

PROPIEDADES INTERFACIALES DEL TENSOACTIVO APPYCLEAN 6548

María José Martín-Piñero ^{1*}, Olga Mileti ², Noemi Baldino ², Domenico Gabriele ², María-Carmen Alfaro-Rodríguez ¹, José Muñoz ¹

¹*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, C/ Profesor García González, s/n, 41012 Sevilla, Spain.*

²*Department of Information, Modeling, Electronics and System Engineering, (D.I.M.E.S.) University of Calabria, Via P. Bucci, Cubo 39C, I-87036, Rende, CS, Italy.*

E-mail de correspondencia: mjmartin@us.es

RESUMEN

Este estudio se centra en el comportamiento interfacial del tensioactivo Appyclean 6548 en la interfase aceite de romero/agua. Se ha estudiado la tensión interfacial transitoria (γ) y la cinética de adsorción en función de la concentración de tensioactivo. Las curvas de tensión interfacial indican que a 0.5m/m% se alcanza la concentración de saturación del tensioactivo Appyclean 6548 en la interfase (0.75mN/m). Los valores de las constantes de difusión, adsorción y reordenamiento aumentan en función de la concentración de Appyclean 6548 utilizado.

INTRODUCCIÓN

Los tensioactivos juegan un papel fundamental en la formación de emulsiones. Presentan un efecto estabilizador y disminuyen la tensión superficial. Esto es debido a que se adsorbe en la interfase y forma una película protectora sobre la superficie de la gota. Esta película protectora evita la unión de las gotas y la rotura de la emulsión por coalescencia. La reducción de la tensión interfacial ayuda también al proceso de formación de la emulsión disminuyendo el consumo energético del proceso y disminuyendo el tamaño de gota.

En este trabajo, se ha estudiado la actividad interfacial del tensioactivo del tipo alquil polipentósido derivado de biomasa de trigo, conocido comercialmente como Appyclean 6548 (App. 6548). Se ha demostrado que el App. 6548 forma emulsiones estables con el aceite esencial de romero (Martin-Piñero *et al.*, 2019) rheology and physical stability of rosemary essential oil/water emulsions formulated with an emulsifier derived from wheat waste (alkyl polypentoside, lo que podría deberse a sus propiedades interfaciales.

Las propiedades interfaciales son de gran importancia ya que juegan un papel fundamental en la formulación, textura y estabilidad en la formación de emulsiones o espumas. Sin embargo, no existen estudios sobre el comportamiento interfacial

de este tipo de tensioactivos. Por este motivo, este trabajo es un avance en el conocimiento del comportamiento cinético e interfacial de los tensioactivos alquil polipentósidos (APP) y en especial, del Appyclean 6548.

MATERIALES Y MÉTODOS

El aceite esencial de romero y el tensioactivo App. 6548 fueron suministrados por Sigma Aldrich y Wheatoleo, respectivamente. También se utilizó agua Milli-Q (Millipore, EE. UU.).

El tensioactivo App. 6548 es sólido y soluble en la fase oleosa. Por ello, se funde y se disuelve a 70°C durante 15 min en aceite de romero. La mezcla aceite/tensioactivo se introduce en una jeringa tipo J. Las gotas se forman en una cubeta (5 ml) que contiene agua Milli-Q.

Para las medidas de la tensión interfacial transitoria se ha utilizado un tensiómetro de gota colgante automatizado (FTA200, First Ten Angstroms, EE. UU.) equipado con el software fta32 v2.0.

Mediante las curvas de tensión interfacial transitoria se han calculado los parámetros cinéticos de adsorción. Cuando el proceso de adsorción está controlado por la difusión ($\pi < 10 \text{ mN/m}$), el coeficiente de difusión viene determinado por la ecuación modificada de Ward-Torday (Ward & Tordai, 1946) where the change is over within a few seconds or less, been explained on the basis of diffusion. This paper attempts a rigorous mathematical analysis of the role that diffusion might play in such time-effects. The limitations of diffusion theories which have been proposed previously are discussed. A general theory of diffusion to the surface is derived, which allows for back-diffusion and which makes no special assumptions of a physical nature. It is possible to use Fick's equation to calculate the total amount of solute which diffuses from a semi-infinite bulk solution into the surface if the concentration immediately under the surface is known at various times throughout the process. It is shown how the latter information may be deduced from the variation of surface tension with time together with final equilibrium values of surface tension. The methods of this theory are applied to analyze recent data on time-effects of short duration. It is concluded that even in cases where the variation of the surface tension is over in less than a second the rate-determining process is not diffusion. Even for these very rapid changes one is therefore led to assume the existence of an activation barrier which determines the rate of adsorption.

A mayor tiempo de adsorción, para evaluar los fenómenos de adsorción y reordenamiento del tensioactivo, se utilizó la ecuación de Graham y Phillips (Graham & Phillips, 1979)bovine serum albumin (BSA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha estudiado la variación de la tensión interfacial en función del tiempo (tensión interfacial transitoria) del tensioactivo App.6548 a diferentes concentraciones (0.0001m/m-7.4m/m) en la interfase aceite de romero/agua (Figura 1). La tensión interfacial obtenida para el aceite esencial de romero y agua fue $16.1 \pm 0.1 \text{ mN/m}$. Este resultado fue también obtenido por Rodríguez-Rojo *et al.* (2012)the required HLB (hydrophile-lipophile balance. Se observa que al aumentar la concentración de App.6548 la curvas alcanzan valores de equilibrio (zona plateau) a tiempos más cortos. A partir de la concentración de saturación del tensioactivo la tensión interfacial no disminuye, independientemente de la concentración de tensioactivo añadido. Dicho valor se alcanza a 0.5m/m% de App.6548 cuando la tensión interfacial disminuye hasta los 0.75 mN/m .

Mediante los ensayos de tensión interfacial, se han calculado las constantes de adsorción, difusión y reordenamiento que se pueden observar en la Tabla 1. A concentraciones altas la velocidad de difusión es demasiado rápida para ser detectada por el método experimental utilizado. Esto es debido a que el valor de π inicial es mayor de 10 mN/m . A medida que disminuye la concentración de App.6548, la K_{diff} disminuye. Después de la difusión del tensioactivo en la interfase, la adsorción y el reordenamiento se convierten en las etapas determinantes. Los valores de K_{ads} aumentan con la concentración de tensioactivo añadido (Rodríguez *et al.*, 2005). La cinética de reorganización es la última etapa de la cinética interfacial. La K_r disminuye cuando la concentración disminuye. A menor concentración de tensioactivo, menor es la cantidad que se encuentra en la interfase y, por tanto, menor es la velocidad a la que se agregan o reorganizan las moléculas.

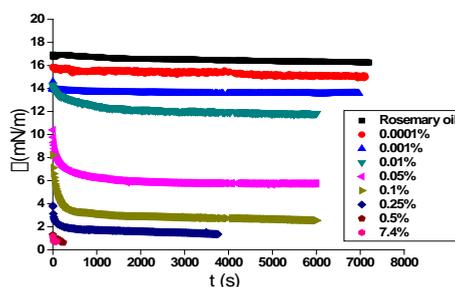


Figura 1. Tensión interfacial transitoria.

Tabla 1. Velocidad de difusión (K_{dif}), adsorción (K_{ads}) y reordenación (K_r) para las diferentes concentraciones de Appyclean 6548.

Concentración de Appyclean 6548 (m/m%)	K_{dif} ($mN \cdot m^{-1} \cdot s^{-0.5}$)	K_{ads} (s^{-1})	K_r (s^{-1})
0.001	$0.007 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	-	-
0.01	0.030 ± 0.005	$4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	-
0.05	0.149 ± 0.006	$6.3 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$
0.1	0.27 ± 0.02	$5.1 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
0.25	Demasiado rápido	$4.49 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$7.56 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$
0.5	Demasiado rápido	$3.2 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$	-
0.74	Demasiado rápido	-	-

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha investigado la cinética de adsorción de un tensioactivo del tipo alquil polipentósido llamado Appyclean 6548. Se ha determinado que la concentración de saturación de tensioactivo en la interfase aceite de romero/agua fue de 0.5m/m%. También se determinó la actividad cinética de adsorción. La velocidad de difusión aumenta con la concentración de tensioactivo, siendo la última medida posible de $0.27 mN \cdot m^{-1} \cdot s^{-0.5}$ a la concentración de 0.1m/m%. Por otro lado, la constante de adsorción y reordenamiento aumenta en función de la concentración de Appyclean 6548 utilizado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-70700) y a la Comisión Europea (FEDER Programme).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Graham, D., y Phillips, M.** (1979). Proteins at liquid interfaces: III. Molecular structures of adsorbed films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(3), 427–439. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90050-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90050-X)
- Martin-Piñero, M. J., Ramirez, P., Muñoz, J., y Alfaro, M. C.** (2019). Development of rosemary essential oil nanoemulsions using a wheat biomass-derived surfactant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 173, 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.024>
- Rodríguez-Rojo, S., Varona, S., Núñez, M., y Cocero, M. J. J.** (2012). Characterization of rosemary essential oil for biodegradable emulsions. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 137–140. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.026>

- Rodríguez, M. R., Sánchez, C. C., Ruíz-Henestrosa, V. P., y Patino, J. M. R.** (2005). Milk and soy protein films at the air-water interface. In *Food Hydrocolloids* (Vol. 19, pp. 417–428). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.10.008>
- Ward, A. F. H., y Tordai, L.** (1946). Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *The Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1724167>