

MICROEMULSIONES



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

LUIS
ROMO
SALTOS

Introducción.

Se denomina microemulsión a un sistema constituido de dos líquidos inmiscibles de los cuales el uno se subdivide en microesferas de tamaño variable entre 5 nm y 50 nm y el otro se mantiene como tal. Las microemulsiones son sistemas ópticamente isotrópicos, translúcidos y de altísima estabilidad.

Las microemulsiones fueron identificadas en 1946 con la denominación de sistemas hidromicelares oleopáticos^a. Más tarde, en 1959, se las denominó microemulsiones^b. Estos sistemas no son soluciones moleculares, tales como la solución de agua-alcohol ni tampoco son microsuspensiones que son sistemas que carecen de estabilidad. Igualmente, una microemulsión no debe confundirse con una emulsión constituida de componentes con índices de refracción similares y que tiene la apariencia translúcida aún cuando las partículas de la fase dispersa tienen tamaños mayores que 1 μm .

Las microemulsiones se forman espontáneamente y son en rigor sistemas unifasiales termodinámicamente estables en contraste con las emulsiones que son sistemas bifasiales termodinámicamente inestables.

2.— Consideraciones Termodinámicas.

Se ha demostrado experimentalmente que para que se forme una emulsión se requiere de una disminución de la tensión interfacial y que para el caso de una microemulsión la tensión interfaseal debe tender hacia cero^c.

^a J. H. Schulman and T. S. McRoberts, Trans. Faraday Society, **42B**: 165 (1946).

^b J. H. Schulman, W. Stoeckenius and L. M. Prince, J. Phys. Chem., **63**, 1977 (1959).

^c T. P. Hoar and J. H. Schulman, Nature **152**, 102 (1943).

Los resultados de varias investigaciones teóricas^a señalan que efectivamente una condición para que se forme una microemulsión es que la tensión interfásica tienda a cero, condición que se logra mediante el uso apropiado de sustancias tensioactivas.

a. — Ecuación del Exceso de Superficie de Gibbs.

Hemos afirmado que las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables lo cual implica que la tensión interfásica debe reducirse a cero y ésto significa una extensión espontánea de la interfase y la adsorción de la sustancia tensioactiva hasta que el sobrante se vuelve tan ínfimo que la tensión interfásica de un nivel negativo aumenta hasta volverse cero o positiva. Esta característica tan peculiar de la formación de una microemulsión explica la necesidad de utilizar dos sustancias tensioactivas.

La tensión superficial de soluciones acuosas de estas sustancias varía con la concentración de las mismas, tal como se indica en la Figura 1.

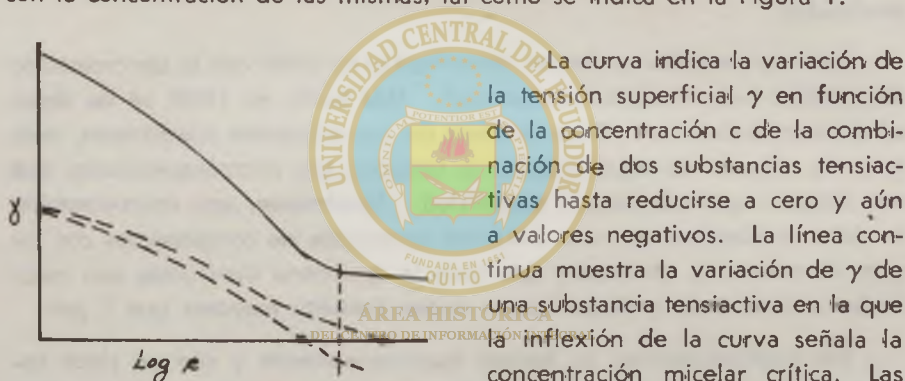


Figura 1. —

La diferencia entre las dos líneas punteadas se refiere a las afinidades ligeramente diferentes de la sustancia tensioactiva para la interfase cubierta con la sustancia coemulsionante.

La diferencia entre las dos líneas punteadas se refiere a las afinidades ligeramente diferentes de la sustancia tensioactiva para la interfase cubierta con la sustancia coemulsionante.

Se aprecia que a bajas concentraciones la sustancia tensioactiva se adsorbe en las interfases agua—aire y agua—orgánico y que la tensión interfásica tiende a decrecer.

^a J. Th. G. Overbeek, Microemulsions, A Field at the Border between Lyophobic and Lyophilic Colloids, Faraday Discussions, Nº 65, 7—19 (1978).

Pero aún luego de haber decrecido la tensión interfásial, la curva de c o $\log c$ versus γ alcanza una pendiente negativa pronunciada y constante que indica que el nivel de adsorción ha alcanzado un estado de saturación.

La ecuación de Gibbs señala la relación entre γ y el exceso de superficie Γ_i en función de potencial químico, μ_i del componente i .

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{P,T,\mu_j} = -\Gamma_i \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right)_{P,\mu_j} \quad (1)$$

una vez que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ donde a_i es la actividad del componente i .

Esta ecuación se aplica para sustancias tensiactivas no-iónicas y para las iónicas en presencia de alta concentración de electrolito. Se antepone al término $\partial \ln a_i$ el número 2 cuando la sustancia tensiactiva es iónica del tipo 1:1 a causa de que ésta se disocia.

Tal como muestra la curva de la Figura 1, el descenso de γ con el aumento de c es abrupto cuando c se reduce a la concentración micelar crítica. Vale anotar que la concentración de sustancia tensiactiva a la cual se satura la interfase y la concentración micelar crítica coinciden; pues así el medio ambiente alrededor a los iones o moléculas de la sustancia tensiactiva en la interfase saturada y en las micelas es similar; por consiguiente, las energías libres son casi iguales que se originan a concentraciones similares de moléculas de tal manera que se vuelve difícil alcanzar tensiones interfaciales iguales a cero y peor aún negativas con el uso de una sola sustancia tensiactiva.

Se reconoce que el efecto de más de una sustancia tensiactiva es acumulativo.

Un cambio infinitesimal de energía libre de Gibbs se define mediante:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

Si se añade a esta ecuación el término $d(\mu_i dn_i)$ para el componente i , sea éste la sustancia tensiactiva o cotensiactiva, a ambos lados de la ecuación se establece que

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,n_j} = - \left(\frac{\partial n_i}{\partial A} \right)_{T,P,\mu_j,n_j} \quad (3)$$

donde A es el área de la interfase.

Aplicando esta ecuación a la substancia cotensiactiva ($i = co$) y luego a la tensiactiva ($i = ts$), se tiene:

$$\gamma = \gamma_0 - \left[\int_0^{c_0} \Gamma_{co} d\mu_{co} \right]_{P, T, c_{ts}=0} - \left[\int_0^{t_0} \Gamma_{ts} d\mu_{ts} \right]_{T, P, m_1'(co)} \quad (4)$$

que demuestra que la adición de la substancia cotensiactiva contribuye a reducir aún más la magnitud de la tensión interfásial bajo la condición de que la adsorción de ésta en la interfase no sea ínfima. No tiene importancia que la segunda substancia tensiactiva reemplace en la interfase a la primera o se adsorba como tampoco es importante que formen un complejo de superficie.

Debe considerarse que si las dos substancias tensiactivas son del mismo tipo; por ejemplo, ambas acuosolubles, formarán micelas mixtas lo cual contribuye a reducir la actividad termodinámica de la segunda substancia tensiactiva (o cotensiactiva) añadida y en consecuencia disminuye tanto el exceso de superficie Γ_1 como $d\mu_1$. En cambio, si son diferentes; así la una soluble en agua y la otra en el líquido orgánico, lo que sucede es que las correspondientes actividades no son afectadas y su efecto conjunto es el de reducir marcadamente la tensión interfásial en muchos casos hasta que alcance cero y aún bajo cero a una concentración dada.

b. — Significado de la Tensión Interfásial Cero.

En el caso que la tensión superficial y tienda a cero y sobrepase este nivel hacia valores negativos, lo que sucede es que se expande la interfase con la adsorción de substancia tensiactiva hasta reducir su actividad hasta que γ alcance el valor de cero, lo cual significa que la concentración sobrante de la substancia tensiactiva iónica está debajo del nivel de la concentración micelar crítica, una vez que por encima de la cmc, la actividad tiende a ser constante. Bajo estas condiciones, casi la totalidad de la substancia tensiactiva está en la interfase y por tanto, el área interfásial es igual a la cantidad de la substancia tensiactiva multiplicada por el área molar. El área molar es aproximadamente igual a $0,5 \text{ nm}^2 \times N_A$ donde N_A es el número de Avogadro.

Surge la cuestión de por qué cuando la tensión interfásial tiende a cero, las micropartículas tienen forma esférica, una vez que parecería que bajo tal condición no existe una fuerza de empuje para que se formen las partículas esféricas que por cierto tienen el área mínima. Sin embargo, las micresferas contienen casi toda la substancia tensiactiva en la super-

ficie. Cualquier deformación, por pequeña que sea, aumentaría el área de superficie con la disminución de la capacidad de adsorción de la sustancia tensiactiva. La compensación de esta disminución por la adsorción conduciría a una disminución de la concentración y un marcado aumento de la tensión interfasial que anularía la deformación para que las micropartículas recobren la forma esférica.

c. — Energía Libre del Sistema.

Para que un sistema sea estable es condición indispensable de que la energía libre de Gibbs tienda hacia un valor mínimo. Conforme con los resultados de varias investigaciones^{a,b} un cambio finito de energía libre ΔG_1 debido a la mezcla de sustancia tensiactiva — agua y de la sustancia cotensiactiva con el líquido orgánico se define mediante la ecuación:

$$\Delta G_1 = n_w (\mu'_w - \mu_w^\circ) + n'_{ts} (\mu'_{ts} - \mu_{ts}^\circ) + n_o (\mu'_o - \mu_o^\circ) + n'_{co} (\mu'_{co} - \mu_{co}^\circ) \quad (5)$$

Los subíndices w, ts, o y co se refieren al agua, sustancia tensiactiva, líquido orgánico y sustancia cotensiactiva, respectivamente. Los símbolos "prima" hacen referencia a la situación final en la que casi toda la sustancia tensiactiva ($\Gamma_{st}A$) y la sustancia cotensiactiva ($\Gamma_{co}A$) han sido transferidas de la solución hacia la interfase debido al fenómeno de adsorción. Se reconoce que n_{st} y n_{co} son las concentraciones molares iniciales de las dos sustancias tensiactivas.

El otro cambio finito de energía libre de Gibbs, ΔG_2 hace referencia a la variación del área de superficie que es:

$$\Delta G_2 = \gamma' A + (n_{st} - n'_{st}) \mu'_{st} + (n_{co} - n'_{co}) \mu'_{co} \quad (6)$$

La tensión interfasial final γ' que tiende hacia cero se subdivide en γ^0 que es la tensión interfasial que se obtendría en el caso que no se forme la capa difusa^c y en un término eléctrico $\int \psi_0 d\sigma$ donde ψ_0 es el

^a E. Ruckentein and J. C. Chi. S., Faraday II, **11**, 1960 (1975).

^b L. A. Romo S., Investigaciones Inéditas sobre la Estabilidad Termodinámica de Emulsiones, Facultad de Ciencias Químicas, U.C., Quito, 1974–1980.

^c L. A. Romo S., Coloideofísica—Coloideoquímica—Fenómenos de Superficie, Editorial Universitaria, Quito (1981), pp. 580–591.

potencial de superficie y σ es la densidad de cargas de superficie; por consiguiente:

$$\gamma^t = \gamma^0 + \int_0^r \psi_0 \, dr \quad (7)$$

En esta ecuación se reconoce que γ^0 corresponde a los efectos de corta distancia ($l \leq 5$ nm) y que en primera aproximación es independiente de la curvatura de la superficie, mientras que el término integral se debe a efectos de larga distancia ($l > 5$ nm) y por cierto que es función del radio de las micropartículas.

Opera además un tercer término de cambio de energía libre ΔG_3 que se origina de la mezcla de las micropartículas de la fase dispersa con la fase continua. La ecuación es:

$$\Delta G_3 = n_{es} RT \left[\ln \phi - 1 + \phi \left(\frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^2} \right) + \ln \frac{V_0}{\tilde{V}_{es}} \right] \quad (8)$$

En esta ecuación, ϕ es la fracción de volumen de las microesferas cuyo volumen molar es $\tilde{V}_{es}$. Esta ecuación se deriva a partir de la ecuación de la presión osmótica π de la suspensión que contiene una fase dispersa constituida de microesferas rígidas^{a,b}; pues así:

$$\pi = RT \frac{\phi}{\tilde{V}_{es}} \left[\frac{1 + \phi + \phi^2 + \phi^3}{(1 - \phi)^3} \right] \quad (9)$$

Partiendo de esta ecuación, se deriva el potencial químico μ del medio de dispersión y luego $d\mu_{es}$ mediante la aplicación de la ecuación de Gibbs y Duhem^c y por integración se obtiene μ_{es} .

Con estos razonamientos, el cambio de energía libre de Gibbs de la formación de una microemulsión $\Delta G_{m.e.}$ es:

$$\Delta G_{m.e.} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (10)$$

^a J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).

^b E. Thiele, J. Chem. Physics, **39**, 474 (1963).

^c L. A. Romo S., Termodinámica Química, Editorial Universitaria, U.C., Quito, (1975), pp. 170, 170.

o sea que

$$\Delta G_{m.e.} = (n_w \mu'_w + n_{st} \mu'_{st}) + (n_o \mu'_o + n_{co} + \mu'_{co}) + (\gamma^o + \int \psi_0 d\sigma) A + n_{es} RT \left[\ln \phi - 1 + \phi \frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^3} + \ln \frac{V_0}{\tilde{V}_{es}} \right] \quad (11)$$

Se aprecia que bajo condiciones de equilibrio que $\Delta G_{m.e.} = 0$ y que $\partial^2 \Delta G > 0$. Además, en primera aproximación $n_{st} = n_{st} - \Gamma_{st} A$ y $n'_{co} = n_{co} - \Gamma_{co} A$; γ^o depende de n'_{st} y de n'_{co} . El término n_{es} puede relacionarse con el área de la interfase A , pero $\int \psi_0 d\sigma$ depende de Γ_{st} que se puede asumir que es constante en la región de saturación de la adsorción y depende ligeramente del radio a de las partículas que de por sí es proporcional a $1/A$; por lo tanto resulta que

$$dG_{m.e.} = (n_w d\mu'_w + n'_{st} d\mu'_{st}) + (n_o d\mu'_o + n'_{co} d\mu'_{co}) + (\Gamma_{st} A d\mu'_{st} + \Gamma_{co} A d\mu'_{co} + A d\gamma) + \gamma^o dA + \int \psi_0 d\sigma dA + \frac{A^2 kT dA}{12\pi (n_w \tilde{V}_w)^2} \left[\ln \phi - 1 + \phi \frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^2} + \ln \frac{V_0}{\tilde{V}_{es}} \right] \quad (12)$$

Con el fin de eliminar el término n_{es} se utilizó la igualdad $n_{es} N_A = A^3 / 36\pi (n_w \tilde{V}_w)^2$. En la ecuación 12, los dos primeros términos son iguales a cero debido a una propiedad de la ecuación de Gibbs y Duhem y el tercer término es también igual a cero a causa de la vigencia de la isoterma de adsorción de Gibbs (Ecuación 1). Por lo tanto, la ecuación 12 se reduce a:

$$dG_{m.e.} = \gamma^o + \int \psi_0 d\sigma + \frac{A^2 kT}{12\pi (n_w \tilde{V}_w)^2} \left[\ln \phi - 1 + \phi \frac{4 - 3\phi}{(1 - \phi)^2} + \ln \frac{V_0}{\tilde{V}_{es}} \right] dA \quad (13)$$

En esta ecuación, el último término es siempre negativo. En el caso que el cociente molar $(n_{st}/n_o) \approx 0,04$ y $\phi = 0,5$, de hecho $\gamma = -0,2$ dinas cm^{-1} .

El término de energía eléctrica por unidad de área proveniente de la capa doble difusa es alto a causa de la alta densidad de cargas eléctricas. Si se asume que la mayor parte de la energía está en la capa eléctrica de Stern que actúa como un condensador molecular con una capacitancia de $\sim 15 \mu\text{F cm}^{-2}$ con una carga elemental por $0,5 \text{ nm}^2$, se tiene:

$$\int \psi_0 d\sigma = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{\text{capacit}} = 340 \text{ dinas cm}^{-1} \quad (14)$$

a la que corresponde una diferencia de potencial igual a 2,1 voltios. Este alto potencial ciertamente que empujaría a una fracción grande de contracciones a que se sitúen entre los grupos polares de la sustancia tensioactiva y causaría una disminución de la densidad efectiva de cargas entre el 10% y 50% de su valor original, reduciendo así el potencial a unos centenares de milivoltios y la contribución a la tensión interfásial a 50 dinas cm^{-1} o menos.

Para lograr la reducción de ΔG a cero, γ° debe tener un valor negativo alto.

La conclusión es que en una microemulsión la tensión interfásial, incluyendo el término de energía eléctrica, debe ser bajísima, pero ligeramente positiva. Las pequeñas variaciones de la tensión interfásial que se requieren para balancear las variaciones de la energía libre de mezcla se obtienen mediante variaciones de n_{co} y n'_{co} que por cierto conducen a variaciones de γ° .

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

d. — Tamaño de las Micropartículas.

En el caso que, dada una cierta área interfásial, todas las micropartículas tengan el mismo tamaño, resulta que el tamaño se define mediante el concurso de las siguientes ecuaciones:

$$4\pi n_{es} a^2 N_A = A \quad (15) \quad \text{y} \quad \frac{4}{3} \pi n_{es} a^3 N_A = n_w V_w \quad (16)$$

Despejando de estas dos ecuaciones el radio a y la concentración de microesferas n_{es} , se obtiene:

$$a = \frac{3n_w V_w}{A} \quad (17) \quad \text{y} \quad n_{es} = \frac{A^3}{36\pi N_A (n_w V_w)^2} \quad (17a)$$

En estas ecuaciones, A representa el área y los demás símbolos tienen las acepciones ya dadas.

La clase de distribución y su amplitud depende de las diferencias de la energía libre de Gibbs entre las partículas de diferentes tamaños. Se advierte que la transferencia de agua o sustancia tensioactiva de una micropartícula a otra, manteniendo el área de superficie total constante, no altera la energía total de Gibbs.

3.— Tipos de Microemulsiones.

a.— Consideraciones Generales.

En la formación de una microemulsión intervienen concomitantemente varios factores. El término osmótico aumenta en proporción a la fracción de volumen de las micropartículas que favorece a la situación en la que la fase que ocupa la menor fracción de volumen forma las micropartículas con la pequeña ventaja de que la fase orgánica forme las microgotas debido a que $V_o > V_w$.

Para una emulsión A/O, el volumen de las microesferas es ligeramente mayor que el volumen de agua debido al hecho de que las cadenas de C—H de la sustancia tensioactiva pueden interpenetrar cuando se unen las micropartículas. En cambio, en una emulsión O/A la repulsión entre las capas dobles difusas^a sobrepasa el ámbito del espesor ($1/\kappa$) de las mismas y a no ser que la concentración del electrolito sea muy alta, crecería el radio de las micropartículas en más de 5 nm. Este factor favorece la formación de microemulsiones del tipo A/O particularmente cuando las micropartículas son pequeñas ($r \leq 20$ nm).

Debe considerarse además que la curvatura de la capa de adsorbato a un cierto nivel de adsorción se desarrolla más fácilmente con el agua como la fase dispersa, una vez que en este caso las cadenas de hidrocarburo de la sustancia tensioactiva tiene más libertad de movimiento que cuando están dentro de las micropartículas. Por consiguiente, si se considera el caso en el que las demás condiciones sean iguales, de hecho la tensión interfasial sería ligeramente menor para las microemulsiones del tipo A/O que para las O/A. Vale recordar que las fuerzas de van der Waals coadyuvan la formación de microemulsiones O/A en el caso de que las micropartículas tiendan a ser grandes (≈ 50 nm).

^a L. A. Romo S., Coloideofísica—Coloideoquímica—Fenómenos de Superficie, Editorial Universitaria, Quito (1981), pp. 580—590.

b. — Microemulsiones A/O y O/A.

Las características de una microemulsión dependen primariamente de la configuración molecular de la substancia tensiactiva. La configuración de las micropartículas se relaciona a la curvatura de la interfase orgánico/agua con el líquido orgánico que constituye el núcleo de cada micela; pues así, las micropartículas del agua en una microemulsión A/O exhiben curvatura negativa y se forman cuando las moléculas de la substancia tensiactiva son alargadas^a. Si V es el volumen de una molécula de longitud l de la substancia tensiactiva y a es el área del grupo polar, se distinguen tres casos:

- 1) Cuando $0 < V/al < 1$, la tendencia es de formar una microemulsión de tipo O/A; (Figura 2.a.).
- 2) Cuando $V/al > 1$ se forma una microemulsión del tipo A/O a causa de que la curvatura es negativa; (Figura 2.b.); y,
- 3) En el caso que $V/al \approx 1$, la tendencia es hacia la formación de una estructura bicontinua, (Figura 2.c.).



Figura 2—a

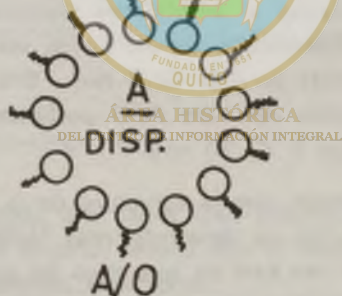


Figura 2—b



Sistem. Bicontinuo

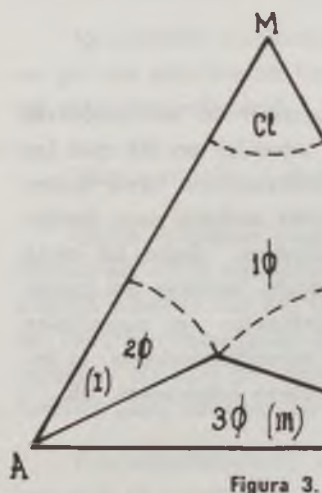
Figura 2—c

Se distinguen sistemas que contienen además de la microemulsión, un exceso de uno de los dos líquidos, originándose así tres posibilidades que fueren establecidas con las denominaciones de Winsor I, Winsor II y Winsor III, respectivamente.

^a D. J. Mitchell and B. W. Ninham, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 77, 601 (1981).

c. — Límites de Existencia de Una Microemulsión.

Con el fin de establecer los límites de existencia de una microemulsión con respecto a la formación de sistemas bifasiales, trifasiales y zonas de cristales líquidos conviene aplicar la regla de las fases. Para representar un sistema ternario constituido por un líquido orgánico (O), agua (A) y una substancia tensiactiva (M) o mezcla de dos de estas substancias se construye un diagrama a base de un triángulo equilátero. Un ejemplo ilustrativo se muestra en la Figura 3 donde se distinguen:



- Una zona constituida por cristales líquidos (C_l).
- Una zona unifasial que representa la microemulsión.
- Dos zonas bifasiales: O/A con exceso de líquido orgánico, Winsor, tipo II y A/O con exceso de agua, Winsor tipo I; y,
- Una zona trifasial, Winsor tipo III que se forma cuando la substancia tensiactiva se encuentra en una fase

intermedia ya rica en la substancia tensiactiva que coexiste con los líquidos orgánico y agua.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

La determinación del diagrama de fases de un sistema con tres o cuatro componentes es un problema complejo debido a lo siguiente:

- A la formación de un número considerable de fases que incluyen cristales líquidos cúbicos, hexagonales y de otras configuraciones y a menudo geles; y,
- La dificultad de identificarlas y separarlas dentro de las zonas multifásicas: A menudo, las fases tienen densidades similares y viscosidades altas lo cual hace difícil separarlas por métodos convencionales.

La identificación de las fases constituidas por cristales líquidos se la hace mediante inspección con luz polarizada y con más exactitud, mediante difracción de rayos X a ángulos ínfimos^{a,b}.

^a J. T. Tidley, Physical Rep. **57**, 1 (1980).

^b K. Fontell, Mol. Cryst. Liq., Cryst. **63**, 59 (1981).

Por lo que antecede cabe anotar que los diagramas de fases A—O—M contienen a menudo errores de demarcación de fases^a. Un criterio adecuado es el de recordar que para una zona unifásica, el número de grados de libertad, $g = 2$; que para una zona bifásica, $g = 1$ y que para una zona trifásica que es un triángulo, $g = 0$.

Se deduce que una zona trifásica está rodeada de zonas bifásicas y que las intersecciones conducen a zonas unifásicas^b.

4.— Aplicaciones.

Las microemulsiones representan un estado peculiar de asociación de la materia que tiene múltiples aplicaciones desde aquellas en las que las micropartículas (≤ 50 nm) actúan como ultramicroreactores hasta aquellas en las que actúan como elementos de restricción estérica para limitar el proceso de crecimiento de partículas o de polímeros. Entre las otras aplicaciones, vale citar su utilidad para la recuperación terciaria del petróleo, la elaboración de betunes líquidos para abrillantar las superficies metálicas, de madera y cueros, la preparación de microdispersiones, la investigación de reacciones enzimáticas, su utilidad como lubricantes, etc.

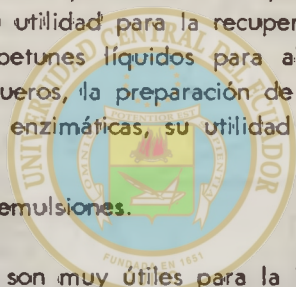
a.— Reacciones en Microemulsiones.

Las microemulsiones son muy útiles para la investigación de sistemas de importancia biológica, tales como el de porfirina y metalporfirina. La porfirina es soluble en el líquido orgánico y la combinación con el ion metálico procedente de la fase acuosa se efectúa en la interfase constituyendo así un modelo de sistema biológico.

Ciertas enzimas pueden solubilizarse dentro del ambiente polar de las micelas de microemulsiones A/O de tal modo que se localizan, ya sea en el centro de estas estructuras o en las superficies de las cabezas de las moléculas de la sustancia tensioactiva. Las enzimas situadas en este medio retienen su actividad y en condiciones adversas no se desnaturalizan. La α -quimotripsina en la fase orgánica mantiene su actividad puesta en contacto con moléculas de agua para mantener la estructura que tiene en medio acuoso.

^a I. D. Robb, Editor: Microemulsiones, New York (1982).

^b L. A. Romo S., Phase Rule Applications to Emulsion and Microemulsion Systems, Int. Conf. Thermodynamics, Baden, (1976).



Una ventaja particular de solubilizar una enzima en contacto con una microemulsión es de que las moléculas de la enzima se dispersan en forma monomérica en lugar de unirse formando agregados.

Las microemulsiones se utilizan también para lograr separaciones y purificaciones en microescala. El método consiste en extraer el sustrato del cuerpo de agua en microgotas de este mismo líquido a pH apropiado en sistema de Winsor, tipo II y, así alterando el pH de la base acuosa, el sustrato se reparte hacia esta fase^{a,b}.

Igualmente, mediante el uso de microemulsiones que contienen tipasa en gel de gelatina se ha logrado sintetizar ésteres dentro de un ámbito de estereoselectividad^c.

b.— Microemulsión a Base de Cera Carnauba.

Existe consenso para afirmar que la primera microemulsión fue elaborada en 1928 mediante la dispersión de cera carnauba en agua. Este sistema identificado en 1943 con la denominación de sistema oleopático, en 1953 fue catalogado definitivamente como una microemulsión. La preparación consiste en añadir agua hirviendo a cera carnauba previamente fundida para obtener un líquido translúcido^d.

Esta microemulsión aplicada a las superficies de cueros y pisos, una vez que se evapora el agua deja una superficie brillante sin la necesidad de aplicar fricción.

c.— Recuperación Terciaria de Petróleo.

Los métodos de extracción de petróleo del subsuelo dejan parte de este hidrocarburo en el reservorio y justamente el alto valor económico de este recurso y las predicciones de su agotamiento ha estimulado el empeño de investigar la recuperación del residuo de petróleo mediante procedimientos fisicoquímicos.

El método consiste en lograr la formación de un sistema ternario constituido por agua salina, petróleo y la sustancia tensioactiva. Esta última

^a P. D. Fletcher and D. Parrott, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84, 1131 (1988).

^b P. Meir, et. al., In. Surfactants in Solution, Vol. II, K. Mittal and B. Lindman, Editors, p. 999, New York, Plenum (1984).

^c P. J. Atkinson, et. al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1807 (1989).

^d L. Prince, In Microemulsions, L. Prince, Editor, Academic Press, New York (1977), Chapter 2.

está constituida de un sulfonato de petróleo^a y de un alcohol etoxilado o de un alcohol etoxilado sulfatado^b. La fase tensiactiva solubiliza simultáneamente el petróleo y agua y se caracteriza porque la tensión interfasial reduce considerablemente la fuerza capilar que retiene a los glóbulos de petróleo en el medio poroso bajo la saturación con agua. A menudo, la adsorción de la sustancia tensiactiva en las superficies rocosas reduce el flujo de la microemulsión disminuyendo así la eficiencia de recuperación. Por ésto es que la composición de la microemulsión y el efecto de la adsorción de las sustancias tensiactivas son el objeto de continua investigación.

d. — Microdispersiones.

Se ha logrado hacer dispersiones de micropartículas mediante la mezcla de microemulsiones que contienen el reactivo deseado. Un ejemplo típico es la producción de microcoloides semiconductores de sulfuro de cadmio^c. La otra posibilidad es la de sintetizar micropartículas de carbonatos que se pueden utilizar como aditivo para ciertos lubricantes, como un modificante de ciertos procesos de polimerización^d y para la síntesis de catalizadores constituidos por micropartículas^e.

e. — Lubricantes.

Ciertos lubricantes en forma de microemulsiones tienen variadas aplicaciones entre las que vale citar las siguientes:

- 1) Para el acabado en el proceso de hilatura y del tejido;
- 2) Actúa de lubricante y agente de enfriamiento de la máquina lubricada. Una microemulsión por alzas de temperatura o por la fricción no se rompe tal como sucede con una emulsión; y,
- 3) Se utiliza como fluido hidráulico; pues una microemulsión del tipo O/A se usa para lubricar bombas hidráulicas evitando así incendios cuando se usa un hidrocarburo en emulsión con agua.

^a R. N. Healy, R. L. Reed and D. G. Stermall, Soc. Petrol. Eng. J., 16, 147 (1976).

^b H. R. Fronung, U.S. Patent 3714, 062 (1973).

^c M. Meyer, et. al., J. Chem. Soc., Chem. Conum., 90 (1984).

^d F. Candau and M. Carver, In Structure and Reactivity y Reverse Micelles, Editor. M. P. Pileni, Elsevier, Amsterdam, p. 371 (1989).

^e B. H. Robinson, A. N. Khan and T. Towey, Idem, ref. b, p. 198 (1989).

f — Materiales Bioactivos.

El uso excesivo de productos bioactivos, tales como los insecticidas, herbicidas y fármacos pueden tener efectos negativos sobre los ecosistemas en cuestión^a. Para reducir estos efectos, conviene diseñar productos con mayor especificidad y menor persistencia.

Los productos bioactivos son generalmente emulsiones del tipo O/A porque por sí mismo no son miscibles en agua.

La formulación de productos bioactivos en microemulsiones del tipo O/A tiene algunas ventajas entre las que sobresalen el tamaño ínfimo de las micropartículas que conduce a una mayor penetración y cobertura de superficie que con una emulsión y una distribución más uniforme de la substancia orgánica activa^b.

Un campo en el que la estabilidad termodinámica de las microemulsiones adquiere especial importancia es en la formulación de microemulsiones de fluorocarbonos que se usan como sustitutos de la sangre o como agentes perfusivos para órganos. Estas composiciones disuelven hasta por lo menos tres veces más oxígeno que la sangre y tienen alta capacidad de absorción del anhídrido carbónico. Además, las microemulsiones de fluorocarbonos transportan glucosa y permiten el intercambio de agua y especies iónicas. El problema es de que los efectos de toxicidad causados por los fluorocarbonos en el organismo humano limitan sus usos y es el objeto de investigaciones muy detenidas.

Las microemulsiones se utilizan también como modelos para investigaciones biológicas; por ejemplo, las proteínas globulares y enzimas se solubilizan en el núcleo acuoso interno de las micelas A/O de las microemulsiones que mantienen la configuración y actividad de estas especies.

^a S. E. Friberg, I. Bucaczewska and J. C. Ravery, In. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, K. L. Mittal, Editor, Plenum, New York, (1977).

^b G. D. Rees, et. al., *Biochim. Biophys. Acta*, **956**, 234 (1990).