



UNIVERSIDAD DE BURGOS
Facultad de Ciencias
Área de Química Física

EL DOMINIO COLOIDAL

iii El tamaño de la partícula importa !!!

*Profesores: Rafael Alcalde García
Santiago Aparicio Martínez*

- 1 -

CIENCIA COLOIDAL

- Introducción a la ciencia coloidal
- Propiedades ópticas de los coloides
- Propiedades cinéticas
- Propiedades eléctricas
- Propiedades termodinámicas
- Estabilidad coloidal
- Emulsiones
- Micelas
- Bibliografía

- 2 -

Introducción a la ciencia coloidal

¿Se mezcla o no se mezclan?

¡Esta es la cuestión!



MISCIBLES



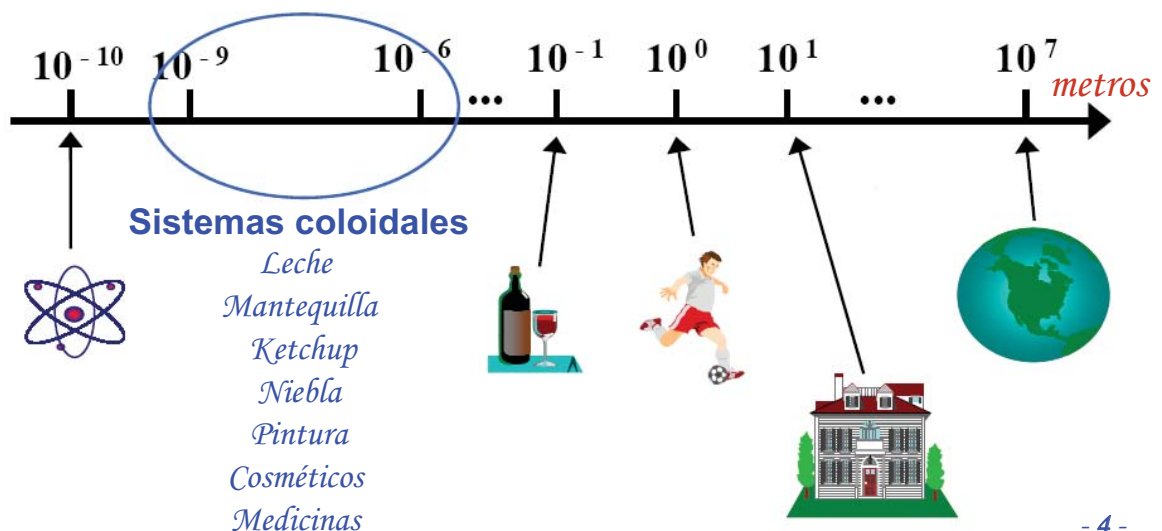
INMISCIBLES

La ciencia coloidal pretende:

1. Mezclar las sustancias inmiscibles → dispersiones coloidales
2. Mantener la mezcla en el tiempo → estabilidad coloidal

- 3 -

- ✓ Una sustancia distribuida por completo en el seno de la otra se define como **dispersión**
- ✓ Las dispersiones son **coloidales** si el tamaño de la partícula oscila **1nm – 1 μm**



- 4 -

✓ La **organización** característica de los **coloides** es el resultante de **tres factores** coordinados:

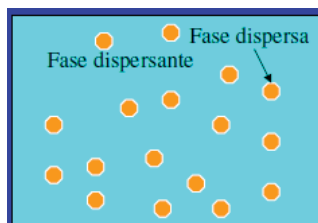
- Las **partículas** (generalmente más de una molécula, cristales, gotas, burbujas)
- Un **medio continuo** (gas, líquido, sólido)
- Un **agente estabilizador** (afín a la partícula y al medio entre los que tiene que actuar de enlace)

✓ Los **sistemas coloidales** se clasifican en **dos grupos**:

- Los termodinámicamente **inestables**: liófilos / hidrófilos
“dispersiones coloidales”
- Los termodinámicamente **estables**: liófilos / hidrófilos
“micelas”

Los tipos de dispersiones coloidales según la naturaleza de la fase dispersada y de la fase dispersante:

Fase dispersa	Medio dispersor	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol	Leche de magnesia
Gas	Sólido	Aerosol	Espumas plásticas
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina
Sólido	Sólido	Sol sólido	Aleaciones

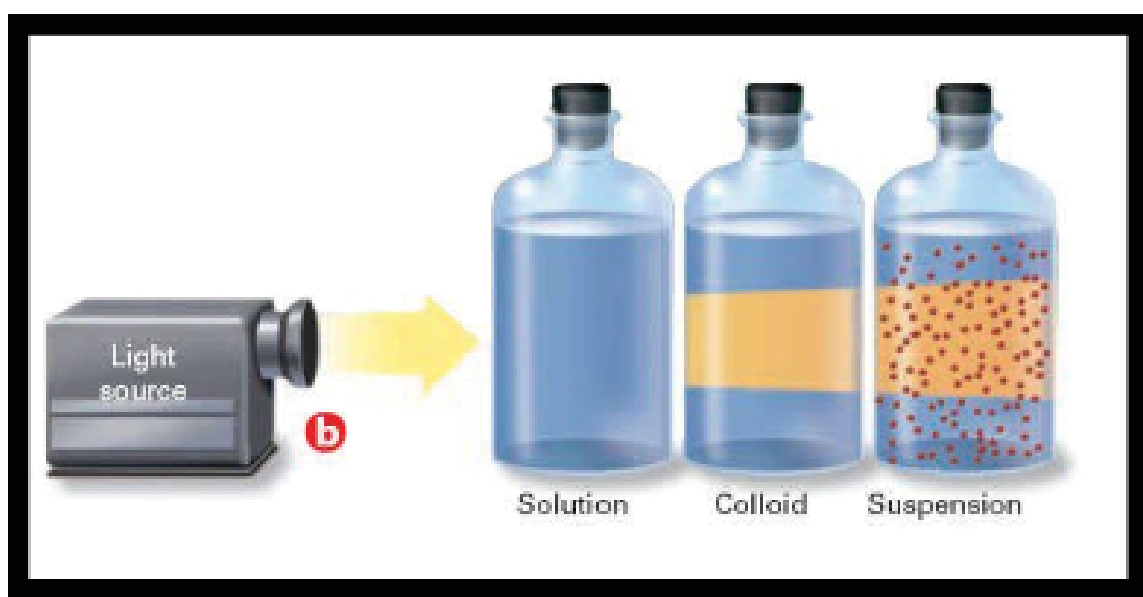


Comparación de las propiedades de las **disoluciones**, los **coloides** y las **suspensiones** en base al tamaño de sus partículas

<p style="text-align: center;"><i>Disoluciones</i></p> <p>La mayoría de sus partículas son átomos, moléculas pequeñas o iones Son mezclas homogéneas Generalmente son transparentes No presentan el Fenómeno Tyndall No precipitan sus solutos No se separan por filtración</p>	<p style="text-align: center;">Partículas de 1 a 10 Å</p>
<p style="text-align: center;"><i>Coloides</i></p> <p>Al menos algunas de sus partículas se encuentra en el rango de tamaño. Puede ser una molécula o grupo de ellas Aún son homogéneas Presentan el fenómeno Tyndall. Algunas son opacas Poco estables a la acción de la gravedad, algunas se precipitan mediante el movimiento Browniano No se separan por filtración</p>	<p style="text-align: center;">Partículas de 50 a 2000 Å</p>
<p style="text-align: center;"><i>Suspensiones</i></p> <p>Sus partículas se observan al microscopio No son homogéneas No transparentes (lógicamente por los dos puntos anteriores) Sus partículas se precipitan mediante el movimiento Browniano Se les puede separar por filtración</p>	<p style="text-align: center;">Partículas mayores de 2000 Å</p>

- 7 -

Comportamiento de la luz al atravesar: la disolución, coloide y suspensión



- 8 -

Propiedades ópticas de los coloides

La **luz** al atravesar un sistema coloidal, es **dispersada** en todas las direcciones y el rayo se vuelve claramente visible → **efecto Tyndall**

La **luz dispersada** puede **medirse** con un **nefelómetro** y es posible obtener datos de la **forma, tamaño e interacciones** de las partículas coloidales

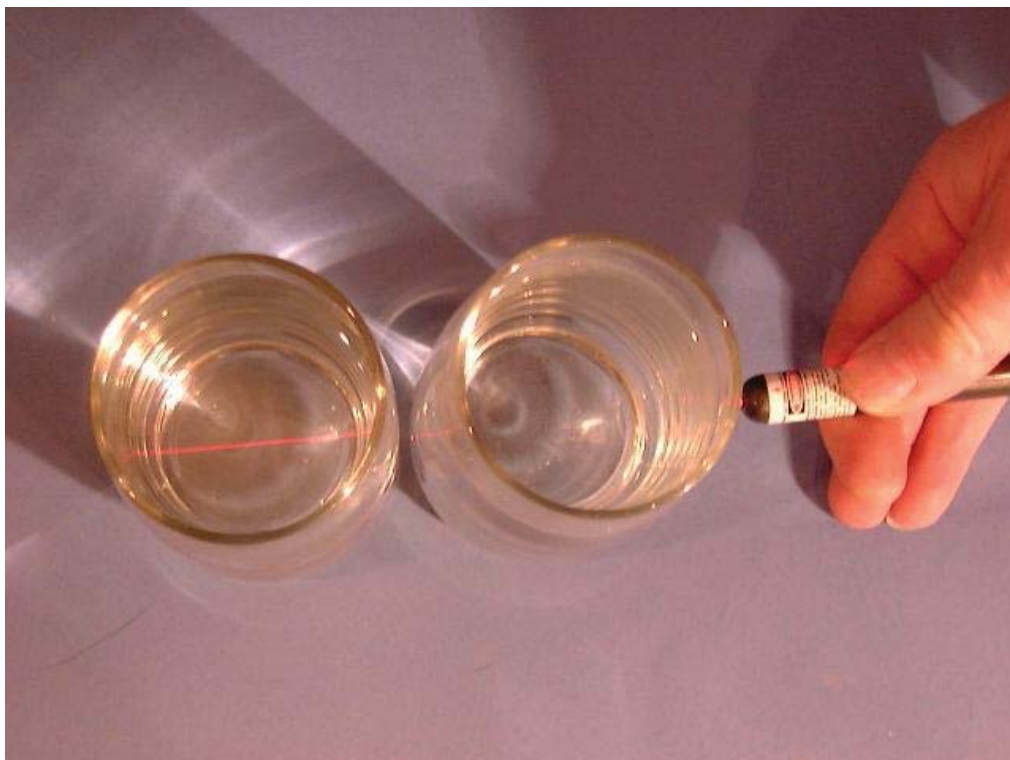
El poder de **dispersión de la muestra** a un ángulo θ (R_θ) se determina mediante la expresión de **Rayleigh**:

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} r^2$$

- I_θ intensidad luz dispersada a cualquier ángulo, θ
- I_0 intensidad de luz incidente ($\theta = 0$)
- r distancia constante, entre la muestra y fotocélula de medida

- 9 -

Efecto Tyndall



- 10 -

Como la luz es radiación electromagnética:

- **Rayleigh**, aplica dicha teoría a moléculas gaseosas dispersadas
- **Mie** la aplica a partículas esféricas de cualquier tamaño
- **Gaus** la amplió a otras formas de moléculas

➔ Para una partícula esférica isotrópica, la ec. de Rayleigh es:

$$R_{\theta} = \frac{9\pi^2 V^2}{2\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 - 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

- n y n_0 → índices de refracción de la partícula y del medio de dispersión
- V → el volumen
- λ → longitud de onda de la radiación

La luz dispersada es inversamente proporcional a λ^4 → explicaría que radiaciones de onda corta (azuladas) son más dispersadas que las rojas de λ más grande

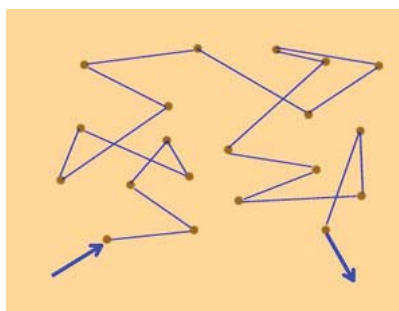
- 11 -

Propiedades cinéticas

Movimiento Browniano:

Cuando se observa un coloide con un microscopio, se observa que las partículas dispersas se mueven al azar en la fase dispersante.

Lo que en realidad se ve son los reflejos de las partículas coloidales, ya que su tamaño permite reflejar la luz.

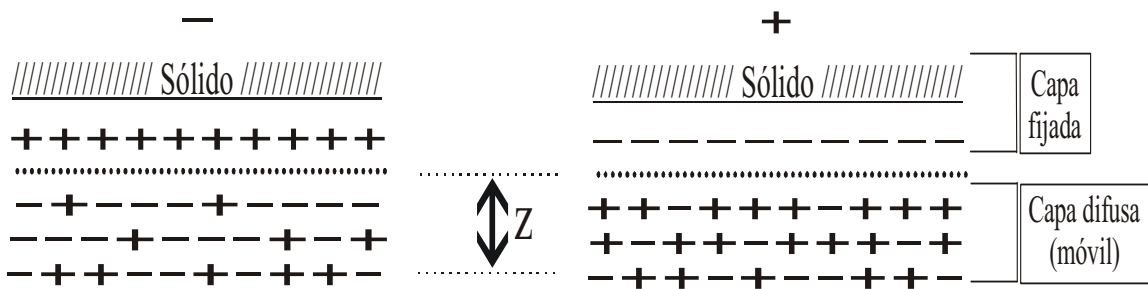


- 12 -

Propiedades eléctricas: potencial ZETA (ζ)

- Todo sólido sumergido en un líquido tiende a cargarse eléctricamente en su superficie:
- 1- Por **adsorción** de iones del medio
- 2- Por **ionización de grupos funcionales** en su superficie (en este caso, el pH del medio juega un papel importante)

Representación de la Doble Capa Eléctrica



- 13 -

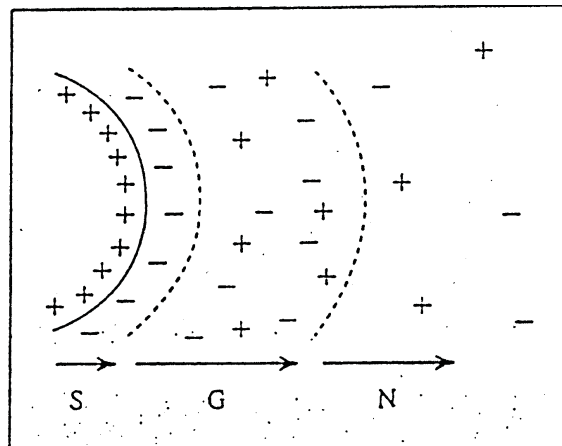
Doble capa eléctrica de una partícula esférica:

Partícula cargada positivamente:

S → capa de **Stern**

G → capa de **Gouy-Chapman**

N → zona de electroneutralidad



- 14 -

Propiedades eléctricas: potencial ZETA (ζ)

- ✓ Como no se puede medir la carga de la partícula, se mide la **diferencia de potencial** que hay entre la **zona de separación** de la **capa fija** y de la **capa difusa**, y el **punto de neutralidad**
- ✓ A ese potencial se lo denomina **potencial Z**, y es la verdadera estimación de la carga de la partícula
- ✓ El potencial Z se **determina** por varios métodos entre ellos por **electroforesis**
- ✓ Es un **parámetro** importante en relación a la **estabilidad** del sistema coloidal

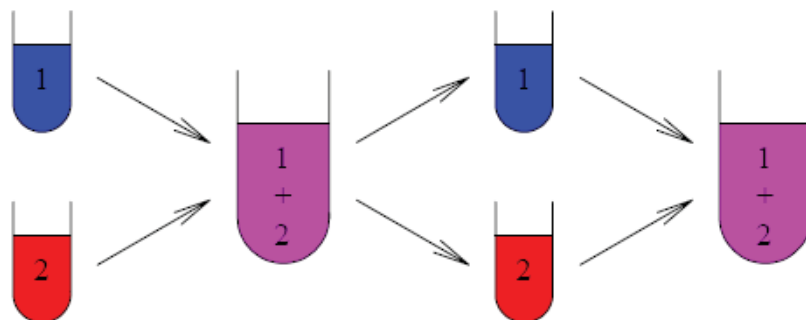
- 15 -

Propiedades termodinámicas

Las disoluciones:

Se mezclan espontáneamente

- ✓ Termodinámicamente son mezclas estables
- ✓ A nivel molecular existen deshomogeneidades
- ✓ El proceso de mezcla es reversible



Las propiedades de las disoluciones son **independientes** del **camino seguido** en su **preparación**

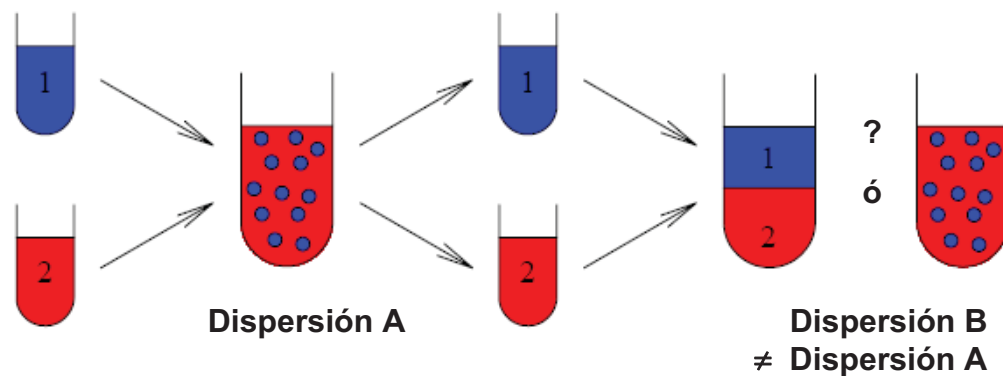
- 16 -

Propiedades termodinámicas

Las dispersiones:

La mezcla no es espontánea (requiere energía mecánica)

- ✓ Termodinámicamente son mezclas inestables (requieren de un agente estabilizante)
- ✓ La presencia de deshomogeneidades se dan a una escala más amplia comparada con los niveles moleculares
- ✓ El proceso de mezcla es irreversible



- 17 -

Las dispersiones:

- ✓ Sus propiedades dependen mucho del procedimiento seguido para su preparación
- ✓ Para su preparación se utilizan **métodos empíricos**

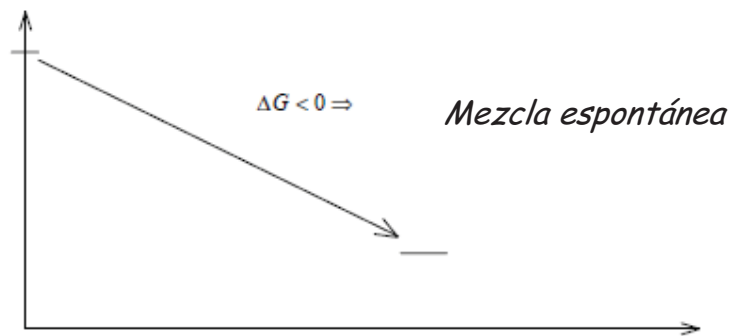
El estudio del EQUILIBRIO QUÍMICO: predice cambios espontáneos

- ✓ A P y T constantes, el **estado de equilibrio** implica la **menor energía** de Gibbs
- ✓ Todo cambio espontáneo evoluciona hacia la menor energía de Gibbs $\Delta G_{T,P} < 0$

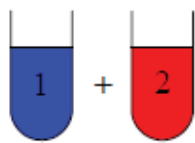
- 18 -

Las disoluciones:

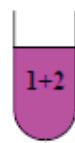
Energía de Gibbs



Sin mezclar



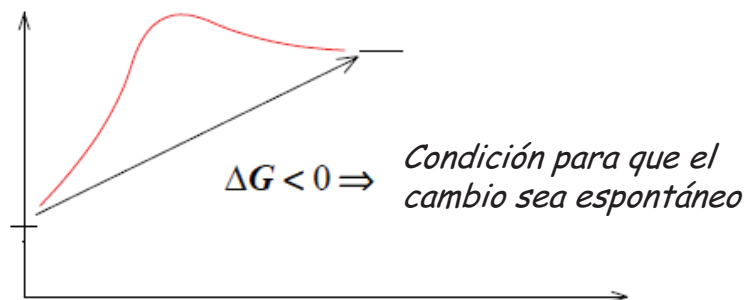
Mezclado



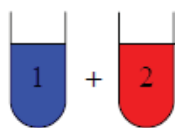
- 19 -

Las dispersiones:

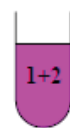
Energía de Gibbs



Sin mezclar



Mezclado



¿Tiempo para separarse?

Si el proceso es suficientemente lento \Rightarrow Sistemas cinéticamente estables

- 20 -

Estabilidad coloidal

¡ Cuestión principal !

Proteger la partículas dispersadas para evitar la agregación, floculación o coalescencia

¿Cómo?

➤ Estabilidad cinética

- **Movimiento de partículas** ➡️ encuentros ➡️ sedimentación / flotación

La **velocidad de sedimentación ó flotación** según la **ley de Stokes**:

$$v = \frac{2 g r^2 (\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \quad \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Partículas pequeñas} \\ \bullet \text{ Aumentar viscosidad fase dispersante} \\ \bullet \text{ Disminuir densidad entre las fases} \end{array} \right.$$

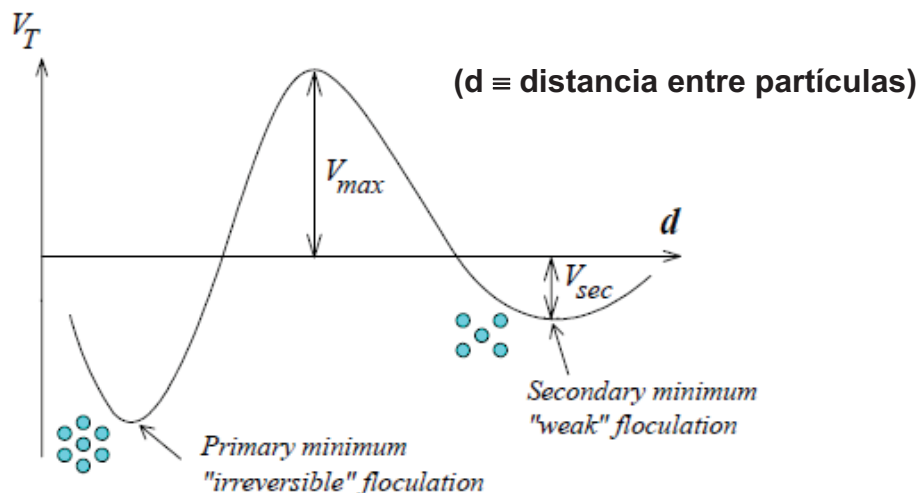
- 21 -

➤ Estabilidad termodinámica

La **estabilidad coloidal** es consecuencia de un **balance** de fuerzas **atractivas (Van der Waals)** y **repulsivas (electrostáticas)**

Teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

Energía de interacción total (V_T): $V_T(d) = V_A(d) + V_R(d)$



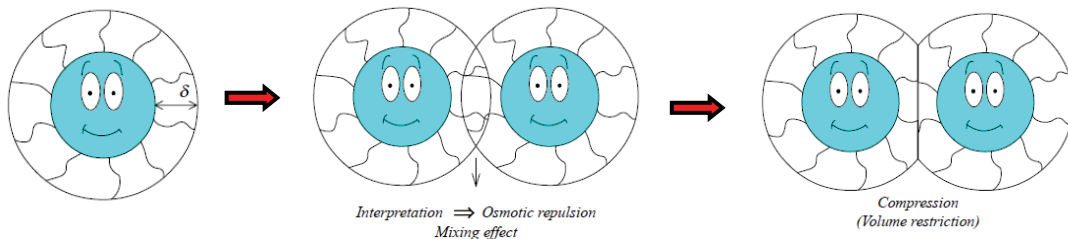
- 22 -

✓ Si $V_{\max} > kT$ (energía cinética térmica) \Rightarrow **ESTABILIDAD**

✓ Si $V_{\text{sec}} < kT$ floculación “débil”
 \Rightarrow en el segundo mínimo el proceso es reversible

Factores que afectan la **estabilidad electrostática** ($V_{\max} \uparrow$):

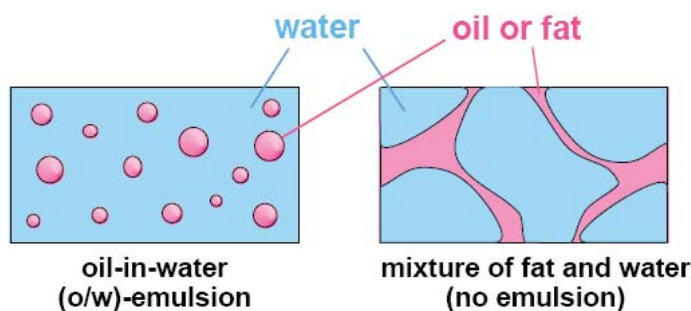
- **Tamaño** de la partícula
- El **potencial de superficie** (regla práctica $|\zeta| \geq 25 \text{ mV} \rightarrow \pm 6$ meses estable)
- **Concentración del electrolito** (con la [sal] y con z , carga de los iones)
- **Estabilidad estérica** por geometría molecular o **macromoléculas** (naturales o sintéticas absorbentes)



- 23 -

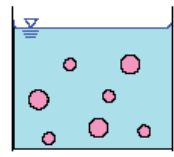
Emulsiones

- ✓ Es un **coloide termodinámicamente inestable** formado por **dos o más líquidos inmiscibles** (agua/aceite de oliva)
- ✓ La mayoría **consta** de un componente **polar** como el agua y otro **apolar** como el aceite. Pueden ser de (W/O) ó (O/W) dpd de T y de la composición relativa de los componentes
- ✓ Las **emulsiones** son termodinámicamente **inestables**, sin embargo **microemulsiones** son termodinámicamente **estables**

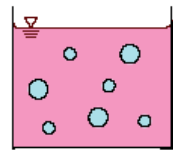


- 24 -

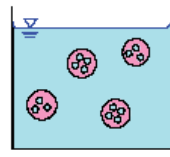
Emulsiones



oil-in-water
o/w



water-in-oil
w/o

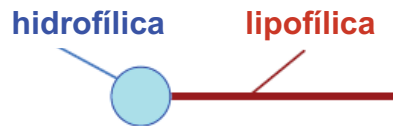


water-in-oil-
in-water (w/o)/w

Fase I: líquido hidrofílico, agua

Fase II: líquido lipofílico, aceite

- ✓ Un **emulgente** o **surfactante** es una sustancia que **ayuda** en la **formación** de una **emulsión** (la yema de huevo en la mayonesa)
- ✓ **Emulgentes**: sustancias que presentan actividad en la superficie, **constan** de un grupo **hidrofílico** y otro **lipofílico**

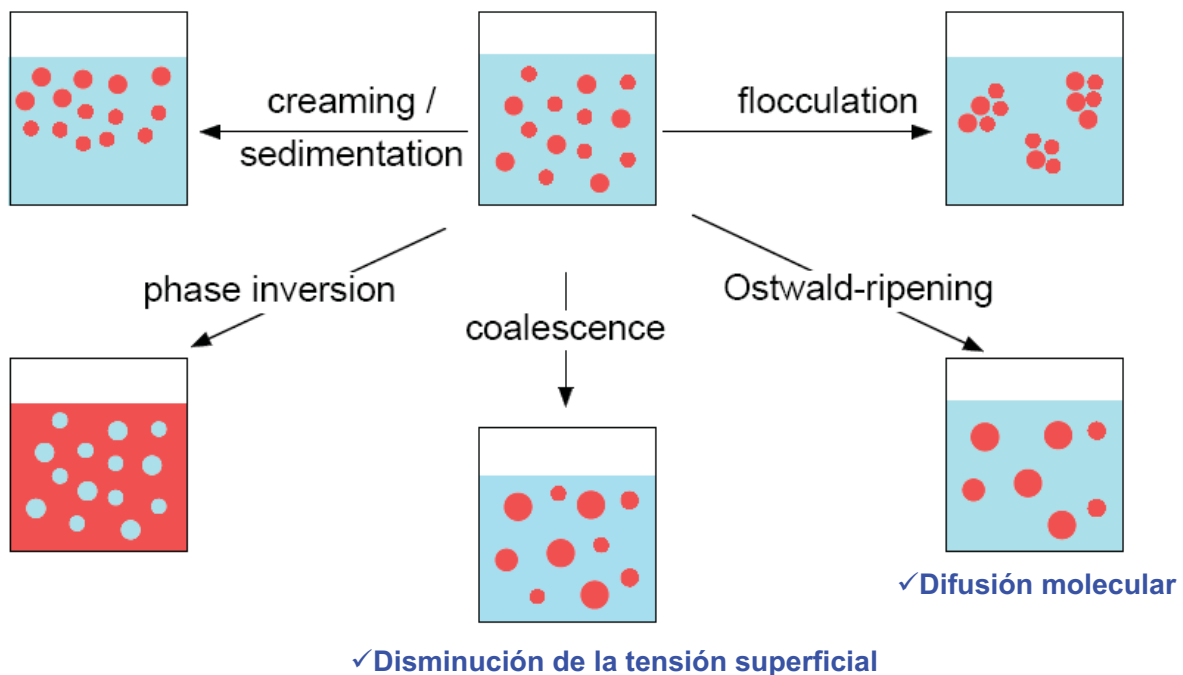


- 25 -

MECANISMOS QUE ORIGINAN LA INESTABILIDAD FÍSICA DE LAS EMULSIONES

✓ Crean gradientes de concentración

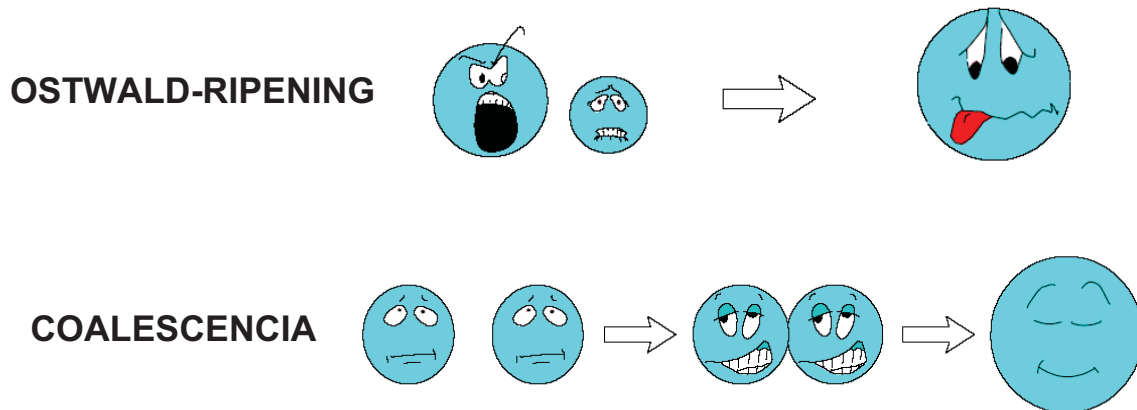
✓ Formación de agregados



- 26 -

Emulsiones

- ✓ La **maduración molecular** o Ostwald-ripening: crecen las moléculas grandes a expensas de las pequeñas (**no es necesario contacto directo** como en la coalescencia)



- 27 -

Emulsiones

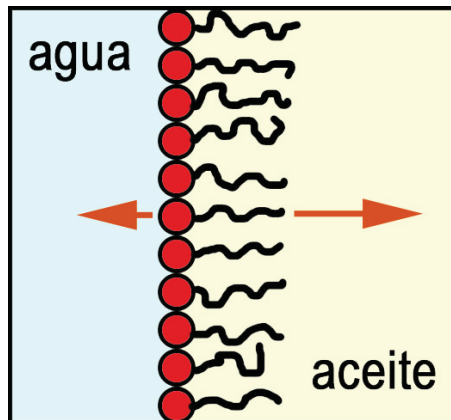
- ✓ En las **emulsiones de alimentos** son muy importantes sus **propiedades**:
 - **Estabilidad** (física, química, microbiológica)
 - **Reológicas** (viscosidad, textura, propiedades sensoriales)
 - **Ópticas** (color, brillo)
 - **Biodisponibilidad, sabor** (encapsular partículas, enmascarar las gotas, sobresaturación de agentes activos)
- ✓ Para **conseguir todo esto** hay que **controlar**: **tamaño de la gota, distribución de los tamaños y a los agentes emulgentes**

- 28 -

BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB)

✓ La gran cantidad de **sustancias tensioactivas** necesitan una **clasificación**

✓ Es un concepto ideado por **Griffin (1949)**. En una emulsión, el valor del **HLB** del emulsionante intenta **estimar la atracción simultánea** que experimenta **por las fases acuosa y oleosa**

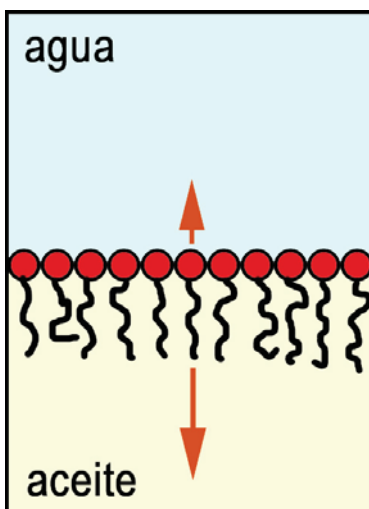


- 29 -

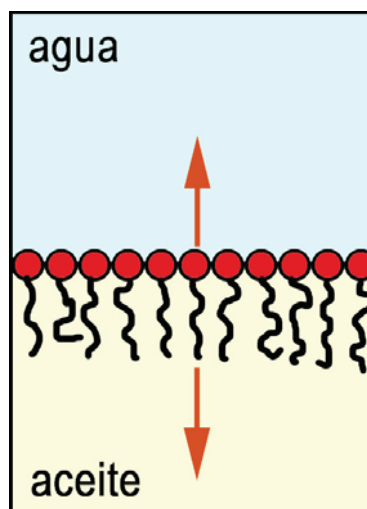
BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB)

✓ Valor **bajo HLB** → molécula **más liófila** que hidrófila

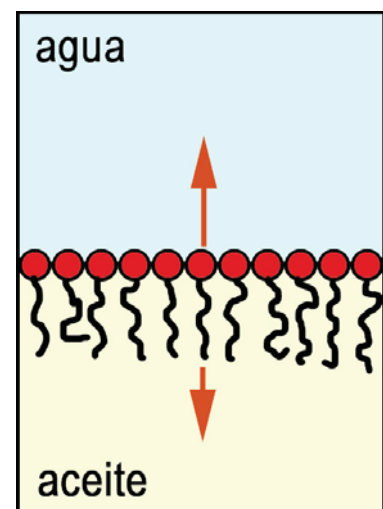
✓ Valor **elevado HLB** → fracción **hidrofílica es predominante**



HLB bajo



HLB ≈ 10



HLB alto

- 30 -

Micelas

- ✓ Son **coloides por asociación**, termodinámicamente **estables** por la presencia de un **tensioactivo** o surfactante o estabilizante



- ✓ **Estabilizantes:** sustancias macromoleculares que incrementan la viscosidad del medio continuo → **las proteínas** son buenos emulsionantes y estabilizadores



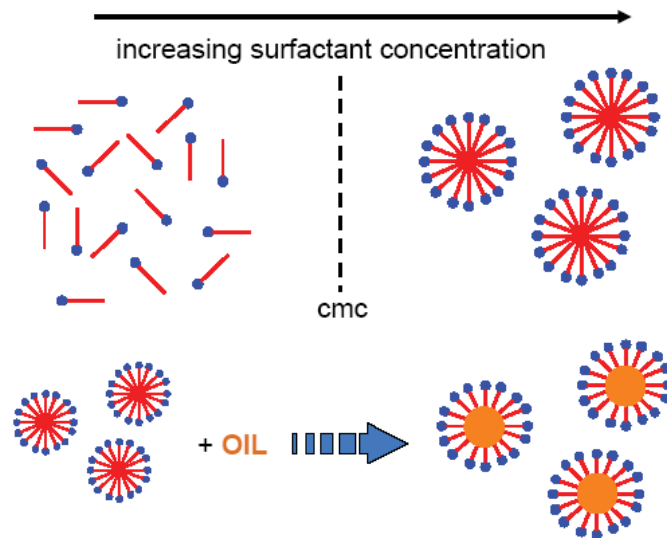
- 31 -

Tensioactivos

- ✓ Los **tensioactivos** tienden a concentrarse en la **interfase** alterando la energía libre de la superficie, reduciendo la tensión superficial del sistema
- ✓ Son moléculas que tienen **una parte polar** (cabeza hidrofílica) y otra **no polar** (cola hidrófoba)
- ✓ Para que una **molécula** sea **tensioactiva** su **afinidad** por la **interfase** es mayor que por cada una de las fases.
- ✓ Cuando se preparan dispersiones de concentración **creciente de un tensioactivo** de predominio hidrofílico (HLB elevado), a partir de cierta concentración llamada **CMC** (concentración micelar crítica) **las moléculas** de tensioactivo se agrupan en **forma de micelas**
- ✓ Se producen **cambios** en las **propiedades** físicas del **sistema**, que indican que se ha alcanzado la **CMC**

- 32 -

Efecto del surfactante en la creación de las micelas

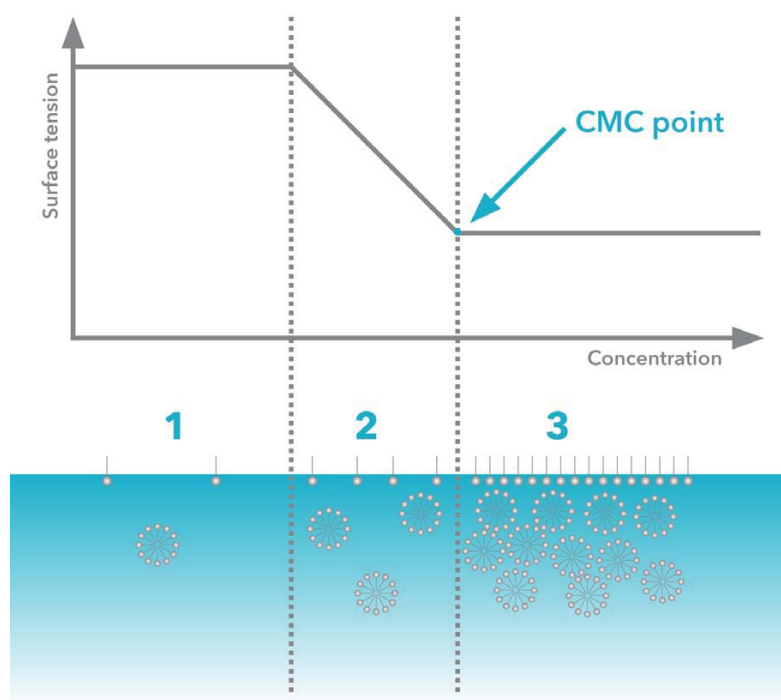


✓ Las micelas de surfactante aumentan la solubilidad del aceite en el agua por un factor de 100-1000

✓ Las micelas de surfactante tienen un efecto muy importante al disminuir la velocidad de maduración de Ostwald o incluso detener

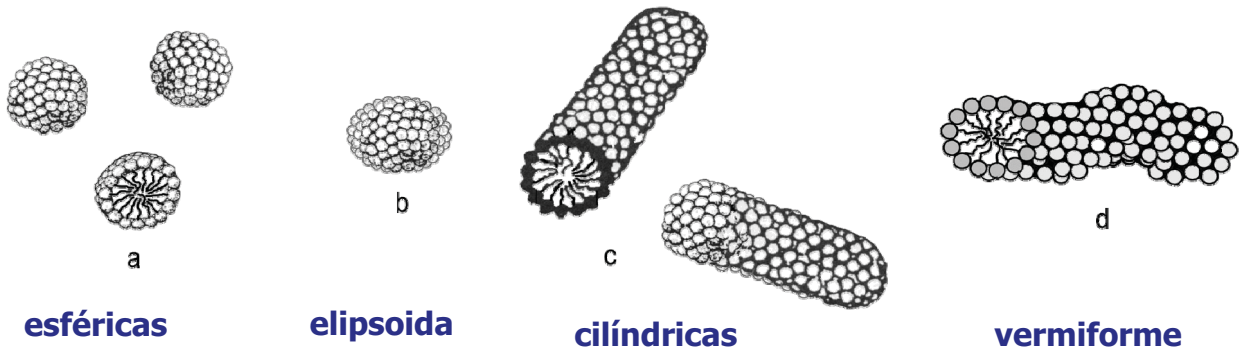
- 33 -

Variación de la tensión superficial al añadir tensioactivo



- 34 -

Tipos de micelas



- 35 -

✓ La facilidad de formar micelas depende del tensioactivo y **decrece** en el siguiente orden:

no iónico > anfótero > iónico

✓ Las micelas **no** son agrupaciones **estáticas**, se disocian, se reagrupan, se disocian nuevamente con gran rapidez

Conclusiones:

✓ En el mundo de las dispersiones y emulsiones la regla es el **conocimiento empírico** o semiempírico

✓ El **conocimiento** es **limitado** y está en progreso, principalmente hay dos principios: el **electrostático** y la estabilización **estérica**

- 36 -

Bibliografía

- Hiememenz, P.C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Ed. Marcel Dekker, 1997
- Everett, D.H. *Basic Principles of Colloid Science*, Ed. Royal Society of Chemistry, 1988
- Hunter, R.J. *Introduction to Modern Colloid Science*, Ed. Oxford Science, 1993
- Fennell, D.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain*, Ed. Wiley – VCH, 1999

- <http://www.ucalgary.ca/~schramm/> (Introducción a la ciencia de coloides)
- <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/pdavies/contents.html> (Breve introducción a los conceptos básicos en sistemas coloidales)
- <http://www.microscopy-uk.org.uk/dww/home/hombrown.htm> (Visualización del movimiento browniano)
- <http://zeta-potential.sourceforge.net/zeta-potential.shtml> (Potencial zeta)
- <http://www.physics.nyu.edu/grierlab/leshouches2/node6.html> (Teoría DVLO)