

EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOPARTÍCULAS PARA FORMULACIONES DE PRODUCTOS AGROQUÍMICOS

I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher

Surfactant & Colloid Group, The University of Hull, Hull, HU6 7RX, Reino Unido. Correo electrónico:
ibon.aranberri@ehu.es

Recibido: Junio 2008; Aceptado: Septiembre de 2008

RESUMEN

El presente artículo trata sobre emulsiones estabilizadas mediante nanopartículas de sílice cuya naturaleza superficial se puede modificar. Nanopartículas con grupos silanol en la superficie mayoritariamente estabilizan emulsiones de aceite en agua y aquellas nanopartículas modificadas con grupos hidrófobos estabilizan emulsiones de agua en aceite. Se ha observado por lo tanto que la naturaleza de la emulsión, agua en aceite o viceversa depende del tipo de partícula y además de la proporción fase acuosa-fase orgánica. El tipo de emulsión se ha determinado mediante medidas de conductividad y el método de la gota o solubilidad.

Palabras claves: nanopartículas, emulsiones de *Pickering*, mojabilidad.

ABSTRACT

The present paper concerns emulsions stabilised by silica nanoparticles with modified surface. Nanoparticles with silanol groups at the surface may stabilise oil-in-water (o/w) emulsions whereas silica nanoparticles modified with hydrophobic groups stabilise water-in-oil (w/o) emulsions. It has been observed that the nature of the emulsion, o/w or w/o depend on the particle type as well as the oil or water content in the emulsion. The type of the emulsion has been determined by conductivity measurements and drop test.

Keywords: Nanoparticles, Pickering emulsions, wettability

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Emulsiones en los productos agroquímicos. Las emulsiones son de gran interés industrial en sectores tan diversos como cosméticos, alimentación, pinturas, farmacéutico etc. Además, los productos agrícolas también se emplean en forma de emulsiones, como por ejemplo los insecticidas, herbicidas y fungicidas. Una de las formulaciones más típicas dentro de los insecticidas comprende los concentrados emulsionables de disolvente y de sustancias activas. El DDT u otros compuestos similares de naturaleza orgánica se disuelven en un disolvente orgánico que a su vez se dispersan en emulsiones donde la fase continua es acuosa.

Las emulsiones (y también las microemulsiones y las espumas) generalmente suelen ser estabilizadas por moléculas de naturaleza anfífila (parte hidrófoba, parte hidrófila) llamadas también agentes tensioactivos. Estas moléculas, con esta estructura característica tienden a adsorber en la interfase que se forma entre las gotas dispersas y la fase continua de

las emulsiones [1]. Además, y tal como se explicará a continuación, las emulsiones también pueden ser estabilizadas por nanopartículas con unas propiedades superficiales y dimensionales muy específicas.

1.2. Emulsiones estabilizadas por nanopartículas. En el año 1900, *Ramsden* [2] y *Pickering* [3] observaron que las partículas sólidas muy pequeñas podían adsorberse sobre una interfase aceite/agua y podía estabilizar emulsiones. Sin embargo, no fue hasta el trabajo de *Finkle* et al. [4] cuando se encontró una relación entre el tipo de partícula sólida y la naturaleza de la emulsión (aceite en agua, o/w o agua en aceite, w/o). Estos investigadores encontraron que en una emulsión que contenga dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos moja más la partícula que el otro líquido, siendo este último la fase dispersa. Este hecho es similar la regla de *Bancroft* que ocurre en el caso de los agentes tensioactivos. La mojabilidad de las partículas en la interfase agua-aceite se suele medir por el ángulo de contacto θ que las partículas forman en la misma interfase. Si el ángulo θ (medido a través de la fase acuosa) es menor que 90° las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones o/w. Si la partícula es mojada preferentemente por el aceite, el ángulo de contacto será mayor que 90° y la emulsión preferente será w/o. Sin embargo, si las partículas son demasiado hidrófilas (bajo θ) o demasiado hidrófobas (alto θ), tienden a estar dispersas tanto en la fase acuosa como en la aceitosa, respectivamente y dan lugar, por lo tanto, a emulsiones inestables. En la Figura 1 se muestra un esquema de cómo se adsorben las partículas parcialmente hidrófilas y parcialmente hidrófobas en la interfase agua-aceite.

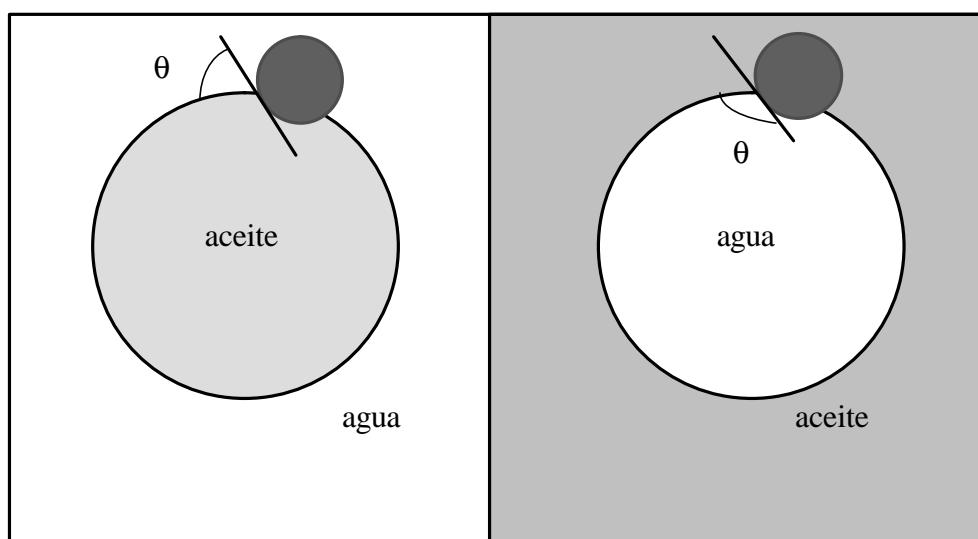


Figura 1. Esquema de partículas hidrófilas e hidrófobas sobre la interfase aceite-agua en emulsiones estabilizados por partículas sólidas.

¿Pero, porqué tienden las partículas sólidas a adsorberse sobre la interfase agua-aceite? Consideramos una partícula (p) adsorbida sobre una interfase aceite (o) – agua (w) con sus respectivas tensiones interfaciales γ_{ow} (tensión interfacial de la interfase w-o), γ_{op} (tensión interfacial de la superficie aceite-partícula) y γ_{pw} (tensión superficial de la superficie partícula-agua). La adsorción de una partícula desde la fase aceitosa a la interfase resulta en la pérdida del área op pero también se ha creado una interfase equivalente al área pw. Sin embargo, el área de la interfase ow (generalmente de alta tensión superficial) también se pierde debido a la presencia de partículas, siendo esta la principal razón por la cual las partículas sólidas se adsorben sobre las superficies.

La energía de adhesión de la particular a una interfase líquido-líquido está relacionada con el ángulo de contacto y la tensión superficial agua-aceite, γ_{ow} . Para una cierta partícula de radio R, suficientemente pequeña para despreciar el efecto de la gravedad, la energía que se necesita para trasladarla de la interfase es dada por la siguiente ecuación [5]:

$$E = pR^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad [1]$$

en el cual, el signo del paréntesis es negativo si es para trasladar la particular desde la interficie a la fase continua y positiva en el caso de llevar la partícula a la interfase con el aire o el agua. Este cálculo es arbitrario y se toma así debido a que el ángulo de contacto se calcula a través del agua.

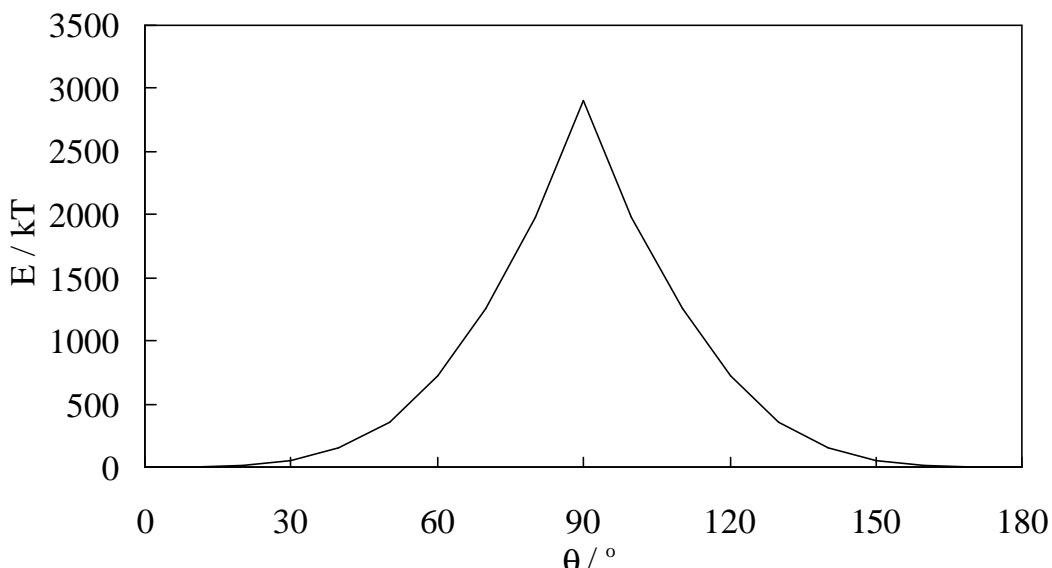


Figura 2. Variación de la energía de adhesión, E, en función del ángulo de contacto θ para una partícula de radio $R = 10$ nm en la interfase agua-tolueno. La escala de la energía se ha representado en unidades de energía kT (constante de Boltzmann x la temperatura en Kelvin).

La Figura 2 muestra la variación de la energía E en función de θ siendo R constante (la partícula de sílice es 10 nm) y la tensión superficial tolueno-agua es $\gamma_{ow} = 36 \times 10^{-3}$ N.m⁻¹. En dicha Figura se puede concluir que la energía de adhesión mayor entre la particular y la interfacie se da cuando $\theta = 90^\circ$. A ambos lados de los 90° , la energía de adhesión cae exponencialmente con un valor menor a 10 kT para ángulos de contacto entre 0 y 20° y 160 y 180° .

Una de las consecuencias de la alta energía de adhesión de las partículas sólidas en la interfase es que la adsorción ocurre de manera irreversible, totalmente contrario a lo que ocurre con los agentes tensioactivos que se adsorben y desadsorben de una manera relativamente sencilla en las interfasas agua-aceite. Tal como se ha visto en la ecuación (1), E es proporcional a R^2 , así que a mayor partícula, la energía de adhesión es también mayor. La Figura 3 muestra la variación de la energía de adhesión para partículas esféricas de distinto radio siendo $\theta = 90^\circ$ y $\gamma_{ow} = 50$ mN.m⁻¹ (típico para la interfase alcano-agua). Claramente, para partículas pequeñas ($R < 0,5$ nm) la energía es similar al de los agentes tensioactivos (es decir, $E \approx kT$) y la capacidad de adsorción es muy baja. El radio medio de las partículas de sílice que se han utilizado en este trabajo es 20 nm, y por lo tanto, la energía E toma valores de alrededor de 3×10^3 kT, es decir, $E \gg kT$ y la adsorción de la partículas es irreversible.

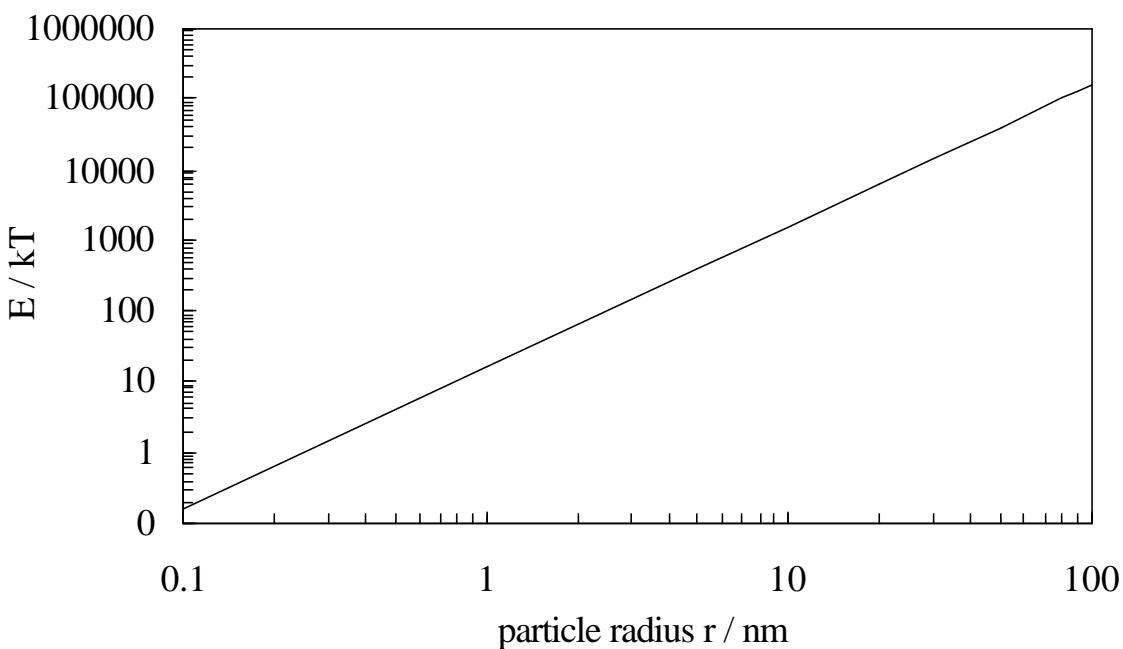
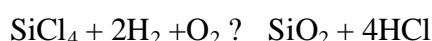


Figura 3. Variación de la energía necesaria para separar una partícula esférica de la interfase alcano-agua ($\gamma_{ow} = 50$ mN m⁻¹, $\theta = 90^\circ$) en función del radio de la partícula.

1.3. Síntesis de nanopartículas de sílice. Las partículas de sílice utilizadas para este proyecto tienen un diámetro entre 5 y 30 nm pero pueden formar agregados de tamaño superior. Para la producción de estas partículas de sílice totalmente hidrófilas (100% grupos Si-OH en la superficie) se utiliza la técnica de hidrólisis bajo llama continua. Gracias a esta técnica, el tetracloruro de silicio se transforma en gas utilizando llama de oxígeno/hidrógeno. Despues reaccionan con hidrógeno y oxígeno a 1.200°C y se obtiene dióxido de silicio y ácido clorhídrico según la siguiente reacción:



Bajo estas condiciones de reacción, se obtiene partículas primarias de SiO_2 de 10 nm de diámetro. La sílice es hidrófilo debido a los grupos silanol que se encuentran en su superficie (Si-OH). La superficie de la sílice también puede presentar enlaces siloxano (Si-O-Si). *Fuji et al.* [6] definen que una partícula de sílice es hidrófila cuando los grupos hidrófobos (siloxanos) de la superficie presentan menos del 20%. Por lo tanto, debido a que todas las partículas de este proyecto han sido modificadas superficialmente, de aquí en adelante se referirá como partículas parcialmente hidrófobas.

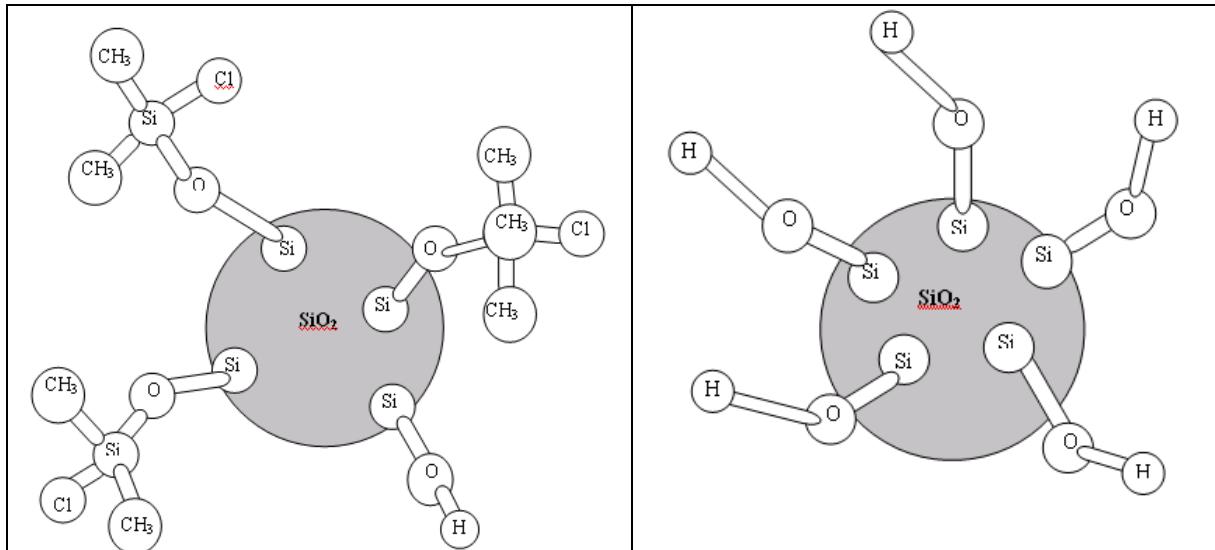
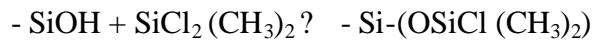


Figura 4. Esquema de una partícula hidrófoba (izquierda) y una partícula hidrófila (derecha).

En la Figura 4 se muestra una partícula de sílice 100% hidrófila y otra parcialmente hidrófoba modificada con grupos siloxano. Las partículas hidrófobas se preparan mediante la reacción de la sílice hidrófila con dimetildiclorosilano en presencia de agua y secando a continuación a 300°C durante 2 horas [7]



Esta reacción produce enlaces covalentes de siloxano entre los átomo de silicio de la sílice y los átomo de silicio de la superficie. En las partículas hidrófilas, se encuentran 2 grupos de Si-OH por 1 nm². Las partículas modificadas presentan concentraciones superficiales de grupos Si-OH sin reaccionar de entre 0,5 y 2 Si-OH por nm².

En la Tabla 1 se muestra la lista de las nanopartículas utilizadas en este trabajo con el porcentaje de grupos Si-OH sin reaccionar que presenta cada nanopartícula en la superficie. En los extremos encontramos las nanopartículas más hidrófoba (SLM 1469, 18% de grupos Si-OH sin reaccionar) y la más hidrófila (SLM 160, 87% grupos silanol sin reaccionar).

Tabla 1. Resumen de las partículas de sílice con sus respectivos contenidos de grupos silanol.

Nanopartícula	Porcentaje de grupos Si-OH sin reaccionar
SLM 1469	18
SLM 091	36
H30	47
SLM 957	57
SLM 1471	66
SLM 135	71
SLM 079	76
SLM 1466	80
SLM 160	87

2. EXPERIMENTAL

2.1. Elaboración de emulsiones. Para las emulsiones se utilizaron unos volúmenes totales de 20 cm³ que se elaboraron de la siguiente manera: Una cantidad conocida de disolvente apolar (desde 10 al 60% en volumen) se añadía a una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice de concentración 1, 2 y 4 % en peso. La emulsificación de las mezclas se llevaba a cabo gracias a un *Ultra Turrax Janke and Kunkel* de cabezal 18 mm y se operaba a 11.000 rpm durante un minuto a temperatura ambiente.

2.2. Medidas de conductividad. Las medidas de conductividad de las emulsiones se

tomaron utilizando un *Jenway* 4310 digital conductivity meter a 20°C utilizando electrodos de Pt. Antes de cada medida el conductímetro se calibró con una disolución 0,01 M KCl siendo $\kappa = 1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Las mediciones se realizaron poco después de la preparación de las emulsiones.

2.3. Prueba de la gota. Con el fin de determinar si una emulsión es aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o) se suele llevar a cabo un simple test denominado prueba de la gota que se describe a continuación. Un par de gotas de una emulsión de vierten sobre un tubo de ensayo que contienen agua y otro que contiene el aceite utilizado para realizar las emulsiones. Si las gotas de la emulsión se dispersan en la muestra de agua y no lo hacen en la del aceite, entonces la emulsión se caracteriza como o/w. De la misma manera, se trata de una emulsión w/o si las gotas de la emulsión se dispersan en el aceite y quedan intactas en el tubo que contiene la fase acuosa.

2.4. Dispersión ultrasónica. La dispersión de las nanopartículas de sílice tanto en agua ($\text{pH} = 6$) como en una muestra de fase apolar se prepara dispersando una cantidad conocida de polvo sólido de las nanopartículas en un volumen conocido de fase continua mediante una equipo que contiene una célula de frecuencia ultrasónica (*Sonics & Materials*), siendo el diámetro de la aguja 3 mm, operando a 20 kHz y una potencia de 10 W durante 1 minuto. Durante la dispersión, la fase líquida se encontraba dentro de un baño con hielos.

3. RESULTADOS

3.1. Emulsiones estabilizados por nanopartículas. En las Figuras 5 y 6 se muestran dos micrografías de una emulsión de 20% en volumen de metil-ciclohexano en agua y estabilizado por 2% en peso de nanopartículas de tipo SLM 1466 y otra de una emulsión de 20% en volumen de n-heptano en agua estabilizado por 1% en peso de SLM1466. Se tratan de dos emulsiones altamente estables, polidispersas y con diámetro medio de las gotas inferior a 20 μm .

Tabla 2. Resumen de los diámetros medio de emulsiones de 10% en volumen de metil-ciclohexano en agua estabilizados por SLM 079 en función de la concentración de éste para $t = 0$ y $t = 24$ horas después de la preparación.

partícula % en peso	$d_{(t = 0)}$ mm	$d_{(t = 24 \text{ h})}$ mm
1	35,5	35,5
2	16,5	16,5
4	14,2	14,8

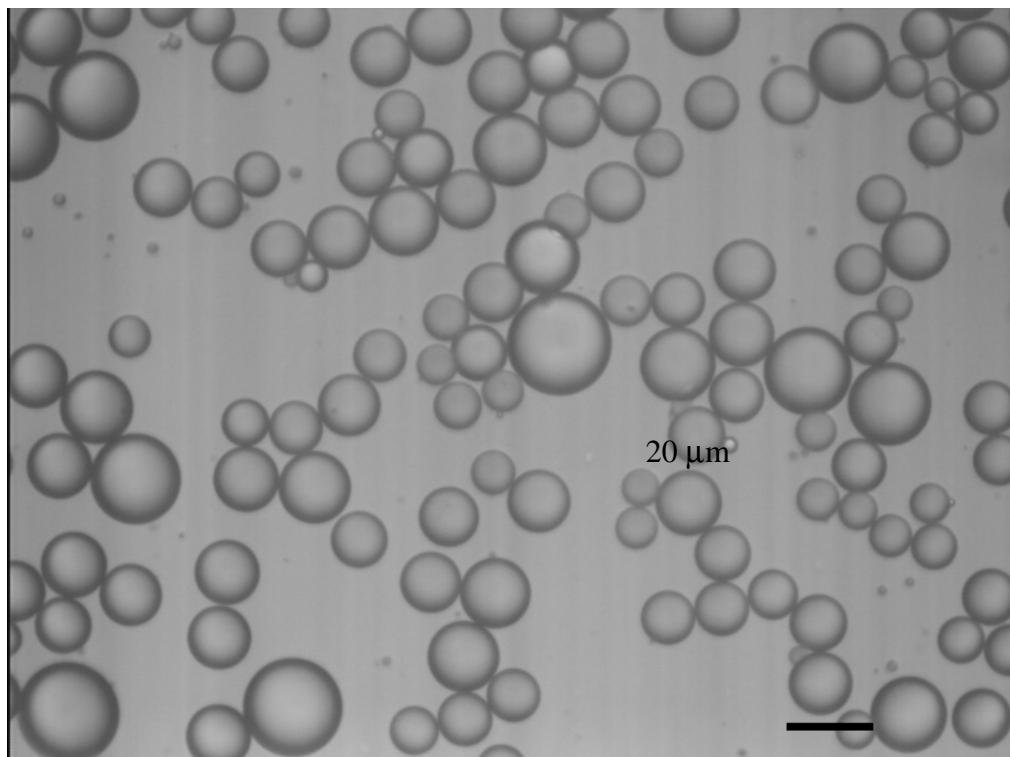


Figura 5. Emulsión de 20% en volumen de metilciclohexano en agua y estabilizado por 2% en peso de SLM 079.

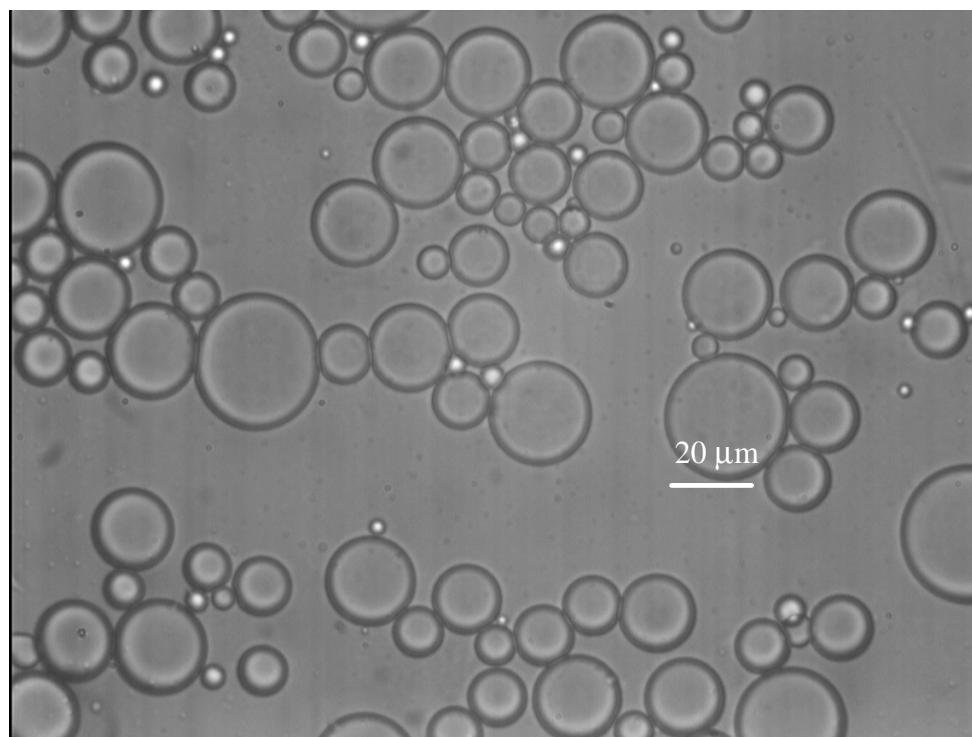


Figura 6. Emulsión de 20% en volumen de n-heptano en agua y estabilizado por 1% en peso de LM 079.

Tabla 2. Resumen de los diámetros medio de emulsiones de 10% en volumen de metil-ciclohexano en agua estabilizados por SLM 079 en función de la concentración de éste para $t = 0$ y $t = 24$ horas después de la preparación.

partícula % en peso	$d_{(t = 0)}$ mm	$d_{(t = 24 h)}$ mm
1	35,5	35,5
2	16,5	16,5
4	14,2	14,8

Tabla 3. Resumen de los diámetros medio de emulsiones de metil-ciclohexano en agua estabilizados por 1% en peso de SLM 079 en función de la fracción de volumen molar del aceite para $t = 0$ y $t = 24$ horas después de la preparación.

f_o	$d_{(t = 0)}$ mm	$d_{(t = 24 h)}$ mm
0,1	35,5	35,5
0,4	59,6	43,6
0,6	100,3	87,3

En las Tablas 2 y 3 se muestra el efecto que tienen la concentración de nanopartículas y la fracción de volumen de la fase dispersa y apolar sobre el diámetro medio de la emulsión. En la primera tabla se observa que a medida que aumenta la concentración del estabilizante, disminuye el diámetro medio de las gotas de la emulsión. La medida se realizó después de la elaboración de la emulsión y 24 horas más tarde. El tamaño de partícula permanece constante durante este período de tiempo lo que da lugar a la conclusión de que estas emulsiones son más estables que las mismas estabilizadas por agentes tensioactivos para el mismo aceite.

3.2. Estudio de la inversión de fase. Medidas de conductividad. En función de la fracción de la relación agua/aceite en una emulsión se puede conseguir un tipo de emulsión u otro. Este tipo de inversión es conocido por inversión catastrófica y viene dado por cambios dramáticos en las propiedades físicas de las emulsiones incluyendo la viscosidad y tamaño de partícula. Según la bibliografía las emulsiones de tolueno-agua y estabilizadas por

nanopartículas hidrófilas de sílice invierten cuando la fracción de volumen acuosa es 0,7 [8].

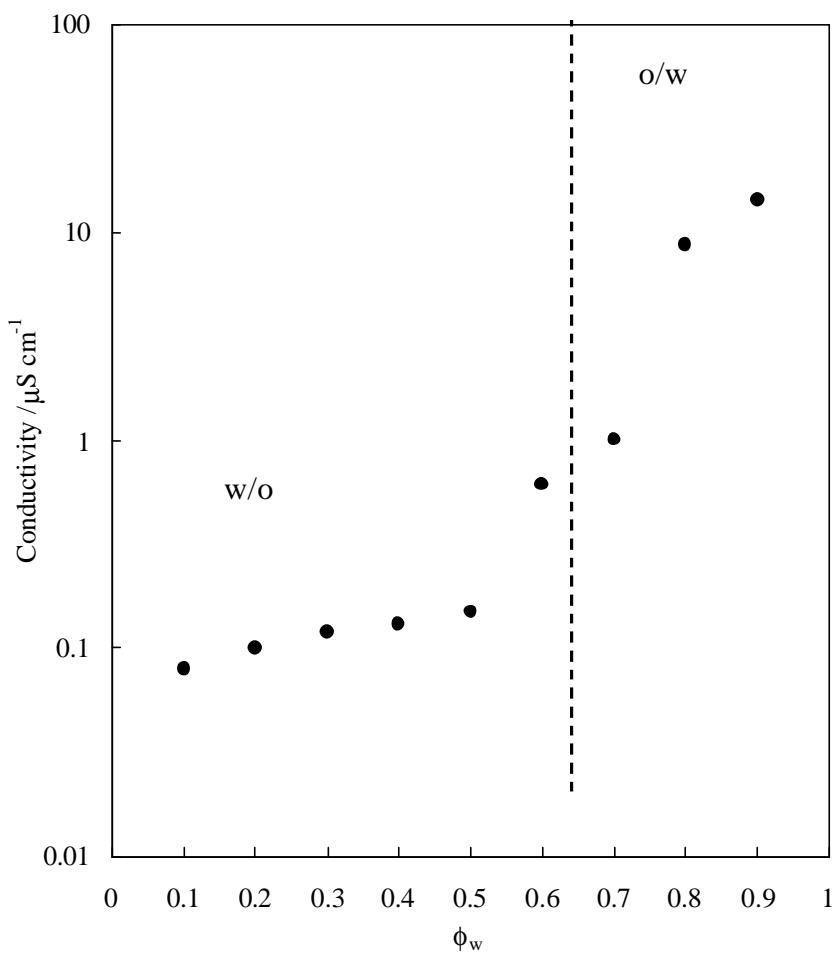


Figura 7. Conductividad de emulsiones de agua-tolueno estabilizados por 1% en peso de nanopartículas con 76% SiOH en función de la fracción de volumen del agua. La línea discontinua representa la inversión de fase.

La Figura 7 muestra la conductividad de emulsiones de tolueno-agua estabilizadas por partículas de sílice con 47% de SiOH en función de la fracción de volumen del agua. La concentración de las partículas fue 1% en peso en la emulsión (inicialmente 2% en peso disperso en tolueno) y se mantuvo constante. De acuerdo con el valor encontrado en la bibliografía, la inversión catastrófica se ha obtenido a una fracción de volumen acuosa de 0,65.

La Figura 8 muestra la conductividad de emulsiones agua-tolueno estabilizadas por partículas de sílice de diferente mojabilidad (hidrofobia) inicialmente dispersadas en tolueno. Para partículas hidrófobas (aproximadamente hasta un 50% SiOH), la conductividad es muy baja, indicativo de emulsiones agua en aceite y crece drásticamente (típico de emulsiones de aceite en agua) cuando los estabilizadores contiene alto contenido de grupos OH en la

superficie (más hidrófilas). Aunque este tipo de ensayo suele valer para determinar si una emulsión es aceite en agua o viceversa, en todas las emulsiones se realizó el ensayo de la gota.

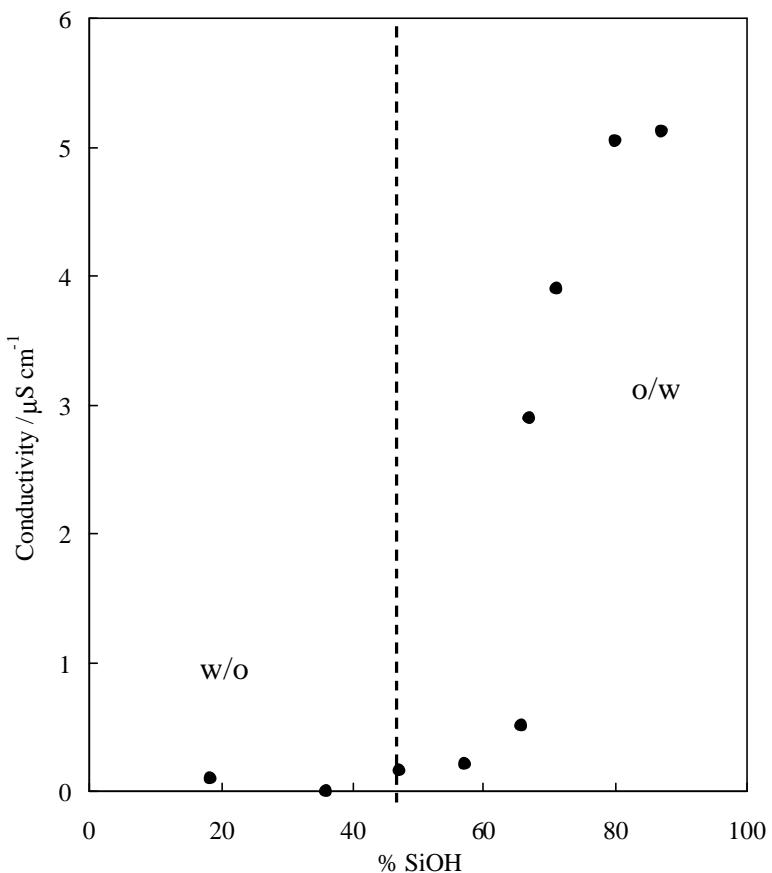


Figura 8. Conductividad de emulsiones de agua-tolueno al 50% en volumen estabilizados por 1% en peso de nanopartículas en función del porcentaje de grupos silanol en éstas. La línea discontinua representa la inversión de fase.

3.3. Emulsiones monodispersas. Finalmente también se ha probado elaborar emulsiones monodispersas. En la bibliografía, se han encontrado al menos dos maneras de realizar emulsiones monodispersas [3, 4]. En este trabajo las emulsiones se han realizado siguiendo el protocolo que se describe en la referencia [13]. A partir de una emulsión de 10% en volumen de aceite en agua estabilizado con nanopartículas hidrófilas, se añadió el aceite hasta conseguir 60% en volumen en seis pasos. En cada paso se añadía un 10% y se rehomogeneizaba la emulsión, hasta llegar a $\Phi = 0,6$. En la Figura 9 se muestra una emulsión de 60% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizada por un 1% en peso de nanopartículas realizado mediante este método.

Una manera de medir la dispersidad de una distribución de tamaño en emulsiones es el

cálculo y comparación del *span* o anchura de las distribuciones. El *span* de una distribución se determina a partir de la siguiente fórmula [3]

$$\text{Span} = \frac{d[v,0,5] - d[v,0,1]}{d[v,0,5]} \quad [2]$$

siendo $d[v,0,5]$ y $d[v,0,1]$ los porcentajes en volumen, es decir, muestran los valores en micras para los cuales el 50 y 10% de la distribución están por debajo.

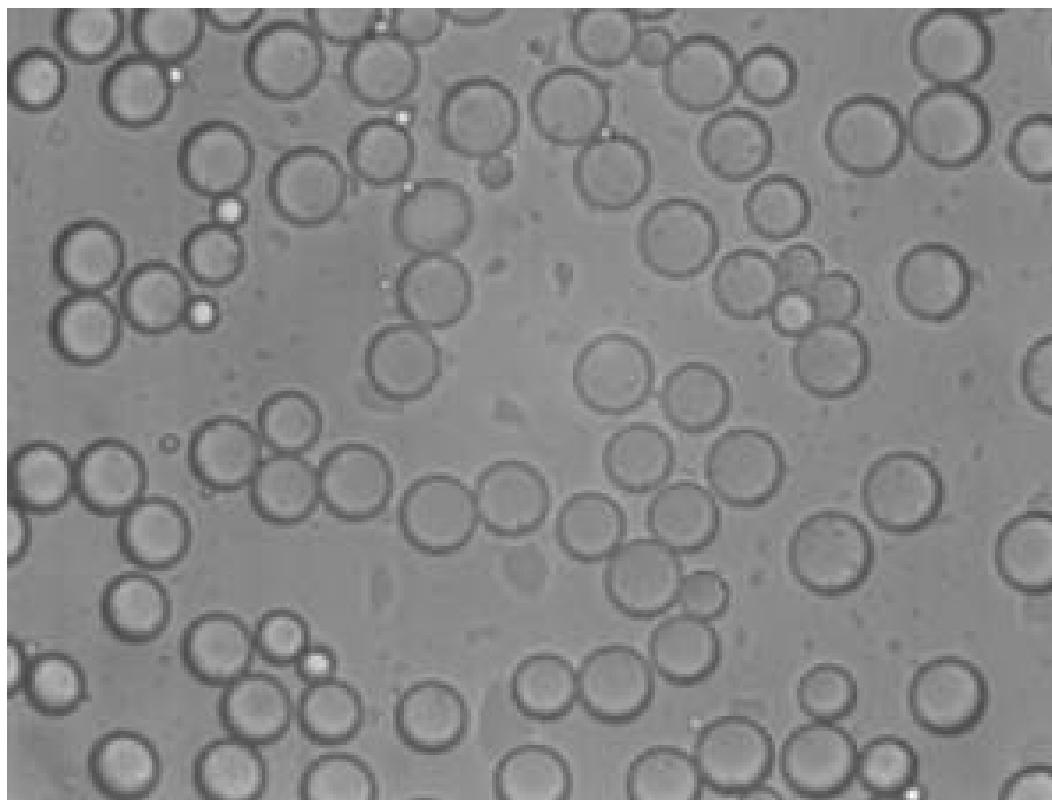


Figura 9. Imagen de una emulsión de 60% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizado mediante nanopartículas con 76% de grupos OH elaborado en seis pasos.

La Figura 10 muestra el diámetro medio de las gotas y el *span* de la distribuciones de una serie de emulsiones en función de la fracción de volumen del aceite. El diámetro medio (puntos negros) aumenta gradualmente de 8,62 a 57 μm con una disminución asociada en el *span* (puntos blancos) desde 2 a 0,6. A pesar de ser un método reproducible, el mecanismo responsable de tal comportamiento aun se desconoce.

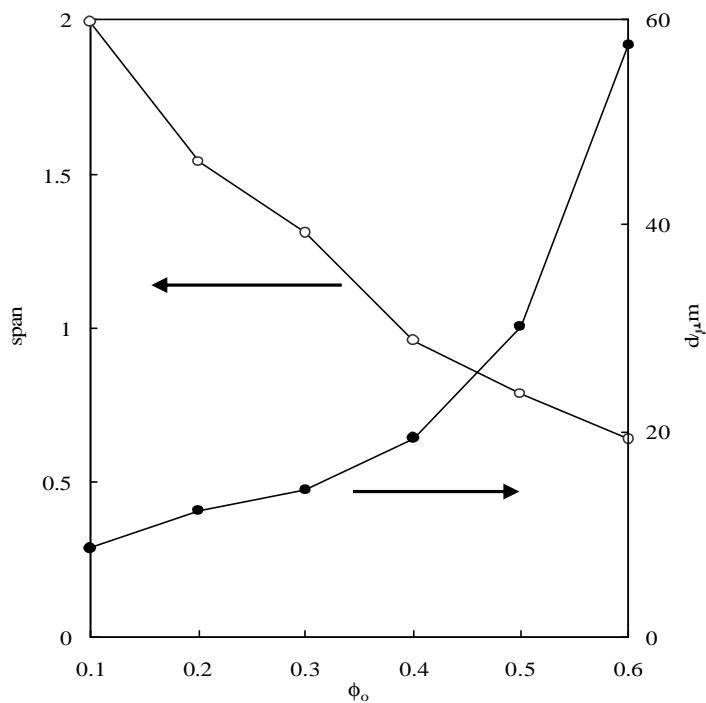


Figura 10. Diámetro medio de las gotas, d (círculos blancos), y el *span* (círculos negros) de emulsiones de metilciclohexano en agua estabilizados por 4% en peso de nanopartículas de sílice (76% SiOH) donde la fracción de aceite ha sido incrementado paulatinamente.

4. CONCLUSIONES

Las nanopartículas sólidas tienden a adsorber sobre la interfase agua-aceite con el fin de minimizar la energía del sistema. En el presente artículo se ha mostrado que el tipo de emulsión viene dado por la naturaleza superficial de las nanopartículas. Aquellas nanopartículas que presentan una naturaleza mayoritariamente hidrófila tienden a estabilizar emulsiones de aceite en agua y viceversa. Cuanto mayor es la concentración de nanopartícula, menor es el tamaño de gota de la fase dispersa. Finalmente se ha demostrado que es posible pasar de un tipo de emulsión o/w a otra w/o, variando el tipo de partícula o variando el contenido de fase polar en la emulsión.

BIBLIOGRAFÍA

1. Clint JH “Surfactant Aggregation”. Chapman and Hall, Nueva York, 1991
2. Ramsden W, *Proc. R. Soc.*, **72**, 156 (1903)
3. Pickering SU, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907)
4. Finkle P, Draper HD, Hildebrand JH, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2780 (1923)
5. Levine S, Bowen BD, Partridge SJ, *Colloid Surf.*, **38**, 325 (1998)

6. Fuji M, Machida K, Takei T, Watanabe T, Chicazawa M, *Langmuir*, **16**, 3281 (2000)
7. Balard H, Papirer E, Khalfi A, Barthel H, *Composites Interfaces*, **6**, 19 (1999)
8. Binks BP, Lumsdon SO, *Langmuir*, **16**, 2539 (2000)
9. Giermanska-Kahn J, Schmitt V, Binks BP, Leal-Calderon F, *Langmuir*, **18**, 2515 (2002)
10. Binks BP, Rodrigues JA, *Langmuir*, **12**, 4905 (2003)
11. www.Malvern.co.uk