeza polar del anfifilo es menos voluminosa que la porción hidrofóbica, la película se curvará hacia el aceite, formando una micela invertida; en caso contrario lo hará hacia el agua y se formará una micela normal. La inversión de las estructuras —de micelas normales a invertidas y viceversa—, puede obtenerse con la variación de la temperatura en sistemas con tensioactivos no iónicos. Para sistemas con tensioactivos iónicos, se puede lograr el mismo efecto añadiendo sal a la mezcla, pues ésta reduce las repulsiones entre las cabezas polares de los anfifilos, y por lo tanto, su tamaño efectivo.

Una propiedad interesante de ambos tipos de micelas, es su habilidad para solubilizar especies químicas, las que son de por sí insolubles en el solvente puro. De esta manera es posible solubilizar aceites y grasas en solventes acuosos, alojando estos materiales en el interior de las micelas. De igual forma, puede hacerse soluble el aceite empleando micelas invertidas (ver figura 4). Cuando la cantidad de material solubilizado es grande se pueden formar micelas hinchadas, de varios centenares a un millar de angstroms (ver figura 5).

MEZCLA DE SUSTANCIAS NO SOLUBLES

El aceite y el agua no se mezclan; es más, cuando se depositan en un mismo recipiente, el primero se dispone por encima del agua. Sin embargo, si se agrega un poco de jabón u otro tensioactivo, una pequeña parte del aceite quedará atrapada en la micelas, luego de una agitación intensa. Se ha formado una emulsión turbia, consistente en pequeñas gotitas de aceite separadas del agua por el tensioactivo. Con el paso del tiempo las gotitas chocan entre sí y forman gotitas más grandes, con lo cual la emulsión se debilita y finalmente se precipita.

La existencia efímera de la emulsión se debe a que la formación de gotitas produce un incremento en la superficie del tensioactivo, y con ello, la energía del sistema aumenta. Explicaremos lo anterior con más detalle: cuando se agrega un tensioactivo a una solución acuosa, éste forma una capa superficial, lo que da lugar a una disminución de la energía

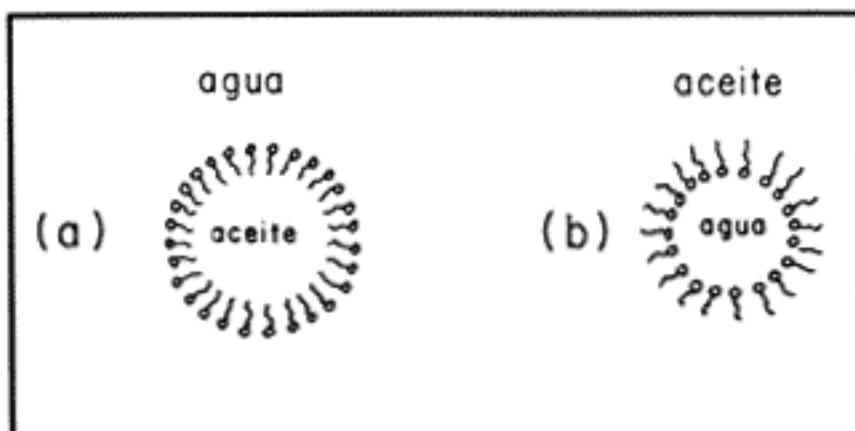


Figura 4. a) Micela hinchada, b) micela hinchada invertida.

interfacial. Cuando se agrega más tensioactivo y se forman las micelas, surge una nueva contribución a la energía, la de la interfase entre las micelas y el líquido circundante. Nuevamente la energía del sistema aumenta y irá aumentando mientras más gotitas haya. La emulsión tenderá a disminuir su energía, pero eso sólo es posible a costa de la desaparición de las gotitas en suspensión.

Un sistema termodinámico tratará de llegar, simultáneamente, a un estado de mínima energía y a un estado de máxima entropía. Sin embargo, para una suspensión (agua en aceite o aceite en agua), ambas características se excluyen mutuamente. La mínima energía corresponde a la precipitación de la emulsión, mientras que la entropía crece con la fragmentación del aceite y la correspondiente disminución de las dimensiones de las gotitas. Evidentemente no se pueden cumplir simultáneamente las condiciones sobre energía y entropía, pero después de todo, el sistema evolucionará hacia un estado, dependiendo de cuál de los factores domina. Una primera conclusión que puede extraerse de esto, es que deben tenerse gotitas, de radios inferiores a 1 micrómetro, para tener suspensiones estables. Las emulsiones comunes contienen precisamente gotitas cuyas dimensiones características son del orden de 1 micrómetro.

Si las dimensiones de las gotitas en suspensión son de centenares de angstroms, entonces el aumento de la entropía compensará el efecto del incremento de la energía y la solución será estable; es decir, tendrá un tiempo de vida largo. A estos sistemas se les da el nombre de microemulsiones.

La producción de una microemulsión, requiere grandes cantidades de tensioactivo, ya que con la fragmentación de la sustancia que se va a disolver aumenta el área interfacial. A modo de comparación diremos que para producir una microemulsión, se necesita una cantidad de tensioactivo 100 veces mayor que para producir una emulsión (el peso del tensioactivo en la microemulsión es aproximadamente del 10%). Desafortunadamente éste es uno de los principales problemas

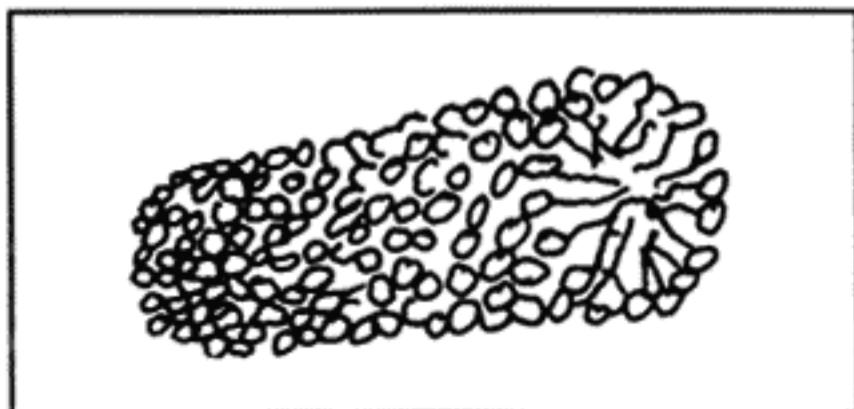


Figura 5. Micela en forma de barra.

que impiden una más amplia utilización de las microemulsiones.

El papel del tensioactivo es formar una barrera entre las sustancias no miscibles y también el de disminuir la energía interfacial. La última característica es favorable a la formación de microemulsiones, pero se deben tener tensioactivos con un coeficiente γ , extremadamente pequeño para que se formen gotitas de dimensiones de centenares de angstroms. Desafortunadamente, la mayoría de los tensioactivos reducen la energía interfacial sólo en un orden de magnitud. La manera de resolver este problema es agregar una sustancia más —el cotensioactivo—, cuya función será disminuir aún más la energía de superficie. Los cotensioactivos utilizados comúnmente, son los alcoholes de cadena de mediana longitud. El cotensioactivo tiende a homogeneizar las propiedades de las sustancias no miscibles, de manera que se atenúen las diferencias entre una y otra.

Algunos anfífilos son insolubles en agua y no forman tampoco soluciones micelares. Éste sería el caso de los lípidos derivados de las *colinas* que tienen dos cadenas hidrocarbonadas (partes hidrofóbicas) y que son elementos estructurales comunes en las membranas biológicas. La razón de este comportamiento puede entenderse cuando se comparan el carácter hidrofílico débil de sus cabezas polares, con la acción de sus dos largas cadenas hidrofóbicas. Sin embargo, cuando este tipo de lípidos se ponen en contacto con interfases agua-aire, se forma con facilidad una capa en la superficie. Cuando se agita el líquido que mantiene la capa insoluble de lípido con cierta frecuencia, por ejemplo ultrasónica, ésta es capaz de penetrar en el interior del líquido formando una bicapa que se cierra a sí misma, dando lugar a un *vesículo* que encierra la misma fase acuosa que lo rodea (ver figura 6). Los glóbulos rojos de la sangre de los mamíferos, son un ejemplo de estas estructuras. Es posible generar soluciones vesiculares, en las que este proceso se repite varias veces, de forma que los vesículos más grandes encierran vesículos más pequeños en su interior.

Las características de las microemulsiones dependen de la cantidad relativa de los solventes. Para comprender lo anterior, imagínese que dividimos el volumen de la microemulsión en cubos pequeños, y que en cada uno de ellos se puede poner, indistintamente, alguna de las dos sustancias. Consideraremos que tenemos una solución de agua en aceite, aunque lo que se diga también será válido para soluciones de aceite en agua. Al principio, la cantidad de agua es pequeña, y por lo tanto, sólo una fracción reducida de los cubos está ocupada por este líquido. La fase acuosa se presenta como discontinua. Con el aumento de la concentración, la cantidad de cubos con agua aumenta y eventualmente llegará el caso de que se forme una fase continua, aunque también habrá partes aisladas de agua (ver figura 7). Cabe decir que en ese instante, ambas fases son continuas. Para producir estas estructuras, la película de tensioactivo debe variar su curvatura espontánea.

Una forma de detectar la formación de una estructura bi-continua, es midiendo la conductividad eléctrica. Cuando la

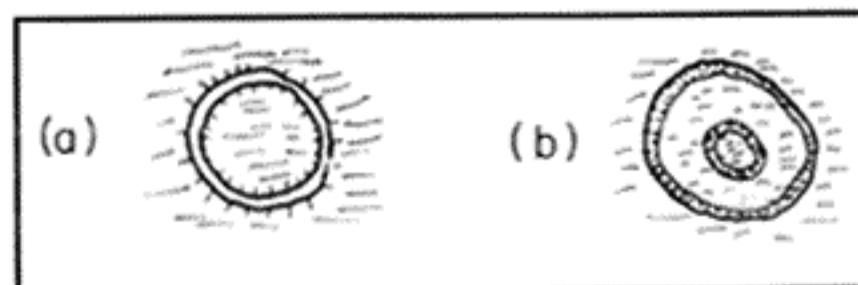


Figura 6. a) vesícula; b) un vesículo se forma a veces dentro de otro

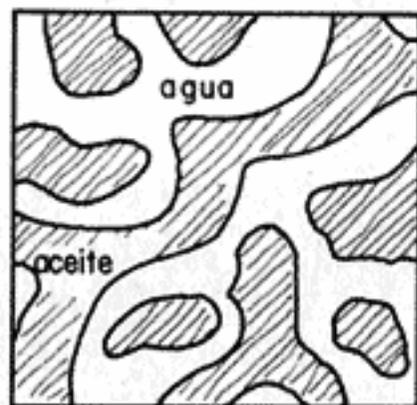


Figura 7. Estructura bicontinua.

fase acuosa se vuelve continua, se produce una variación en la conductividad, ya que, a partir de ese momento, las corrientes eléctricas pueden pasar simultáneamente por el aceite y el agua.

Las estructuras que forman los anfífilos en las soluciones micelares y en las microemulsiones, son sólo transitorias, aunque sus vidas medias sean relativamente grandes. La imagen que se obtiene de estos sistemas es una, donde se manifiesta siempre una película de tensioactivo (formada quizá por una infinidad de porciones), que se renueva constantemente, por medio del intercambio constante de moléculas de anfífilo. Los intercambios individuales son rápidos, sobre todo aquellos que corresponden a moléculas pequeñas de cotensioactivos de cadena hidrofóbica corta. Como una evidencia de los anterior, se ha observado que la viscosidad en las microemulsiones siempre es pequeña, varios órdenes de magnitud menor que aquella que se obtendría en fases que muestran una estructura permanente. Los intercambios moleculares rápidos son la razón de fondo de la similitud en el valor de los coeficientes de transporte entre las microemulsiones y las mezclas fluidas convencionales.

APLICACIONES

El primer uso comercial de una microemulsión, fue la preparación de cera de carnauba por George Rodowald, en 1928. Él descubrió que una mezcla de agua caliente y cera derretida, da lugar a una solución transparente, con propiedades útiles en el acabado de pieles y el pulido de pisos. En particular, la superficie donde se aplica la cera queda lustrosa al secarse, con lo cual se hace innecesario pulirla. No es difícil entender por qué sucede esto: el tamaño de las partículas de cera es inferior a los 1500 Å. En contraparte, la aplicación de cera sólida sobre una superficie deja muchas asperezas, las que dan un aspecto opaco

(la reflexión de la luz tiene un carácter difuso). La operación de pulido tiene por objeto disminuir las dimensiones de estas irregularidades y así se logra que la reflexión de la luz se acerque a la producida por un espejo.

Las microemulsiones también se utilizan en el corte de metales. Durante la operación de corte se requiere de una sustancia que sea capaz de lubricar y de enfriar a la vez. Sin embargo, ambas características no son fáciles de obtener juntas. El agua es una buena sustancia para el enfriado, pero no sirve para lubricar. Los aceites son buenos lubricantes, pero se calientan fácilmente. La combinación de agua y aceite en una microemulsión, ha sido la solución a este problema. Además, su relativamente alta estabilidad, permite que las emulsiones se puedan reciclar durante periodos prolongados de tiempo.

Las microemulsiones han encontrado aplicación también en la extracción de petróleo. Las reservas petrolíferas están contenidas en una roca porosa —las dimensiones de los poros son de 0.1 a 100 micrómetros— lo que dificulta su extracción total. La recuperación primaria consiste en la perforación de un pozo y su inmediata extracción por medio de la presión que ejercen los gases naturales sobre el petróleo y lo obligan a salir. Después de haber agotado este procedimiento, la extracción prosigue por medio de inyección de agua destinada a desplazar al petróleo. A pesar de todo, en el yacimiento puede quedar atrapado hasta el 70% de dicha sustancia. Recientemente han adquirido importancia los métodos para recuperar el remanente de petróleo (extracción terciaria), como por ejemplo la inyección de bióxido de carbono y el uso de microemulsiones. Cuando se agrega un tensioactivo, se abaten las fuerzas capilares que atrapan el aceite en los poros más pequeños de la roca.

Por las propiedades muy peculiares que los anfífilos le imprimen a las soluciones micelares y las microemulsiones, éstas tienen otras aplicaciones importantes, y debido a que el área interfacial microscópica que forma la estructura interna de las microemulsiones es tan amplia, y a que constantemente se efectúan intercambios moleculares a través de ella, estos sistemas son agentes catalizadores importantes. Todo ello ha hecho posible la realización de nuevas reacciones químicas, como la polimerización iónica en solventes orgánicos no polares. Puesto que las microemulsiones son soluciones transparentes, actualmente se investiga su potencialidad en la conversión fotoquímica de la energía solar. Debido a su estabilidad termodinámica también se les investiga como sustitutos de la sangre. Actualmente son las emulsiones de compuestos carbofluorinados los sustitutos más empleados. ▀

BIBLIOGRAFÍA

1. Degiorgio, V. y M. Corti. 1985. *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*. North-Holland. Amsterdam. El gran número de artículos en este libro, muchos de ellos excelentes, constituyen una magnífica introducción y fuente de información al tema. Ver también Referencias 2 al 5.
2. Langevin, D. 1986. Microemulsions and Liquid Crystals. En: *Advances in Liquid Crystals*, G.H. Brown (Ed). Academic Press, New York.
3. De Gennes, P. G. y C. Taupin. Feature Article. *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
4. Langevin, D. 1986. *Physica Scripta* T13, 252.
5. Robledo, A. 1989. Statistical Mechanical Models for Micellar Solution and Microemulsion. *Supplement to the Proceedings of the Fourth Mexican School on Statistical Physics*. Peralta, R. y C. Varea (Ed.) World Scientific, Singapore.
6. Matveév, A. N. 1987. *Física molecular*. Editorial Mir, Moscú.

