



TEÓRICO-EXPERIMENTALES

ESTUDIO DIELECTROMETRICO DE EMULSIONES Y AGENTES EMULSIFICANTES

Juan José Llovera González

Mayo del 2001

RESUMEN / ABSTRACT

La permitividad de las mezclas de líquidos emulsificantes es un parámetro físico de interés en la determinación del grado de asociación molecular de dichos líquidos. Las fórmulas semiempíricas conocidas para calcular la permitividad de dichas mezclas no reproducen en algunos casos los valores experimentales obtenidos, en particular esto ocurre en el caso de líquidos de estructura molecular anfifílica. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la permitividad de mezclas de líquidos emulsificantes así como una fórmula que permite ajustar los resultados experimentales con un buen grado de precisión.

Palabras claves: Emulsiones, tensioactivos, dieléctricos, constante dieléctrica.

The dielectric constant of the mixtures of surfactants liquids of complex molecular structure is a physical parameter of interest in the determination of the degree of molecular association of these liquids. The formulas well-known semiempirical to calculate the dielectric constant of these mixtures don't reproduce in some cases the obtained experimental values, in particular this happens in the case of liquids of amphiphilic molecular structure. In this work the results are presented obtained in the study of the dielectric constant of mixtures of these liquids as well as one formulates that it allows to adjust the experimental results with a good degree of precision.

Key words: Emulsions, surfactants, dielectrics, dielectric constant.

INTRODUCCION

Las mezclas de dieléctricos se pueden clasificar en dos tipos, las llamadas mezclas moleculares o disoluciones y las llamadas mezclas caóticas o estadísticas.

Cuando se mezclan emulsificantes a fin de lograr uno tal que responda adecuadamente a los requerimientos de emulsificación de cierto aceite con agua, por lo general estos emulsificantes se disuelven conformando una disolución molecular.

Aunque hay una literatura muy abundante en relación con la dependencia de la permitividad con la estructura molecular de la sustancia, (1-4) esta se concentra fundamentalmente en los estados agregativos gaseoso y sólido, no ocurre igual en el caso del estado líquido donde por lo general se trabaja con disoluciones diluidas de un líquido polar en uno no polar evitando así las complejidades del análisis de la interacción cercana dipolo-dipolo y el fenómeno de asociación entre moléculas de diferentes naturalezas

El estudio de la permitividad equivalente de una mezcla de moléculas anfífilas está mucho menos tratado en la literatura y como se comprenderá presenta un nivel de complejidad mayor.

FUNDAMENTO TEORICO E HIPOTESIS

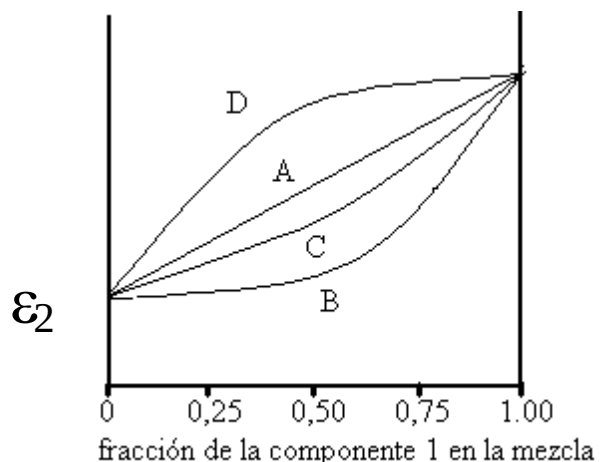
Un modelo sencillo ha sido propuesto por Le Fevre (5) para considerar el efecto de interacción molecular de asociación sobre el momento dipolar equivalente a grupos de moléculas diferentes asociadas. Según este autor, las moléculas dipolares de estructura simple se asocian en compactos grupos acopladas de manera que como tendencia el momento dipolar equivalente del cluster formado sea nulo o mínimo posible. En la medida en que la estructura molecular se hace más compleja estas agrupaciones se conforman menos compactas no lográndose en general que sea anulado el momento dipolar resultante de tales ²clusters².

Un resultado experimentalmente comprobado para muchas mezclas de dieléctricos es la llamada regla de Wiener, esta regla se refiere a los valores límites de la permitividad de una mezcla de dieléctricos y se corresponde con la desigualdad

(I)

Aquí ϵ_{eq} es la permitividad de la mezcla y los valores de la permitividad y la fracción volumétrica del componente i como valores límites se consideran los correspondientes a los modelos de acoplamiento serie y paralelo de los dieléctricos componentes en un capacitor de placas planoparalelas respectivamente.

Si representamos en un gráfico los valores extremos de según esta regla obtenemos la siguiente figura.



La curva A corresponde al límite superior

(II)

Y la curva B al límite inferior

$$\varepsilon_{eq} = \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \frac{\varphi_i}{\varepsilon_i}} \quad \text{(III)}$$

de modo que cualquier otro resultado debe ubicarse en cierta curva C entre A y B.

En los trabajos de Gormann y Hall (6) estos autores hicieron estudios de la dependencia del logaritmo de la permitividad de la mezcla de dos tensioactivos respecto a las proporciones de estos en la mezcla observándose en la mayoría de las mezclas desviaciones de la linealidad por encima de los valores teóricos máximos esperados, este resultado contradice la regla de Wiener.

Los resultados obtenidos por Gormann y Hall presentan curvas que están por encima de la curva A (curva D en el gráfico de la figura.), la mayor discrepancia respecto del modelo lineal se corresponde con $\varphi_1 = \varphi_2 = 0,5$ aproximadamente en todos los casos, con independencia de los valores de las permitividades que muestran ambos dieléctricos. Un comportamiento similar reporta Papanastasiou (7)

El autor estudió las datas reportadas por Gormann y Hall y ha desarrollado un estudio complementario con otras mezclas de tensioactivos formuladas en el laboratorio cuyas permitividades fueron medidas.

De las 12 mezclas estudiadas se encontraron 6 en las cuales los valores de ε_{eq} son superiores a los que reporta el modelo lineal en todo el rango de variación de la fracción del primer componente, y 4 en las que es inferior al reportado por el modelo lineal; las otras se ajustan bien a dicho modelo

Ninguna de las fórmulas que aparecen reportadas en la literatura para el cálculo de la permitividad de una mezcla bicomponente de líquidos dieléctricos reporta valores de permitividad que superen a los que se obtienen por la ley lineal en tanto, como ya hemos visto, tales valores se obtienen experimentalmente para algunas mezclas.

La complejidad de las estructuras de las moléculas anfifílicas así como la complejidad de las interacciones moleculares entre las mismas no han posibilitado hasta hoy desarrollar un modelo único de las mezclas de líquidos dieléctricos que conduzca a

una ecuación que resuelva la contradicción entre práctica y teoría anteriormente señalada.

Tomando en cuenta la diversidad de fórmulas semiempíricas que hoy se conocen, el carácter limitado de la aplicación de cada una de estas, así como el hecho de que ninguna de las mismas permite ajustar datas en las cuales los valores de permitividad equivalente obtenidos mayores a los que se obtienen con el modelo lineal y que sí se obtienen en la práctica cuando se mezclan sustancias compuestas por moléculas anfifílicas, el autor ha propuesto como hipótesis de trabajo que para cualquier mezcla de líquidos dieléctricos siempre existe un número s característico de dicha mezcla y tal que la ecuación.

$$\varepsilon_{eq}^s = \varphi \varepsilon_1^s + (1 - \varphi) \varepsilon_2^s \quad \text{ley potencial} \quad \text{(IV)}$$

reproduce los valores experimentales en todo el rango de variación de φ siendo la fracción en volumen de la componente 1 en la mezcla.

Tal ecuación satisface los requerimientos que debe cumplir para describir la permitividad equivalente de una mezcla, es decir:

1. El resultado de ε_{eq} es invariante si se permutan

por φ y ε_1 (condición de simetría).

2. $\varepsilon_{eq} = \varepsilon$ si $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$

3. Si la mezcla es unicomponente $\varepsilon_{eq} = \varepsilon_1 = \varepsilon$

4. Si se multiplica por una constante el resultado no se altera, en particular si se multiplica por la constante eléctrica, la regla es válida para la permitividad absoluta.

No cumple sin embargo con la regla de Wiener (I) pero esto no es una insuficiencia de la ley propuesta sino que es el resultado del carácter limitado de dicha regla la cual evidentemente no se cumple cuando las moléculas de los líquidos mezclados presentan estructura compleja

Al exponente s lo denominaremos en lo adelante exponente de asociación de la mezcla bicomponente de líquidos dieléctricos. Como se comprenderá, el cálculo de la permitividad equivalente de una mezcla bicomponente de líquidos dieléctricos usando la ley potencial requiere del conocimiento del valor del exponente de asociación (s).

Este valor se puede encontrar con la ayuda de un experimento previo que consiste en mezclar los componentes escogidos en proporciones iguales y medir la permitividad equivalente de dicha mezcla. Una vez conocida ε_{eq} se resuelve la ecuación trascendente siguiente:

$$(\varepsilon_{eq})^s = 0,5(\varepsilon_1^s + \varepsilon_2^s)$$

y se obtiene el valor de s tal que

El valor de s así obtenido satisface la ecuación (IV) para $0 \leq \varphi \leq 1$ con aproximación suficiente a los efectos de su utilización práctica.

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

El autor ha realizado el ajuste de una data de 65 valores de permitividad equivalente correspondientes a 12 mezclas diferentes de líquidos dieléctricos con permitividades entre 19,34 y 2,10 y con φ en la mezcla entre 10,77 y 0,005; para cada una de las mezclas se estimó el exponente de asociación y posteriormente se calcularon los correspondientes valores de ε_{eq} aplicando la ley de potencia propuesta.

En la tabla I se reportan los resultados obtenidos en comparación con los resultados experimentales.

El análisis estadístico de los errores relativos en las 65 muestras consideradas reporta que los mismos responden a una distribución normal con

De la estimación por intervalo de confianza resulta para un nivel de confianza de 0,95 de lo que se infiere que el valor de s está contenido en el intervalo

Si se toma en cuenta que el error relativo porcentual máximo en la medición de la permitividad es $\delta_{max}(\%) = 0,21\%$ se concluye que la ley potencial de las mezclas propuesta se correlaciona muy satisfactoriamente con los resultados experimentales obtenidos.

Queda por discutir entonces un posible sentido físico del exponente de asociación s .

Como ya se ha explicado el exponente s es característico de cada mezcla. Comencemos por analizar el caso más general posible en el cual las moléculas son poliméricas y anfifílicas.

Como es conocido el momento dipolar total de una molécula polimérica es el vector suma de los momentos dipolares de las unidades monoméricas constituyentes y depende de la configuración de la molécula del polímero (1,8,9,10).

Como la configuración de la cadena polimérica está variando continuamente, no es rígida y no tiene sentido definir un momento dipolar único y constante para dichas moléculas sino que solo se puede hablar de un momento dipolar medio que depende de la temperatura y del entorno molecular que rodea a una molécula cualquiera. Esta circunstancia trae como consecuencia que el momento dipolar del polímero en el volumen o en disolución diferirá del de la molécula aislada ya que las

moléculas del propio polímero o del disolvente modifican la configuración.

En general puede considerarse que:

$$\langle \mu_M^2 \rangle = \langle \mu^2 \rangle \xi(T)$$

donde el subíndice M denota que el polímero está mezclado $\langle \mu^2 \rangle$ simboliza el valor cuadrático medio del momento dipolar de la cadena polimérica aislada y $\xi(T)$ es la llamada función de estiramiento de la cadena que puede ser mayor o menor que la unidad de acuerdo a que la proximidad de las moléculas del entorno favorezcan el acoplamiento paralelo o antiparalelo de los dipolos de los monómeros.

Esta función en general no puede ser calculada como ha sido discutido por Brouckere y Mandel (11) sino que solo puede ser tratada como una cantidad empírica cuyo valor refleja las particularidades de la interacción entre las moléculas de un polímero y otro, que puede estar afectada inclusive por un posible sinergismo en la mezcla.(12).

De acuerdo a lo anteriormente expuesto el exponente de asociación s puede tener un significado físico similar y debe estar correlacionado con los valores de la función de estiramiento para las diferentes mezclas de moléculas poliméricas.

Sí las moléculas son de estructura más simple entonces el exponente s continúa teniendo el mismo sentido físico, es decir, su valor es reflejo del grado de asociación molecular en la mezcla entre las moléculas de uno y otro componente pero sus valores posibles estarán en general en el intervalo $-1 \leq s \leq 1$ verificándose entonces la regla de Wiener.

CONCLUSIONES

A manera de conclusión puede decirse que el cálculo de la permitividad equivalente de una mezcla de líquidos dieléctricos responde satisfactoriamente a una ley de potencia donde el exponente s está determinado por el grado de asociación molecular entre los componentes, la ley potencial propuesta responde muy satisfactoriamente a los resultados experimentales y permite incluir el comportamiento de las mezclas de agentes emulsificantes cuya permitividad adopta valores que están fuera del rango permitido por la desigualdad de Wiener.

El exponente de asociación s así definido refleja el grado de asociación intermolecular y debe depender no solo de las estructuras moleculares de los emulsificantes que constituyen la mezcla sino que también de las características de la interacción molecular entre las moléculas de uno y otro componente así como también probablemente de la temperatura.

REFERENCIAS

1. Hill N. E. Vaughan W. E. "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand Reinhold Co. London, (1969).
2. Fröhlich H. "Theory of Dielectrics", Oxford University Press. London, (1963).
3. Smith C. P. "Dielectric Behaviour and Structure ", Vol 1 Mc. Graw Hill, N. Y., (1955).
4. Kirkwood J. G. "Documents on Modern Physisc", Dielectric Intermolecular Forces - Optical Rotation, Vol 2, Gordon and Breach Science Publishers Inc. N. Y. (1965).
5. Le Fèvre, R. J. W. "Dipole Moments", Mathuen, (1948).
6. Gormann W. G. Hall G. D. " Use of the Dielectric Constant for the Classification of Surfactant" J. Pharm. Soi. Vol 52, No 5, pp 442 - 447, (1963).
7. Papanastasiou, G. E. and Zlogas I. I. " Physical Behaviour of Some Reaction Media". Journal of Chemical and Engineering, Data. No 1, pp 125, (1985).
8. Evans D. F. "Molecular Forces in the Self - Organization of Amphiphiles", J. Phys. Chem. Vol. 90, pp 226 - 234, (1986).
9. Monreau G. "Lipophilicity and Hidrophicity. Model of a two - Component. Molecule Containing Both Lipophilic and Hidrophilic. Groups", Bull. Soc. Chem. No 718, pp 1247 - 1250, (1974).
10. Shinozaki K. "Effect of Blending Hidrophobic and Hidrophilic Surfactants on Some Properties", J. SCCJ, Vol 16, No 1, pp 19 - 26, (1982).
11. Brouckere R. et al. Adv. Chem Phys. No 1, pp 77, (1958).
12. Jelesen, E. "Some Aspects of the Synergism of Mixtures of Nonionic and Anionic Surface -Active Agents", Rev. Chim. Vol 17, No 1, pp 9 - 12, (1966).

TABLA 1

(*mezclas reportadas por Gormann y Hall)

Mezcla 1*	ϕ	ϵ_{exp}	ϵ^{pot}	$\delta\%$
Tween 20	0,0	5,57	5,57	0,00
$\epsilon_1=9.89$	0,25	6,91	7,03	-1,71
Span 20	0,50	8,150	8,15	0,00
$\epsilon_2=5.57$	0,75	9,29	9,08	+2,31
$s=2.45$	1,00	9,89	9,89	0,00
Mezcla 2*	ϕ	ϵ_{exp}	ϵ^{pot}	$\delta\%$
Tween 80	0,0	4,16	4,16	0,00
$\epsilon_1=8.75$	0,25	5,49	5,55	-1,08
Span 80	0,50	6,74	6,737	+0,04
$\epsilon_2=4.16$	0,75	7,78	7,790	-0,13
$s=1.70$	1,00	8,75	8,75	0,00
Mezcla 3*	ϕ	ϵ_{exp}	ϵ^{pot}	$\delta\%$
Tween 60	0,0	3,37	3,57	0,00
$\epsilon_1=8.27$	0,25	4,42	4,43	-0,3
Span 85	0,50	5,56	5,60	-0,71
$\epsilon_2=3.37$	0,75	7,01	6,89	+1,74
$s=0.60$	1,00	8,27	8,27	0,00
Mezcla 4*	ϕ	ϵ_{exp}	ϵ^{pot}	$\delta\%$
Dimetil phtalato	0,0	3,15	3,15	0,00
$\epsilon_1=8.51$	0,25	4,17	4,12	+1,21
Isopropil palmitato	0,50	5,31	5,313	-0,06
$\epsilon_2=3.15$	0,75	6,68	6,76	-1,18
$s=0.21$	1,00	8,51	8,51	0,00

TABLA I (cont
.)

Mezcla 5	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
lipesa	0,0	8,75	8,75	0,00
$\varepsilon_1=18.61$	0,20	11,75	10,72	+2,61
Tween 80	0,40	12,50	12,69	-1,50
$\varepsilon_2=8.75$	0,60	14,50	14,66	-1,09
$s=1$	0,80	16,00	16,63	+3,79
	1,00	18,6	18,6	0,00
Mezcla 6	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Facea 140	0,0	4,83	4,83	0,00
$\varepsilon_1=10.28$	0,23	6,89	7,02	-1,85
CC-102	0,42	7,98	8,13	-1,84
sueroglicérico	0,62	9,14	9,00	+1,56
$\varepsilon_2=4.83$	1,00	10,28	10,28	0,00
$s=3,20$				
Mezcla 7	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Lipesa	0,00	7,83	7,83	0,00
$\varepsilon_1=18,86$	0,20	10,22	10,36	-1,35
Tensoactivo D	0,40	12,72	12,64	+0,63
$\varepsilon_2=7,83$	0,60	14,77	14,75	+0,13
	0,80	16,05	16,72	-4,01
$s=1,45$	1,00	18,6	18,6	0,00
Mezcla 8*	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Aceite de pino	0,00	2,10	2,10	0,00
$\varepsilon_1=4,38$	0,25	2,57	2,46	+4,47
Keroseno	0,50	2,92	2,933	-0,44
$\varepsilon_2=2,1$	0,75	3,55	3,55	0,00
$s=-0,5$	1,00	4,38	4,38	0,00

TABLA I (cont .)

Mezcla 9*	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Tolueno	0,0	2,374	2,374	0,00
$\varepsilon_1=2.379$	0,25	2,375	2,375	0,00
Xileno	0,50	2,376	2,377	-0,04
$\varepsilon_2=2.374$	0,75	2,378	2,378	0,00
$s=1$	1,00	2,379	2,379	0,00
Mezcla 10	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
sucrotensor	0,0	9,87	9,87	0,00
$\varepsilon_1=19.34$	0,20	13,42	13,73	-2,26
Tween 20	0,40	15,95	15,76	+1,21
$\varepsilon_2=9.87$	0,60	16,64	17,21	-3,31
	0,80	18,14	18,37	-1,25
$s=4$	1,00	19,34	19,34	0,00
Mezcla 11	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Facea I2	0,0	7,90	7,90	9,00
$\varepsilon_1=10.7$	0,20	7,99	8,15	-1,96
Span	0,40	8,52	8,456	+0,76
$\varepsilon_2=7.9$	0,60	8,95	8,88	+0,79
	0,80	9,51	9,51	0,00
$s=-6$	1,00	10,70	10,70	0,00
Mezcla 12	φ	ε_{exp}	ε^{pot}	$\delta\%$
Tween 20	0,00	6,98	6,98	0,00
$\varepsilon_1=11,47$	0,136	7,76	7,83	-0,89
Span 20	0,338	8,98	8,88	+1,13
$\varepsilon_2=6.28$	0,578	9,88	9,93	-0,50
$s=2.45$	0,892	11,44	11,11	+2,97
	1,000	11,47	11,47	0,00

NOTACION

permisividad.

fracción de tensioactivo.

s exponente de asociación de la mezcla de tensioactivos.

δ error relativo.

μ momento dipolar eléctrico de una cadena polimérica.

función de estiramiento de la cadena polimérica.

AUTOR

Dr. Juan José Llovera González.

Licenciado en Física, Profesor auxiliar.

Departamento de física del Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría."

Actualmente se desempeña como profesor de física general para estudiantes de ingeniería química.

Dirige el Laboratorio de Física de Sistemas Dispersos (FISDILAB) desarrollando investigaciones en el campo de la física de las emulsiones y propiedades superficiales de dispersiones.

Es colaborador permanente del Area de Emulsiones y Tensioactivos del Centro de

Estudios de Tecnologías

EnergéticasRenovables(CETER)

.e-mail: llovera@electronica.ispjae.edu.cu