UNIVERSIDAD DE BURGOS
Facultad de Ciencias
Área de Química Física

EL DOMINIO COLOIDAL

¡¡¡ El tamaño de la partícula importa !!!

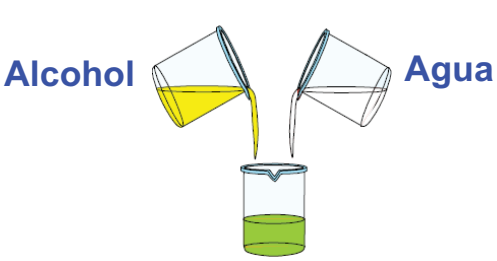
Profesores: Rafael Alcalde García
Santiago Aparicio Martínez

CIENCIA COLOIDAL

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

Introducción a la ciencia coloidal

¿Se mezcla o no se mezclan? ¡Esta es la cuestión!



MISCIBLES

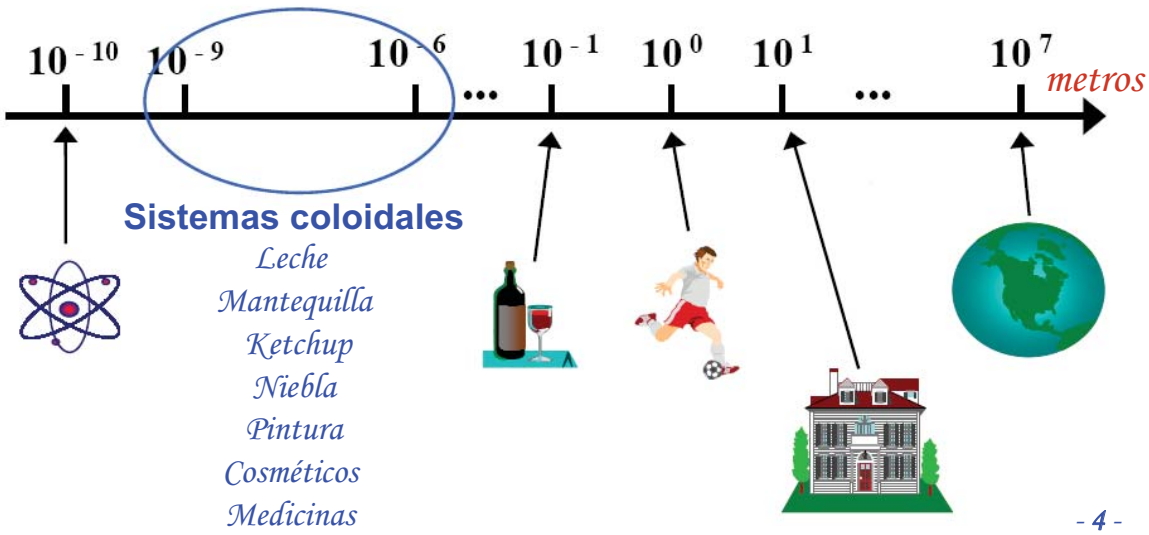


INMISCIBLES

La ciencia coloidal pretende:

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

- ✓ 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



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

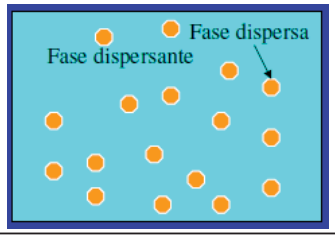
- Las **partículas** (generalmente más de una molécula, cristales, gotas, burbujas)
- Un **medio continuo** (gas, liquido, sólido)
- Un **agente estabilizador** (afín a la partícula y al medio entre los que tiene que actuar de enlace)

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

- Los termodinámicamente **inestables**: liófobos / hidrófobos
  "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:

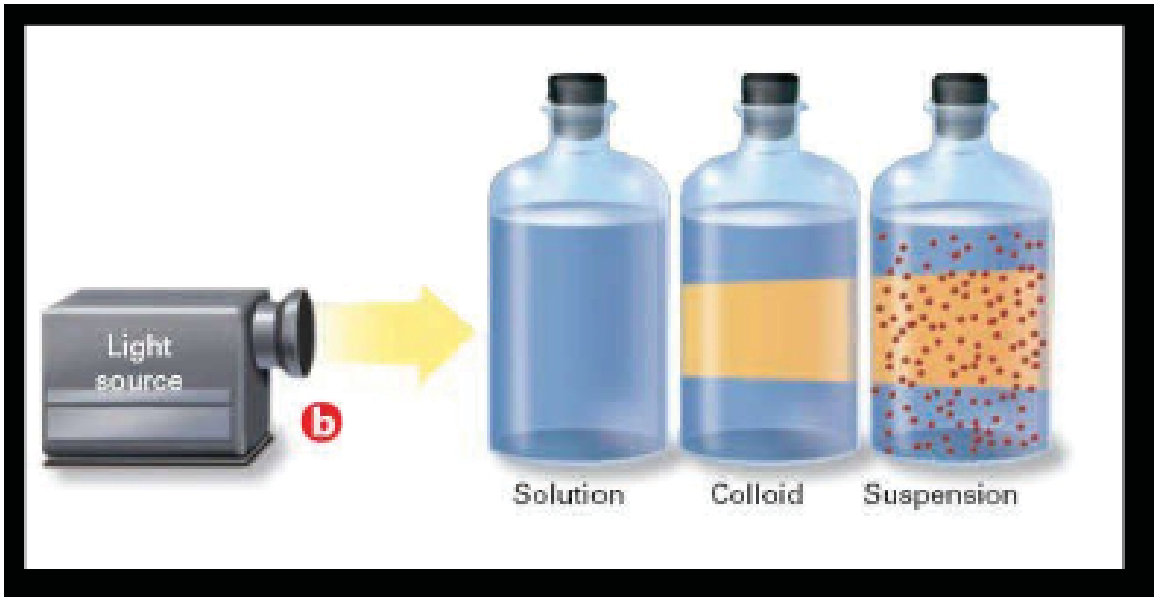
Fase dispersa	Medio dispersor	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol	Leche de magnesia
Gas	Sólido	Aerosol	Espumas plásticas
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina
Sólido	Sólido	Sol sólido	Aleaciones



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

Disoluciones	
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**	**Partículas de 1 a 10 Å**
Coloides	
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**	**Partículas de 50 a 2000 Å**
Suspensiones	
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**	**Partículas mayores de 2000 Å**

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



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

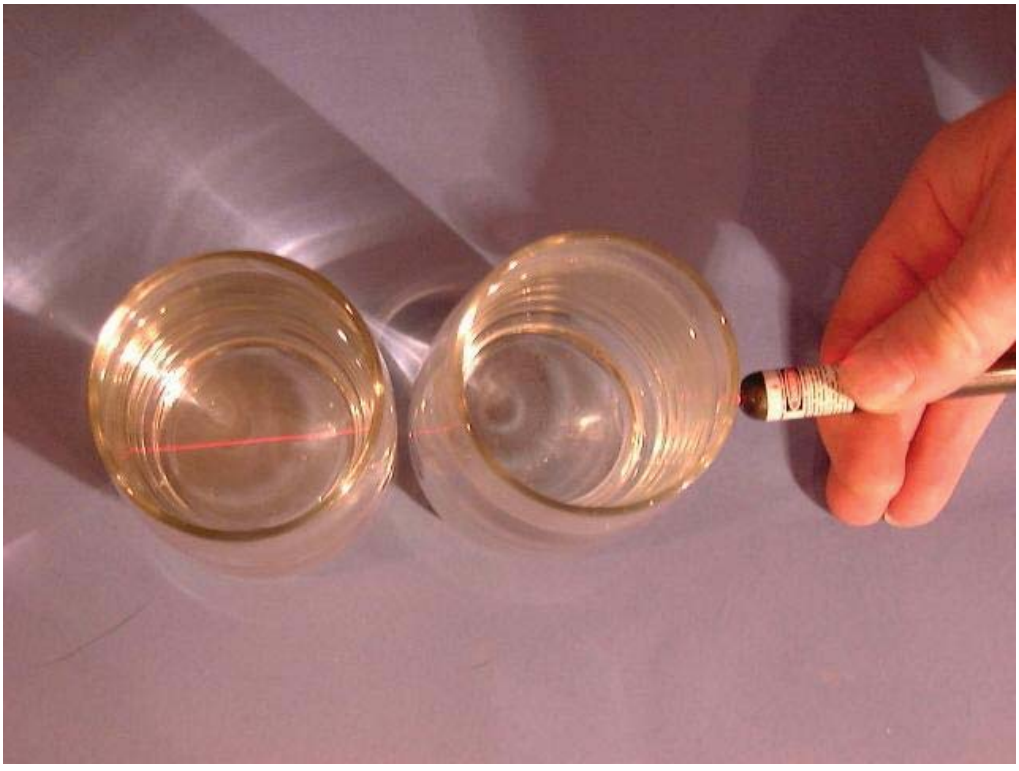
La luz dispersada puede medirse con un nefelómetro y es posible obtener datos de la forma, tamaño e interacciones de las partículas coloidales

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 (θ = 0)
- r distancia constante, entre la muestra y fotocélula de medida

Efecto Tyndall



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:**

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

- **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**

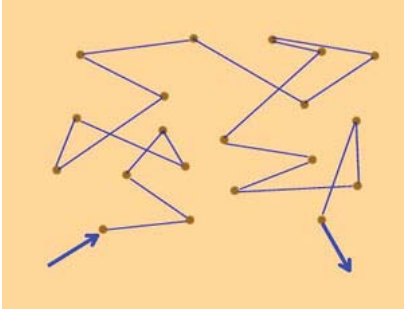
La luz dispersada es inversamente proporcional a λ^4 → explicaría que radiaciones de onda corta (azuladas) son más dispersadas que las rojizas de λ más grande

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.

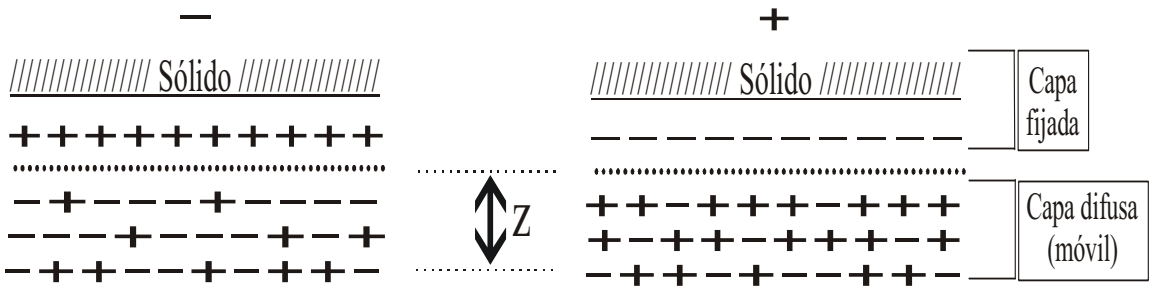
Lo que en realidad se ve son los reflejos de las partículas coloidales, ya que su tamaño permite reflejar la luz.



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)**

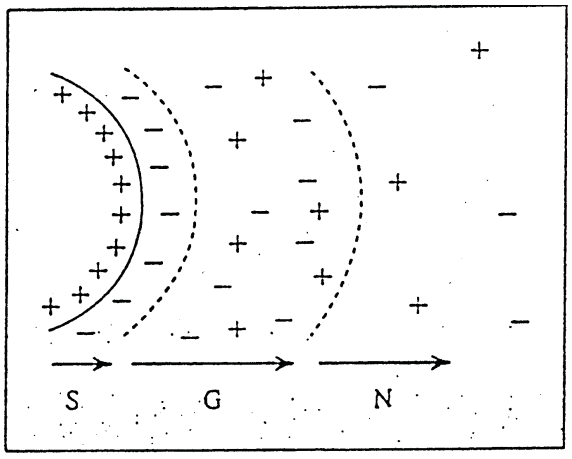
Representación de la Doble Capa Eléctrica



Doble capa eléctrica de una partícula esférica:

Partícula cargada positivamente:

S → capa de Stern
G → capa de Gouy-Chapman
N → zona de electroneutralidad



Propiedades eléctricas: potencial ZETA (ζ)

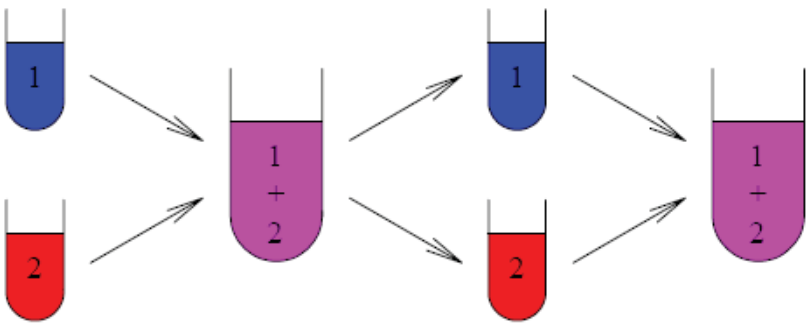
- ✓ **Como no se puede medir la carga de la partícula, se mide la diferencia de potencial que hay entre la zona de separación de la *capa fija* y de la *capa difusa*, y el punto de neutralidad**
- ✓ **A ese potencial se lo denomina potencial Z, y es la verdadera estimación de la carga de la partícula**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

Propiedades termodinámicas

Las disoluciones:

Se mezclan espontáneamente

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



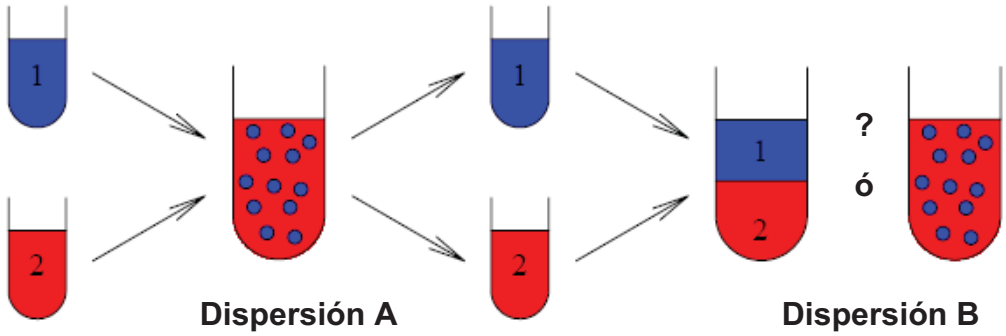
Las propiedades de las disoluciones son **independientes** del **camino seguido** en su **preparación**

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



Dispersión A **Dispersión B ≠ Dispersión A**

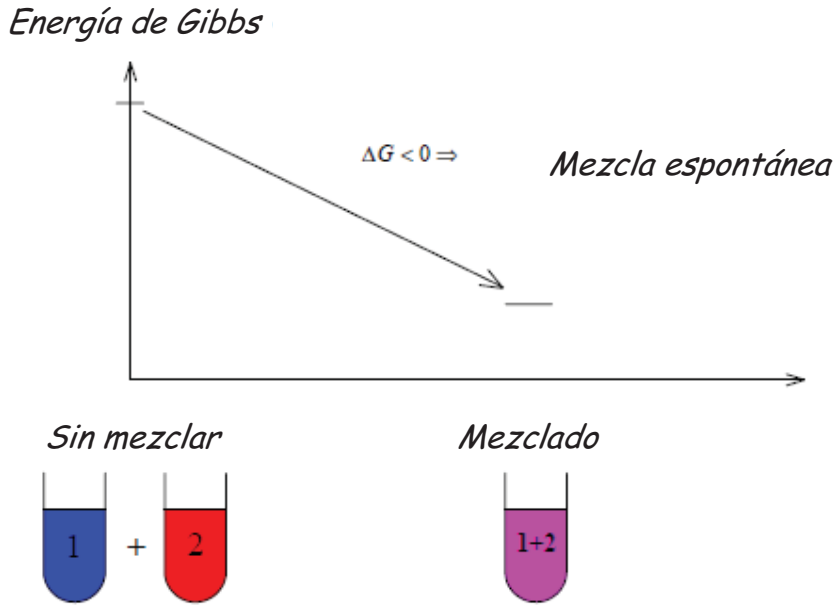
Las dispersiones:

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

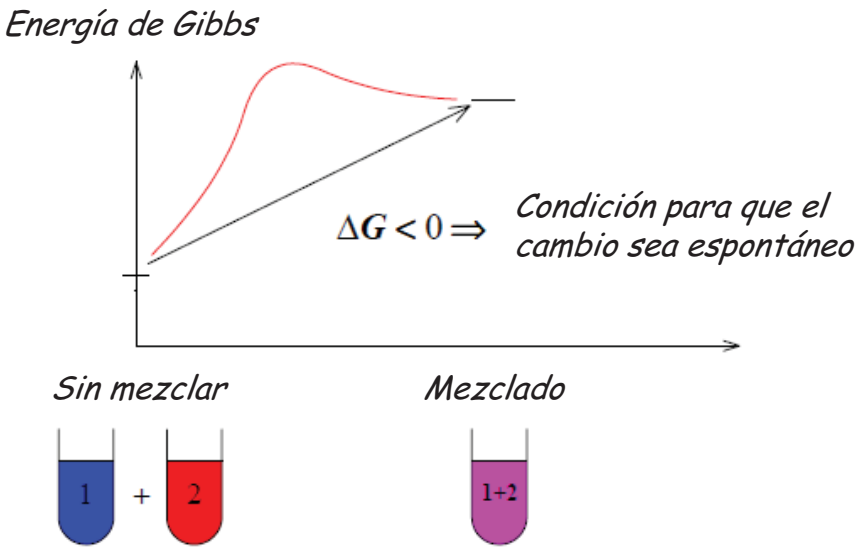
El estudio del EQUILIBRIO QUÍMICO: predice cambios espontáneos

- ✓ 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 $\Delta G_{T,P} < 0$

Las disoluciones:



Las dispersiones:



¿Tiempo para separarse?

Si el proceso es suficientemente lento ➡ Sistemas cinéticamente estables

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**:

$$v = \frac{2\,g\,r^2\,(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta}$$

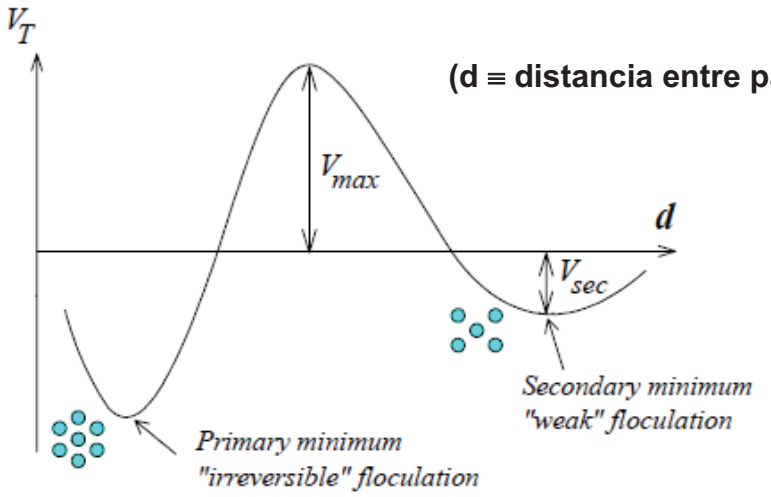
- Partículas pequeñas
- Aumentar viscosidad fase dispersante
- Disminuir densidad entre las fases

➢ **Estabilidad termodinámica**

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

Teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

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



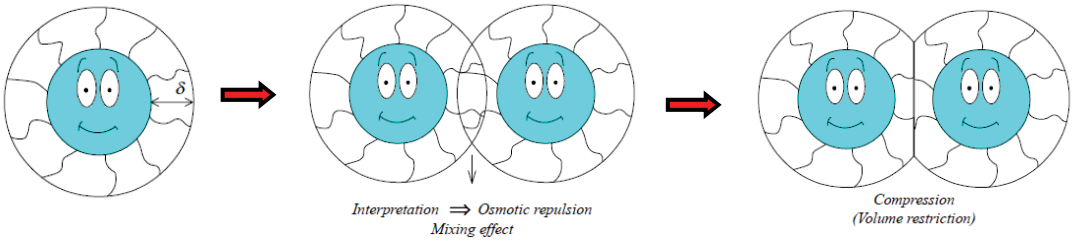
(d ≡ distancia entre partículas)

✓ Si $V_{max} > kT$ (energía cinética térmica) ➡ ESTABILIDAD

✓ Si $V_{sec} < kT$ floculación "débil"
➡ en el segundo mínimo el proceso es reversible

Factores que afectan la estabilidad electrostática (V_{max} ↑):

- Tamaño de la partícula
- El potencial de superficie (regla práctica $|\zeta| \geq 25$ mV → ± 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)

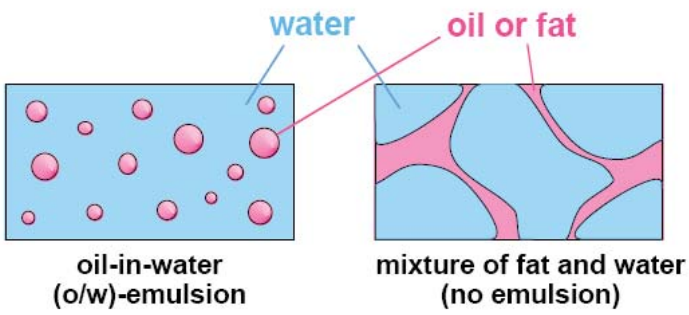


Emulsiones

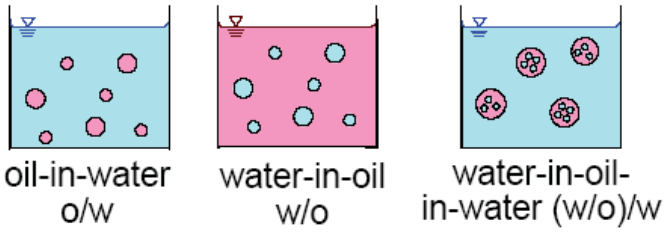
✓ Es un coloide termodinámicamente inestable formado por dos o más líquidos inmiscibles (agua/aceite de oliva)

✓ 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



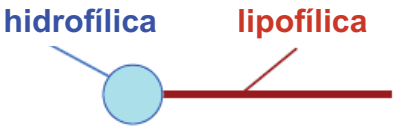
Emulsiones



Fase I: líquido hidrofílico, agua

Fase II: líquido lipofílico, aceite

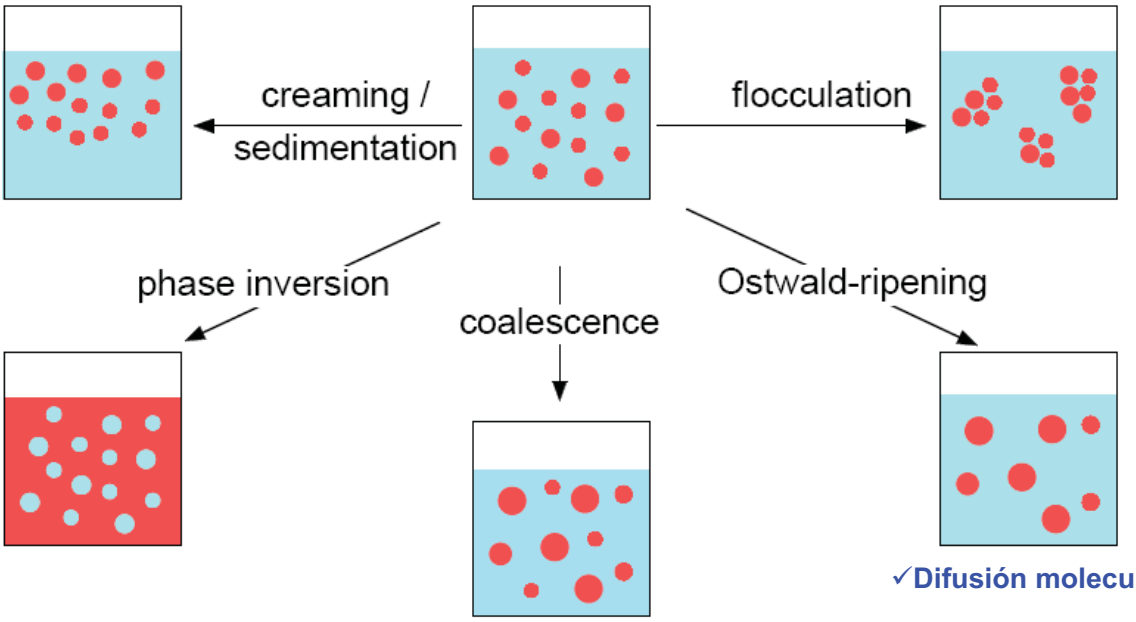
- ✓ **Un emulgente o surfactante es una sustancia que ayuda en la formación de una emulsión (la yema de huevo en la mayonesa)**
- ✓ **Emulgentes: sustancias que presentan actividad en la superficie, constan de un grupo hidrofílico y otro lipofílico**



MECANISMOS QUE ORIGINAN LA INESTABILIDAD FÍSICA DE LAS EMULSIONES

✓Crean gradientes de concentración

✓Formación de agregados



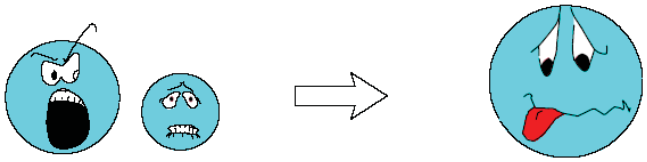
✓Difusión molecular

✓Disminución de la tensión superficial

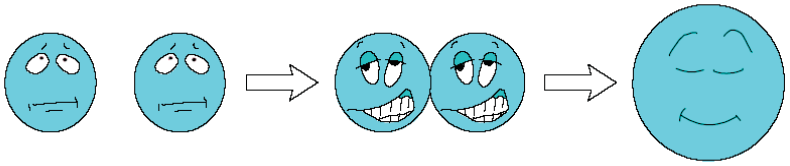
Emulsiones

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

OSTWALD-RIPENING



COALESCENCIA



Emulsiones

✓ En las emulsiones de alimentos son muy importantes sus propiedades:

• Estabilidad (física, química, microbiológica)

• Reológicas (viscosidad, textura, propiedades sensoriales)

• Ópticas (color, brillo)

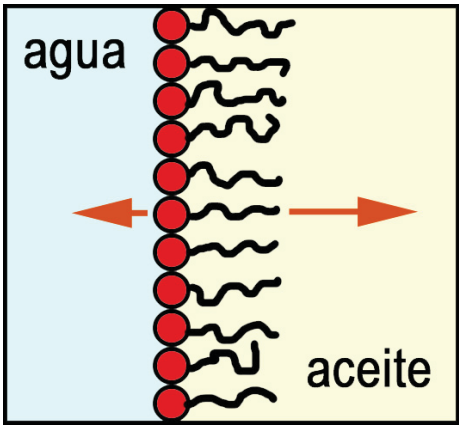
• Biodisponibilidad, sabor (encapsular partículas, enmascarar las gotas, sobresaturación de agentes activos)

✓ Para conseguir todo esto hay que controlar: tamaño de la gota, distribución de los tamaños y a los agentes emulgentes

BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB)

✓La gran cantidad de sustancias tensioactivas necesitan una clasificación

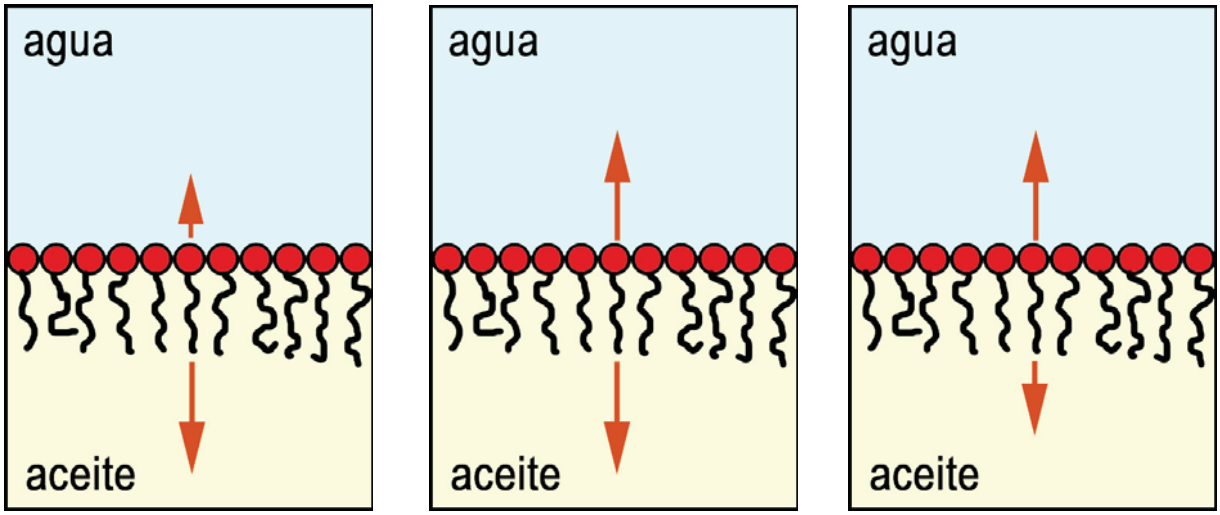
✓ Es un concepto ideado por Griffin (1949). En una emulsión, el valor del HLB del emulsionante intenta estimar la atracción simultánea que experimenta por las fases acuosa y oleosa



BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB)

✓ Valor bajo HLB → molécula más liófila que hidrófila

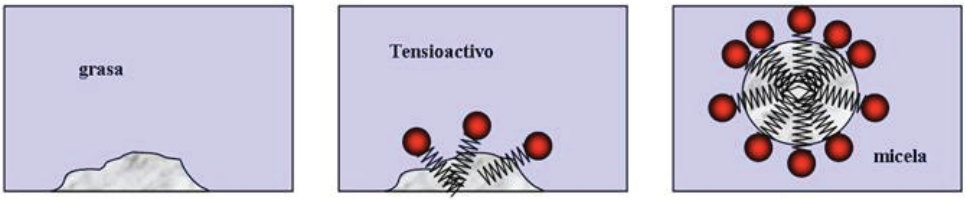
✓ Valor elevado HLB→ fracción hidrofílica es predominante



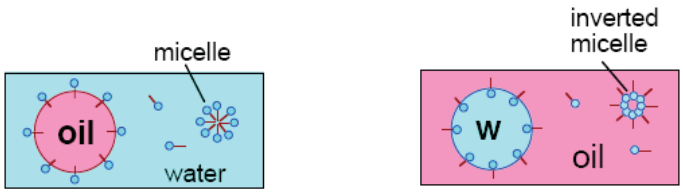
HLB bajo **HLB ≈ 10** **HLB alto**

Micelas

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



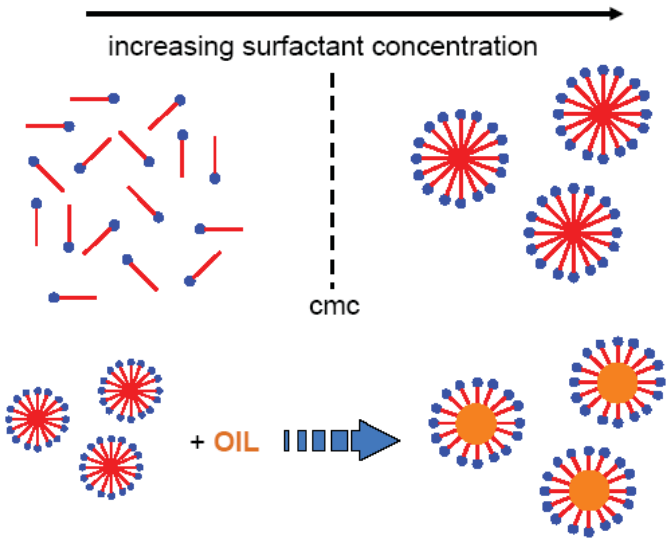
- ✓ Estabilizantes: sustancias macromoleculares que incrementan la viscosidad del medio continuo ➔ las proteínas son buenos emulsionantes y estabilizadores



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

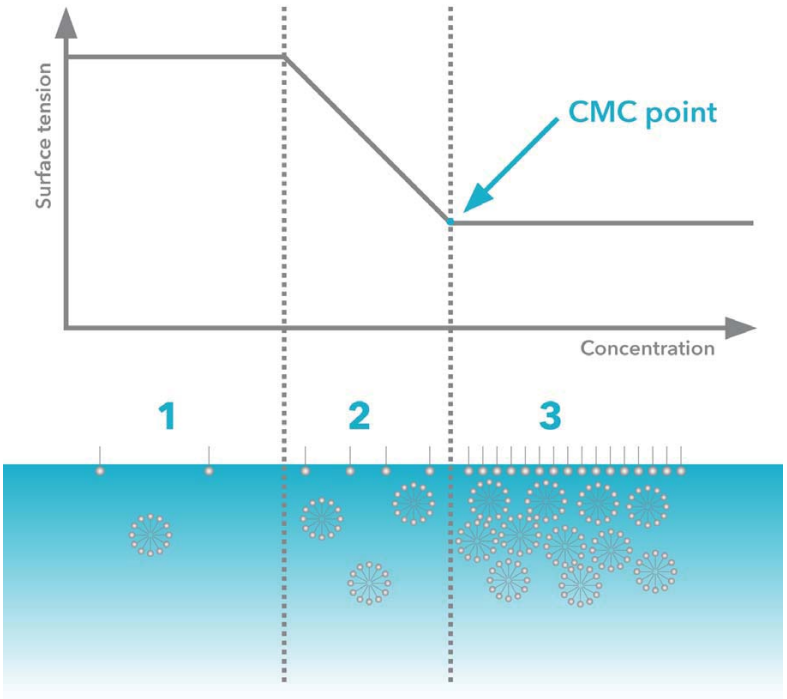
Efecto del surfactante en la creación de las micelas



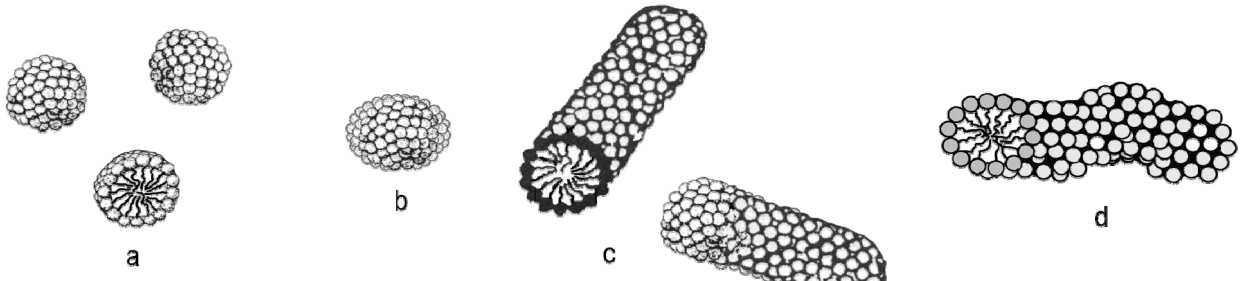
✓ Las micelas de surfactante aumentan la solubilidad del aceite en el agua por un factor de 100-1000

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

Variación de la tensión superficial al añadir tensioactivo



Tipos de micelas



esféricas **elipsoida** **cilíndricas** **vermiforme**

✓ 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

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 troducción 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)