

2.0 LOS PROPELENTES Y EL MEDIO AMBIENTE.

2.1 Definición y función del propelente para aerosol.

El Doctor en Química Montfort A. Johnsen (autor del Hand Book del aerosol), asegura que el propelente es el “alma del aerosol”, de otra forma, el sistema solo sería una bomba dosificadora, un rociador accionado por un pistón, pero de ninguna manera un aerosol.

Definición coloquial de Propelente



“Es el alma del aerosol”

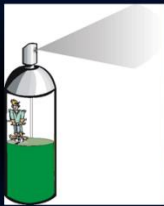


(Dr. Montfort A. Johnsen)

Ahora bien, técnicamente, podemos definir al propelente como “un gas que realiza un trabajo (W) al proporcionar la presión (P) requerida para extraer el volumen (V) contenido del envase de aerosol.” La fórmula que describe este trabajo, es la siguiente:

$$W=P (V_i-V_f)$$

$w = P (V_i - V_f)$



$w = \int_{V_i}^{V_f} P dV$

“Es un gas que realiza un trabajo(w), al proporcionar la presión(P) requerida, para extraer el volumen contenido del envase de aerosol”

Cuando usamos un aerosol, tenemos un volumen inicial de producto (V_i) y llegamos a un volumen final (V_f). En la mayoría de los aerosoles, la dosificación del producto es por disparos con determinados volúmenes de producto (dV), según se requiera. En este caso, el trabajo total del propelente se calcula por la sumatoria del número de veces que estamos disparando el producto. Esto es, la integral del producto de la presión del propelente y los volúmenes dosificados:

$$W=\int_{V_i}^{V_f} P dV$$

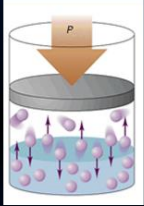
Por tanto, el correcto desempeño y la vida del aerosol dependerán de la presión proporcionada por el propelente. Lo importante será, garantizar que la presión del propelente se mantenga constante desde el principio hasta la dosificación de la última gota de producto.

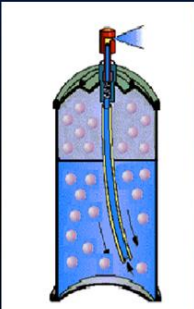
Podemos valorar más la importancia del propelente, cuando analizamos termodinámicamente su función en un sistema de aerosol:

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = -Q - W$$


Donde ΔU es la energía interna del sistema en aerosol. ΔE_p es la energía potencial causada por la diferencia de la presión interna del propelente y la presión externa ambiental, que se transforma en energía cinética (ΔE_c) o de movimiento al dosificar, dispensar o atomizar el producto contenido en el envase del aerosol. Q es el calor perdido del aerosol que se traduce en enfriamiento del recipiente cuando se usa (esto se puede percibir en descargas prolongadas o totales del producto). W es el trabajo realizado por el propelente.

Energía potencial
 $E_p = \Delta P$





Energía cinética
 $E_c = \frac{1}{2} m v^2$



$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = -Q - W$$

“Es un gas cuya energía potencial (E_p) se transforma en energía cinética (E_c) al dosificar, dispersar o atomizar el producto contenido en el envase de aerosol”

Lo anterior, lo podemos comprender claramente en un bote de pintura en aerosol, donde el propelente es capaz de sustituir el trabajo realizado por una compresora, de una manera más económica, sencilla y práctica. El cambio de la energía potencial a energía cinética, se presenta al momento de presionar el actuador. La diferencia entre la presión del propelente y del exterior, provoca el desplazamiento del producto por el tubo de descarga, pasando por la cámara y por el orificio de la válvula. La energía cinética se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Donde la velocidad (v) de salida del producto está determinada por el diámetro de orificio de la válvula y la presión del propelente. La masa de producto (m) está determinada por el tiempo de dosificación y la velocidad másica.

El propelente también ayuda a realizar el rompimiento de los conglomerados de la pintura en partículas más finas. Esto se realiza por el cambio de diámetros que ocurre en la cámara de la válvula, que provoca la expansión súbita del propelente y su cambio físico del estado líquido al gaseoso. Por ejemplo, un litro de propano se expande 273 veces su volumen mientras que el dimetil-éter 345 veces.

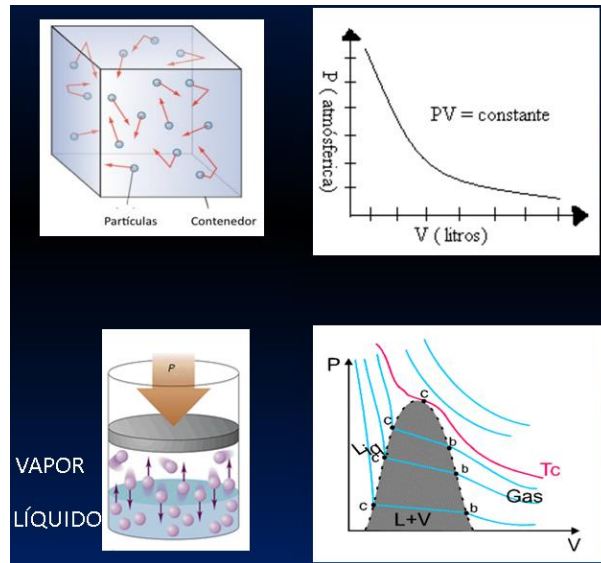
En resumen, el aerosol es un sistema termodinámico, donde el equilibrio interno lo establece el propelente. Por esta razón, el propelente es “el alma del aerosol.” De aquí la importancia de seleccionar el propelente que sea más compatible con el producto a envasar, más amigable con la salud y con el medio ambiente.

2.2 Tipos de propelentes.

Existen dos tipos de propelentes: los gases comprimidos y los gases licuados.

Los gases comprimidos son aquellos que no se pueden llevar a su estado líquido fácilmente. Por ejemplo, el nitrógeno, el dióxido de carbono y el óxido nitroso.

Los gases licuados son aquellos que se pueden llevar a su estado líquido someténdolos a presiones moderadas, lo cual facilita y reduce el costo para su manejo, almacenamiento y transporte. Por ejemplo, los hidrocarburos, el dimetil-éter y los hidrocarburos halogenados.



a) Gases comprimidos.

El primer gas comprimido que se utilizó fue el nitrógeno (N_2). Resulta interesante señalar que este gas es el principal constituyente del aire que respiramos, el cual se constituye de 78% de nitrógeno y 21% de oxígeno, aproximadamente. Sin lugar a dudas, el nitrógeno, es el propelente más ecológico y disponible que existe. Sin embargo, el N_2 al emplearlo como gas comprimido para aerosol, baja su presión en la medida que se emplea, por lo que su capacidad de desempeño no es constante y tiende a decaer, en cada dosificación.

Otro gas comprimido utilizado como propelente es el dióxido de carbono (CO_2), que también se encuentra en el aire, pero en proporciones muy bajas (315 ppm). El CO_2 es ligeramente soluble en el agua (su solubilidad se calcula con la ley de Ostwald) por lo que es posible determinar cuánto podemos diluir en este líquido al momento de formular. Como dato adicional, todas las sodas (refrescos) contienen CO_2 .

El óxido nitroso (N_2O) tiene el mismo comportamiento que el CO_2 . Es parcialmente soluble en agua y da un mejor desempeño que el N_2 . Al igual que los gases anteriores, su presión decrece conforme se emplea el producto.

b) Gases licuados.

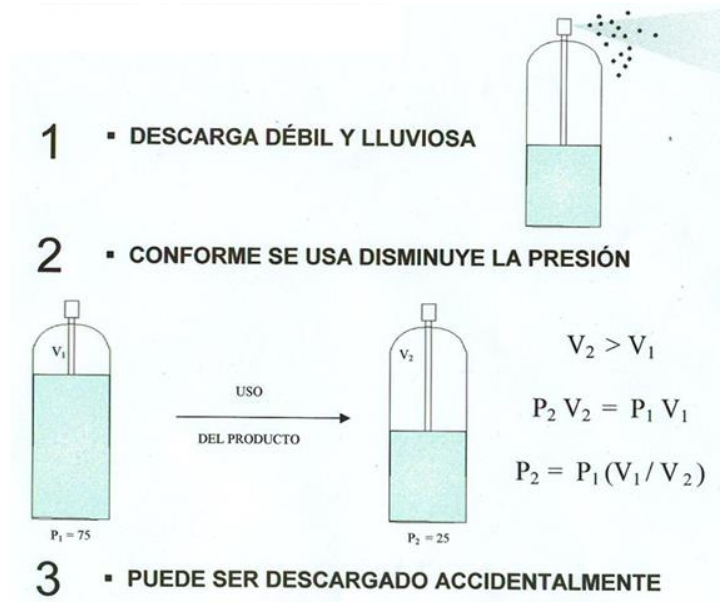
Por definición, un gas está formado por moléculas que tienen una alta energía cinética. Están en constante movimiento y la única forma de contenerlas es dentro de un recipiente cerrado, donde es posible comprimirlas. Los gases que permiten la transición

de esas moléculas a su estado líquido, a presiones moderadas, se conocen como gases licuados. Esta condición permite la existencia de una fase líquida y una fase vapor en un equilibrio termodinámico. A cada temperatura, corresponde una presión de vapor constante.

Por ejemplo, a 21°C la presión del isobutano es de 31 psi. Esta presión se mantendrá constante, mientras haya tan solo una gota de propelente en el envase. La presión de vapor solo cambia en función de la temperatura y en forma proporcional. Si la temperatura aumenta, la presión de vapor aumenta. La presión de vapor del isobutano a 38°C es de 59 psi; a 55°C sube a 95 psi. Por esta razón, los aerosoles nunca deben calentarse, ni mucho menos exponerse al fuego, porque el envase puede reventar.

Por lo anterior, la prueba de baño en agua caliente a 55°C para cada aerosol, es fundamental y es una prueba normativa en muchos países. No solo garantiza el sellado hermético del gas propelente, sino que también verifica que el envase es capaz de resistir el aumento de la presión del propelente, originada por los cambios naturales de la temperatura ambiente.

El gas comprimido no hace un rompimiento de moléculas como lo hace un gas licuado, el producto solo es arrastrado, en forma de una descarga débil y lluviosa. En cambio, el gas licuado súbitamente aumenta su volumen al pasar de líquido a vapor desde 250 a 300 veces (dependiendo del gas), consiguiendo el rompimiento del conglomerado y una mayor atomización del producto.



La segunda desventaja, del gas comprimido, es que conforme se usa disminuye su presión. La presión decrece en forma proporcional al volumen de producto desplazado: $P_2 = P_1 (V_1/V_2)$.

La tercera desventaja, es que el aerosol puede descargar todo el gas comprimido accidentalmente, en caso de accionarse de manera invertida, dejando solo el concentrado. Estos aerosoles, deben usarse siempre con el envase de manera vertical.

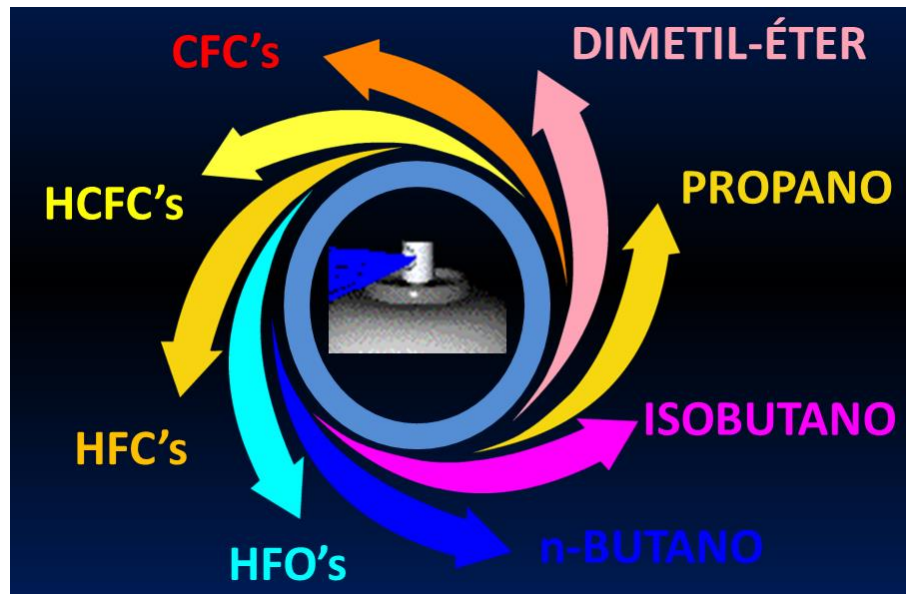
2.3 Los gases licuados como propelentes para aerosol y su impacto ambiental.

1) Hidrocarburos halogenados.

Los primeros gases licuados, empleados de manera masiva en aerosoles, fueron los clorofluorocarbonos (CFC's). Son compuestos muy estables en el ambiente, tienen una vida media atmosférica muy alta. Se obtienen por la sustitución total de los átomos de hidrógeno de los hidrocarburos (metano y etano) y que son reemplazados por átomos de halógenos (cloro y flúor). Los más usados, desde los años 50's, fueron el triclorofluorometano (CFC-11) y el diclorodifluorometano (CFC-12), tienen una vida media de 50 y 102 años, respectivamente. Son compuestos no inflamables, por lo que proporcionaban una seguridad muy amplia al fabricante y al consumidor de aerosoles, razón por la cual predominaron por más de 25 años. Fue hasta 1974, cuando los científicos Sherwood Rowland y Mario Molina, relacionaron el agotamiento de la capa de ozono con la presencia de los CFC's en la estratósfera. Por este motivo, los países miembros de la ONU comenzaron a prohibir su uso y producción.

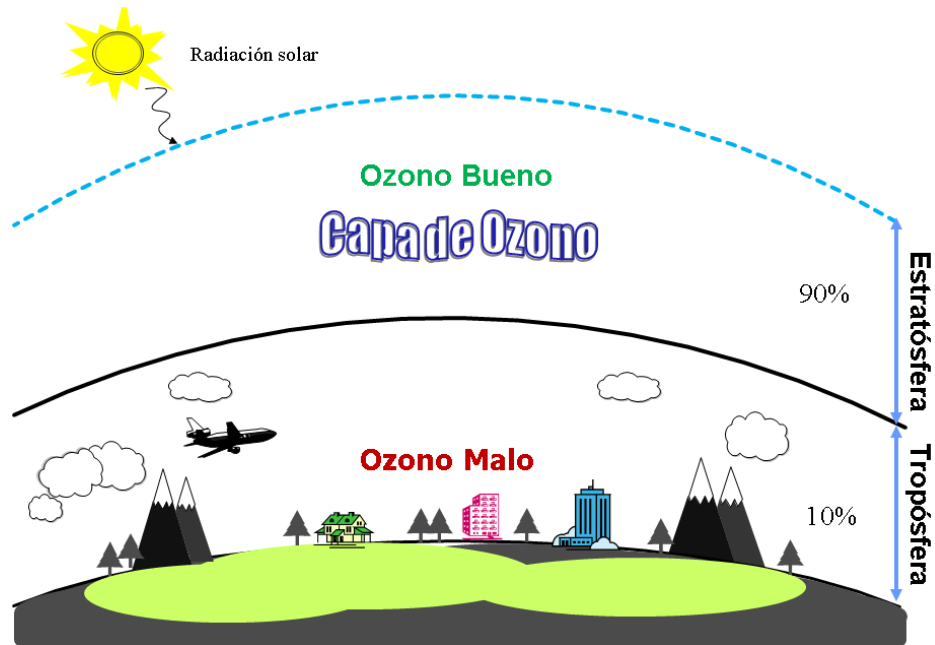
Posteriormente, Du Pont, quien era el mayor fabricante de CFC's, presenta al mercado los hidroclorofluorocarbonos (HCFC's), los cuales son menos estables y se descomponen más fácilmente en el ambiente. Un ejemplo es el hidroclorodifluorometano (HCFC-22) que tiene una vida media de 13.3 años. Por algunos años se permitió su uso, pero también fueron prohibidos en 1996 ante la posibilidad de que pueden llegar a la estratósfera y destruir la capa de ozono.

Ante esta situación, Du Pont crea los hidrofluorocarbonos (HFC's), compuestos libres de cloro, que es el elemento destructor del ozono. Los más importantes son el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y el 1,1-difluoroetano (HFC-152a). El 134a es un gas no inflamable, pero está catalogado como un gas con efecto invernadero, por su elevado potencial de calentamiento global (GWP=2250), por lo que fue restringido por el Protocolo de Kioto, en 1997. El 152a, es un gas inflamable, con una vida media de 1.5 años, pero no está clasificado como compuesto orgánico volátil (VOC), por lo que se sigue utilizando en la formulación de aerosoles, especialmente en Estados Unidos.



La última novedad de los hidrocarburos halogenados, son los hidrofluoro-olefinas (HFO's), fueron lanzados al mercado de los gases refrigerantes por la empresa Honeywell, en el 2009. El tetrafluoruro de propileno (HFO1234ze), está catalogado como VOC, pero es un gas no inflamable. Por ser una olefina (hidrocarburo insaturado con una doble ligadura entre dos carbonos de la molécula) reacciona y se descompone fácilmente en el ambiente, tiene una vida media atmosférica de 18 días. La doble ligadura puede ser desfavorable en un aerosol, donde también puede reaccionar con el ingrediente activo, por lo que su aplicación y compatibilidad debe ser previamente analizada y verificada.

Es conveniente subrayar que los hidrocarburos halogenados no fueron diseñados para su uso como propelente en aerosol, fueron creados para la industria de los refrigerantes y del aire acondicionado. La formación de radicales libres de cloro y de flúor, que se producen cuando se descomponen en el ambiente, también contribuyen a la producción de lluvia ácida, por lo que ya no debieran usarse.



2) Los hidrocarburos.

Los propelentes hidrocarburos se obtienen de manera natural por destilación del petróleo, son compuestos inflamables y están constituidos por dos elementos: hidrógeno y carbono. Los más usados son el n-butano, el isobutano y el propano. El n-butano consta de una molécula lineal, con cuatro átomos de carbono y diez de hidrógeno, y tiene una presión de vapor de 17 libras por pulgada cuadrada (psi) @ 21°C.

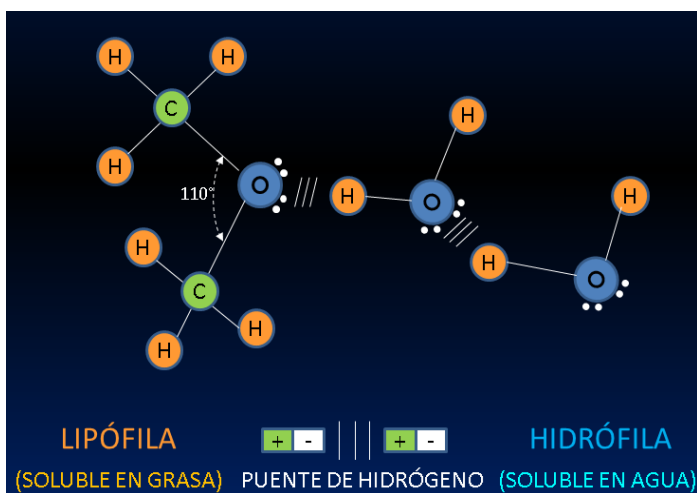
El isobutano posee la misma composición, pero la diferencia es que la molécula no es lineal, posee un carbono ramificado en la parte central y proporciona una presión de 31 psi. El propano tiene una molécula más pequeña con solo tres carbonos y ocho hidrógenos, por lo que su presión es más alta, 110 psi. Con estos tres hidrocarburos, es posible crear mezclas con una gran variedad de presiones, que van desde las 17 hasta las 110 psi.



Por ser compuestos naturales, de origen orgánico, los hidrocarburos se descomponen en el ambiente formando dióxido de carbono y vapor de agua. El propano tiene una vida media atmosférica de 14 días y los butanos de 9 días. En condiciones normales, el dióxido de carbono se integra al ciclo natural de la fotosíntesis de las plantas, que lo transforman en oxígeno puro, mientras que el carbono se convierte en carbohidratos (glucosa, fructosa, celulosa, etc.).

3) Éteres.

Son compuestos sintéticos que se obtienen por la deshidratación de alcoholes. El más importante es el dimetiléter (DME) que se obtiene por la deshidratación del alcohol metílico. Está constituido por dos radicales metilo, unidos por un oxígeno. La molécula es polar (por el lado del oxígeno), por lo que se puede mezclar con otros compuestos polares como el agua. La parte de hidrocarburo (los dos radicales metilo) es soluble en solventes orgánicos, como en grasas y aceites.



El DME tiene una presión de vapor de 61 psi. Es inflamable, pero al agregarle agua baja su nivel de inflamabilidad. No obstante, si se abusa del agua, se corre el riesgo de obtener productos llivosos que repercute en un mal desempeño del aerosol. Al igual que los hidrocarburos, se descompone en dióxido de carbono y en agua. Tiene una vida media atmosférica de 8 días.

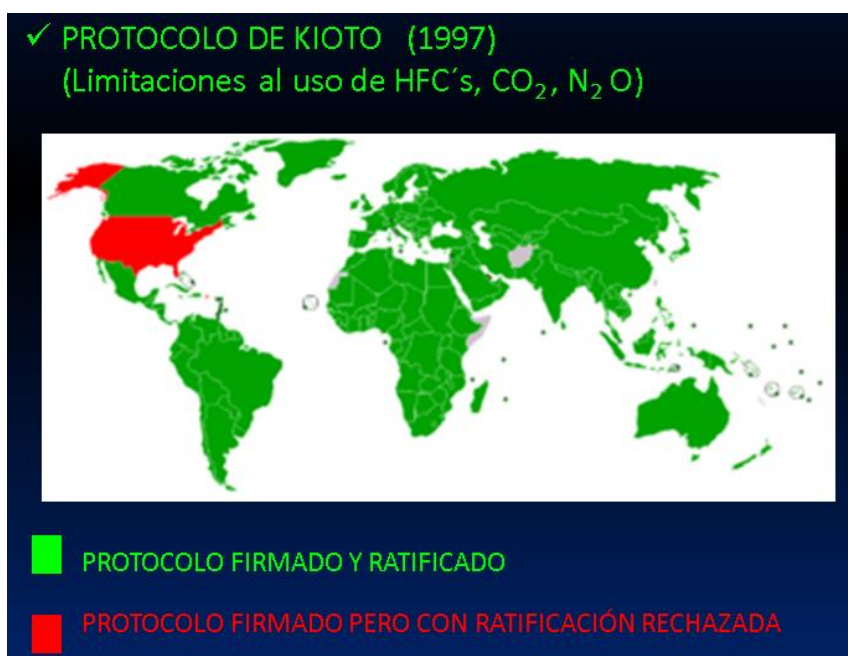
2.4 Los propelentes y la contaminación ambiental.

Cuando se rompe el equilibrio ambiental, al reducir los bosques y las áreas verdes, se reduce la capacidad de la fotosíntesis de las plantas y, por consecuencia, la acumulación de dióxido de carbono en el ambiente. Esto ha provocado el calentamiento global del planeta, del cual, todos somos responsables.

El Protocolo de Kioto, establecido en 1997, propone la reducción de emisiones de gases con efecto invernadero (metano, dióxido de carbono, óxido nítrico, HFC's, etc.). En

consecuencia, los gases comprimidos y los HFC's, dejan de ser una alternativa ecológica como propelentes para aerosol.

Actualmente, el Programa Ambiental de Naciones Unidas (UNEP) busca proteger la capa de ozono y el clima terrestre, reduciendo el uso de los HFC's saturados (HFC-134a y HFC-152a) y promoviendo los HFC's insaturados (HFC-1234yf y trans-HFC-1234ze) 1. Estos últimos, tienen un menor impacto en el calentamiento global, muy similar al impacto del propelente hidrocarburo y del dimetil éter.



Más aún, cuando se acumulan compuestos orgánicos volátiles (VOC) en los ambientes contaminados de las ciudades, se forma ozono troposférico, que es un contaminante muy perjudicial para la salud de los seres vivientes.

Por esta razón, en California (EUA) se han establecido regulaciones ambientales para reducir el contenido de los VOC's en los aerosoles (incluyendo el propelente hidrocarburo, alcoholes, éteres, etc.). Aunque más del 98% de los VOC's, en California, provienen de sus emisiones vehiculares e industriales. Paradójicamente, Estados Unidos de Norteamérica, no ha firmado el protocolo de Kioto, siendo uno de los principales generadores de gases invernadero.



Actualmente, la correcta selección del propelente, se debe analizar desde el punto de vista ambiental, técnico y económico.

En la tabla de propiedades ambientales de los propelentes para aerosol, se resumen los principales parámetros que determinan su impacto en el ambiente y que deben ser considerados para su selección. Como puede observarse, solo el dimetiléter y el propelente hidrocarburo ofrecen la mejor alternativa ecológica. No dañan la capa de ozono (ODP), tienen el menor potencial de calentamiento global (GWP), tienen un bajo potencial para la formación de ozono fotoquímico (POCP) y un incremento de reactividad moderado (MIR).

TABLA DE PROPIEDADES AMBIENTALES DE LOS PROPELENTES

PROPELENTE	FÓRMULA	ODP	GWP	POCP	MIR	VIDA MEDIA
CFC-11	CCl ₃ F	1.00	10200	--	--	50 ± 5 años
CFC-12	CCl ₂ F ₂	0.95	10600	--	--	102 años
HFC-152a	CH ₃ -CHF ₂	0	124	0	--	1.5 años
HCFC-142b	CH ₃ -CClF ₂	0	600	0	--	9.5 años
HFC-134a	CH ₂ F-CF ₃	0	2250	0	--	14 años
Dimetil-éter	CH ₃ -O-CH ₃	0	2	0.12	0.76	8 días
Propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	0	3	0.296	0.46	14 días
n-Butano	(CH ₃ -CH ₂) ₂	0	4	0.414	1.08	9 días
isobutano	(CH ₃) ₃ CH	0	4	0.315	1.17	9 días
Dióxido de carbono	CO ₂	0	1	--	--	122 años
Óxido nitroso	N ₂ O	bajo	18	0	--	120 años
HFO-1,2,3,4ze	CHF=CHCF ₃	0	6	--	0.091	18 días

ODP = OZONE DEPLETION POTENTIAL
Estándar ODP: CFC-11 = 1

GWP = GLOBAL WARMING POTENTIAL
Estándar GWP: CO₂ = 1

POCP = PHOTOCHEMICAL OZONE CREATION POTENTIAL
Estándar POCP: Etileno = 1

MIR = MAXIMUM INCREMENTAL REACTIVITY = $\Delta(O_3) / \Delta(VOC)$
HC + NO_x + hν = OZONO(O₃) + NO_y

2.5 Conclusiones.

- 1.- El propelente es el alma del aerosol que proporciona la presión requerida para dosificar, dispersar o atomizar el producto contenido en el envase de aerosol.
- 2.- Los gases licuados constituyen la mejor opción como propelente porque mantienen su presión constante, desde el inicio hasta el final de su uso.
- 3.- El propelente hidrocarburo, formado por mezclas purificadas de propano, isobutano y n-butano es el más disponible y económico en el mercado. Por su origen natural es ambientalmente aceptable. Aunque tiene el peligro de inflamabilidad, actualmente existe la experiencia y tecnología para administrar este riesgo a niveles aceptables.
- 4.- Desde los inicios de aerosol, se consideró al dimetil éter como la mejor opción por su solubilidad en agua, pero su costo y disponibilidad en el mercado, lo hacen poco accesible.

2.6 Referencias:

1. UNEP 2011. HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer. United Nations Environment Programme. Synthesis Report.
2. J. Nolasco, El Propelente como Alma del Aerosol. Aerosol la Revista. Año VII, Octubre 2011 (Primera Parte).
3. J. Nolasco, El Propelente como Alma del Aerosol. Aerosol la Revista. Año VII, Noviembre 2011 (Segunda Parte).