



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITLAN



**MONOGRAFIA DE METODOS DE CALCULO HLB
PARA AGENTES EMULSIFICANTES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
C E S A R S O T O F I G U E R O A

ASESOR: M. C. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Monografía de métodos de cálculo HLB para agentes emulsificantes.

que presenta el pasante: César Soto Figueroa.
con número de cuenta: 8504560-6 para obtener el TITULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 23 de Agosto de 1974.

PRESIDENTE M. en C. Adolfo Obaya Valdivia.
VOCAL M. en C. Guillermo Rodríguez Romero.
SECRETARIO Q. Yolanda Marina Vargas Rodríguez
PRIMER SUPLENTE Q. Verenice Tania Sánchez.
SEGUNDO SUPLENTE Q. Antonio García Osornio.

AGRADECIMIENTOS

A LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN (U.N.A.M)

GRACIAS

A LOS PROFESORES DEL LABORATORIO DE QUIMICA EXPERIMENTAL APLICADA:

RAFAEL GARCIA BARRERA

ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ

VICTORIA HERNANDEZ PALACIOS

GRACIAS

INDICE

	PAG.
OBJETIVOS	
I INTRODUCCION	1
II GENERALIDADES	3
III BALANCE HIDROFILO-LIPOFILO	
3.1 ANTECEDENTES HLB	9
3.2 SISTEMA HLB	10
3.3 METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR HLB	21
3.4. METODOS DE CALCULO HLB PARA AGENTES EMULSIFICANTES	23
3.4.1 METODO DE CALCULO HLB POR GRIFFIN	24
3.4.2 METODO DE CALCULO HLB POR DAVIES	26
3.4.3 METODO DE CALCULO HLB DAVIES-RIDEAL	29
3.5 FACTORES RELACIONADOS CON HLB	31
IV METODO DE CALCULO HLB DE MCGOWAN	
4.1 ANTECEDENTES	35
4.1.1 CALCULO DEL NUMERO HLB DE AGENTES EMULSIFICANTES	37
4.1.2 COMENTARIOS DE NUMEROS HLB	39
V CONCLUSIONES	42
VI APENDICE	44
VII BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA	58

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

	PAG.
F-1 CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES	4
F-2 AGENTES EMULSIFICANTES	7
F-3 TIPO QUIMICO DE EMULSIFICANTES	16
F-4 GRAFICO ATLAS	18
F-5 SOLUBILIDAD-HLB	32
T-1 RANGO DE APLICABILIDAD HLB	10
T-2 HLB REQUERIDO PARA EMULSIONES AC/AG DE INGREDIENTES COMUNES	13
T-3 HLB POR DISPERSABILIDAD	23
T-4 NUMERO DE GRUPOS HLB DE DAVIES Y DE LIN Y MARSZALL	29
T-5 NUMERO HLB DE EMULSIFICANTES SELECTOS	31
T-6 VOLUMEN MOLECULAR	36
T-7 HLB DE EMULSIFICANTES NO IONICOS	39

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

ORGANIZAR LA INFORMACION BIBLIOGRAFICA QUE HASTA LA FECHA EXISTE SOBRE EL SISTEMA HLB APLICADO A LA FORMULACION DE EMULSIONES.

OBJETIVOS PARTICULARES:

DEFINIR EL SISTEMA HLB.

MOSTRAR LOS DIFERENTES METODOS DE CALCULO HLB PARA AGENTES EMULSIFICANTES.

PRESENTAR EL METODO DE CALCULO HLB (MCGOWAN) MAS ACTUALIZADO PARA AGENTES EMULSIFICANTES.

I - INTRODUCCION

En 1949 William C. Griffin desarrolló una aproximación del carácter básico anfifílico de materiales, es decir el balance hidrófilo e hidrofóbico (lipófilo), el cual parte de la forma y composición de la molécula de un emulsificante. La base teórica se fundamenta en la diferencia de solubilidades que presentan los grupos funcionales que constituyen a éstos materiales y se dirige a una escala arbitraria de 20 unidades (en la cual los emulsificantes son clasificados) a la cual designó escala de números HLB. El balance hidrófilo lipófilo es una expresión de la relativa simultaneidad de atracción de un emulsificante por el agua o por el aceite, este es determinado por la composición química y extensión de ionización para un dado emulsificante. En la práctica se tienen que realizar un sin número de ensayos para asignar un número HLB al emulsificante. La importancia de conocer el número HLB de emulsificantes se ve reflejada en la utilidad de estos materiales y en el sistema HLB para la formulación de productos tipo emulsión. Para ahorrar tiempo y trabajo, en las últimas décadas del presente siglo se han propuesto diferentes métodos de cálculo HLB, los cuales por sus conocimientos parciales de grupo permiten asignar valores HLB a emulsificantes. Entre los métodos de cálculo HLB más importantes reportados en la literatura se pueden mencionar los siguientes:

- 1.- Método de cálculo HLB por W.C. Griffin.
- 2.- Método de cálculo HLB por J.T. Davies.
- 3.- Método de cálculo HLB por Davies-Rideal.

siendo el de Davies el más importante para la asignación de valores HLB para materiales iónicos y no iónicos. Recientemente John. C. McGowan demostró que los números de grupos de Davies son accesibles a través del dato del valor atómico, considerando la contribución de grupos se puede estimar el valor HLB para agentes emulsificantes no iónicos obteniéndose buenos resultados y en conjunto con los demás métodos de cálculo HLB se amplía el margen de materiales iónicos y no iónicos, ofreciendo una gran variedad de éstos para satisfacer las necesidades del sistema HLB.

II - GENERALIDADES

EMULSIFICANTES

Con frecuencia se usa incorrectamente el término emulsificante, los emulsificantes forman un grupo de la clase general de agentes de superficie activa. Otros grupos son los agentes humectantes, solubilizadores, detergentes, agentes de suspensión, etc. Frecuentemente se aplican indistintamente estos términos, lo cual sólo se justifica en vista de que todos aquellos son agentes de superficie activa y de que las aplicaciones de muchos pueden abarcar las funciones de otros originando la confusión en las subclasificaciones.⁽²⁶⁾ Los emulsificantes se emplean en la formulación de emulsiones para facilitar la dispersión y proporcionar estabilidad a la emulsión. Estos efectos se producen por la reducción de la tensión interfacial entre las dos fases y por la acción coloidal protectora. Los emulsificantes son sustancias muy complejas, y parece que cuanto más complejas son funcionan con mayor eficiencia. Esto se tiene en consideración en la práctica de formulación de emulsiones y con frecuencia se usan combinaciones de dos o más emulsificantes. Los agentes emulsificantes, capaces de ayudar a la formación de emulsiones y de contribuir a la estabilidad de la misma, poseen propiedades tensioactivas debido a su carácter anfipático.⁽³¹⁾ De hecho, un emulsificante posee una estructura química compuesta a la vez:

- de GRUPOS HIDROFILOS y
- de GRUPOS LIPOFILOS

como consecuencia de este tipo de estructura, pueden solubilizar

parcialmente a la vez dos fases. El grupo lipófilo es usualmente una cadena hidrocarbonada, éste frecuentemente se representa en el diagrama como un tallo (ver fig. 2), el grupo hidrófilo son unidades altamente polares. Los emulsificantes son clasificados como entidades iónicas y no iónicas. El tipo de emulsificantes iónicos se subdividen en aniónicos, catiónicos y compuestos anfóteros, refiriéndose a la carga sobre la porción de actividad superficial en la molécula (se considera que la porción lipófila de la molécula es la que ejerce la actividad superficial).⁽²³⁾

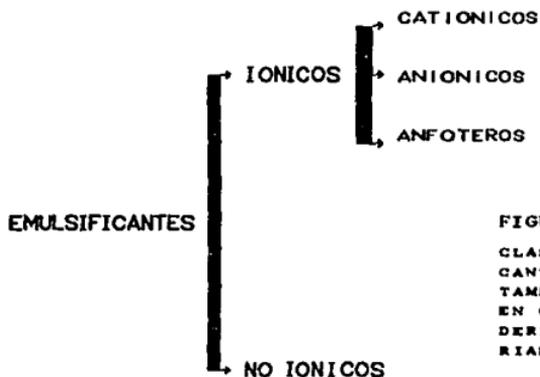
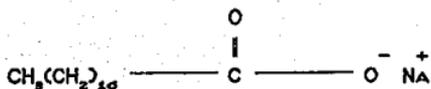


FIGURA 1

CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES (LOS EMULSIFICANTES TAMBIEN PUEDEN SER DIVIDIDOS EN ORGANICOS E INORGANICOS, DERIVADOS NATURALES Y CATEGORIAS POLIMERICAS) Ref. 6

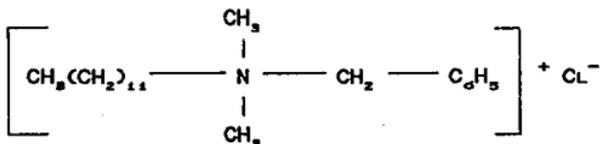
EMULSIFICANTES ANIONICOS

Los agentes emulsificantes aniónicos son aquellas moléculas en las cuales la superficie activa del ión es cargado negativamente en solución. El ejemplo clásico es el jabón $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$ (oleato de sodio). También el estearato de sodio puede ser clasificado como un agente emulsificante aniónico, debido a que la superficie activa de la porción del estearato en la molécula lleva una carga negativa:



EMULSIFICANTES CATIONICOS

Estos emulsificantes son caracterizados por el hecho de que la superficie activa del ión esta cargado positivamente. V.g., el cloruro de dimetildodecilbenzilamino es considerado un agente catiónico, en donde la porción de superficie activa en la molécula lleva carga positiva:



Los emulsificantes catiónicos tienen extensos usos como agentes antimicrobianos y componentes de acondicionadores para cabello, pero su uso como agentes emulsificantes en formulaciones de cosméticos es limitado por incompatibilidad con materiales aniónicos.

EMULSIFICANTES ANFOTEROS

Los compuestos anfotéricos contienen una carga positiva y negativa sobre la misma molécula, como se muestra abajo para la molécula del ácido N-laurilamino propiléxico :



La mayoría de los emulsificantes anfotéricos son utilizados para la detergencia, su doble afinidad hace que sean compatibles con sustancias aniónicas y catiónicas.⁽²⁷⁾

EMULSIFICANTES NO IONICOS

Los emulsificantes del tipo no iónico se caracterizan principalmente por no llevar carga sobre la molécula y ofrecen a la química de alimentos, cosméticos, pinturas etc., un extenso rango de componentes, con los que se amplía el rango de compatibilidad con componentes aniónico, catiónicos y anfóteros.

PROPIEDADES DE LOS EMULSIFICANTES

Emulsificantes no iónicos. Este tipo de emulsificantes son totalmente covalentes y no tienen ninguna tendencia a la ionización, por consiguiente pueden asociarse con otros agentes de superficie activa no iónicos y con agentes aniónicos y catiónicos. Los emulsificantes no iónicos son más inmunes contra la acción de electrolitos que los agentes de superficie activa aniónicos

Emulsificantes iónicos. Como es de suponer, no son compatibles los agentes aniónicos y catiónicos, pues en virtud de las cargas tienden a neutralizarse entre sí y se nulifica su actividad superficial. El emulsificante anfótero por su doble carga muestra una compatibilidad con los aniónicos y catiónicos. La propiedad más importante de los emulsificantes es la reducción de la tensión superficial e interfacial. La tensión superficial^(10,42) es

la fuerza que en la superficie de un líquido es producida por la atracción entre sus moléculas y que resiste la desintegración de la superficie, o bien es la fuerza (en dinas) que actúa en dirección perpendicular sobre toda línea de 1 cm de longitud en la superficie. Si se atraviesa una región elemental entre A y B por una fuerza tangencial sobre la superficie, esta es llamada tensión interfacial,⁽³³⁾ más explícitamente es la fuerza que se requiere para romper la superficie entre los líquidos inmiscibles; y es de gran interés en la emulsificación en virtud de que cuanto menor es la tensión interfacial entre las dos fases, tanto más fácil es la formulación de emulsiones.

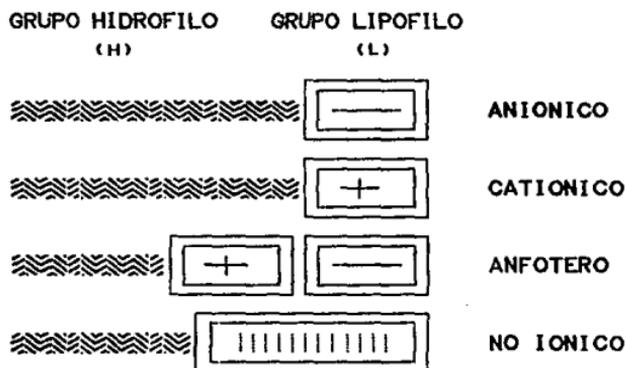


FIGURA 2.

REPRESENTACION
ESQUEMATICA DE
EMULSIFICANTES
Ref. 27

CARACTERIZACION DE EMULSIFICANTES

La forma más simple de caracterizar a un emulsificante es por medio de su afinidad por el agua y por el aceite.⁽²⁶⁾ Cuando la molécula es adsorbida en la interfase entre el agua y el aceite,

estas afinidades pueden ser satisfechas simultáneamente por la orientación de los grupos lipófilos hacia el aceite y de los grupos hidrófilos hacia el agua. Del equilibrio entre éstos dos tipos de afinidad depende la importancia de la adsorción en la interfase; si una de éstas dos afinidades es predominante, la molécula será más débilmente atraída hacia una de las dos fases. El HLB representa un doble valor numérico que se asigna a cada emulsificante y expresa la comparación entre el número y la fuerza de sus grupos hidrófilos y el número y la fuerza de los lipófilos. Los valores HLB de los agentes emulsificantes, pueden ser determinados o calculados por diferentes métodos. Se debe considerar la hipótesis, que los valores numéricos HLB son aditivos (excepto los iónicos), lo que permite a partir de dos productos, que tengan valores HLB diferentes, preparar toda una serie de agentes emulsificantes (mezclas) con HLB requeridos.

III - BALANCE HIDROFILO LIPOFILO

3.1 ANTECEDENTES DEL HLB.

El concepto de balance hidrófilo-lipófilo fue desarrollado en patentes por Harris y Epstein y discutido ampliamente por Clayton, en 1949 William C. Griffin,⁽²⁰⁾ desarrolló una aproximación del carácter básico anfifílico de materiales, el balance de lo hidrófilo e hidrofóbico (lipófilo) el cual parte de la forma y composición de la molécula de un emulsificante, su base teórica se fundamenta en la diferencia de solubilidades que presentan los grupos funcionales que constituyen a éstos materiales; grupos funcionales solubles en agua (parte hidrofílica *amor hacia el agua*) y grupos funcionales solubles en aceite (parte lipofílica *amor hacia el aceite*), y se dirige a una escala arbitraria de 20 unidades (en la cual los emulsificantes son clasificados por su HLB) a la cual designó escala de números HLB. Griffin es considerado como el iniciador del método HLB, determinó los rangos de aplicabilidad del HLB; para emulsiones [Ag/Ac] un número HLB de 3 a 6, para humedecer un número de HLB de 6 a 8, para emulsiones [Ac/Ag] un número HLB de 8 a 15 y para solubilización un HLB de 15 a 18. Estos rangos de aplicabilidad han cambiado en la actualidad, debido a la plurifuncionalidad de los agentes de superficie activa.

TABLA 1
RANGOS DE APLICABILIDAD HLB

Aplicación	Rango de HLB
Agente antiespuma	1.5 a 3.0
Emulsión [Ag/Ac]	3.0 a 6.0
Humectación	7.0 a 9.0
Emulsión [Ac/Ag]	8.0 a 18.0
Detergencia	15.0 a 18.0

Ref. 1, 27, 31, 32, 48.

3.2 SISTEMA H L B

El balance hidrófilo lipófilo es una expresión de la relativa simultaneidad de atracción de un emulsificante por el agua o por el aceite. Este es determinado por la composición química y extensión de ionización para un dado emulsificante.⁽²⁰⁾ V.g., el propilén glicol monoestearato (puro) tiene un bajo HLB (fuertemente lipófilo), un monoestearato de polioxietileno $(H(OC_2H_4)_nOOC(C_2H_5)_{16}CH_3)$ tiene una larga cadena polioxietilénica y tiene un alto HLB (hidrófilo); y el estearato de sodio $(CH_3(CH_2)_{16}COONa)$ tiene un muy alto HLB (fuertemente hidrofílico) después de que éste se ioniza adquiere una tendencia fuertemente hidrófila.⁽²²⁾ El HLB de un emulsificante determina el tipo de emulsión que tiende a ser formada, sin embargo esta es una identificación del comportamiento característico y no de la eficiencia del emulsor. De esta manera los emulsificantes con un valor bajo de HLB tienden a formar emulsiones agua en aceite, para un problema en específico el mejor HLB y la mejor clase química de

emulsificadores debe ser encontrada. Para ahorrar tiempo y trabajo en la selección de emulsificantes, se presentó, en los últimos años de la década de 1950, un plan sistemático de selección de agentes emulsificantes específicos para una aplicación dada, llamado sistema HLB. El sistema HLB permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se desean emulsificar, para así seleccionar el emulsificante (o mezcla) específico para satisfacer el HLB de ingredientes, considerando el tipo químico ideal y HLB requerido.^(15,16) La metodología del sistema HLB se fundamenta en tres puntos a seguir:

- 1.- Determinación del HLB requerido de ingredientes del producto a formular.
- 2.- Selección del mejor tipo químico de emulsificantes en la determinación del HLB requerido en el primer paso.
- 3.- Ajuste final en el valor del HLB.

Para la emulsificación de ingredientes y la selección de los emulsificantes adecuados, se debe considerar el HLB requerido por el ingrediente o mezcla de ingredientes según sea el caso:

HLB REQUERIDO DE INGREDIENTES

A través de la vasta experiencia en el uso del sistema HLB, los expertos en emulsiones han encontrado que todos los aceites, ceras y materiales similares que son incorporados a emulsiones tienen un HLB individual requerido. V.g., en la tabla 2, se puede observar que el HLB requerido para una emulsión fluida de aceite de pino es 16. Esto significa que un emulsificante (o mezcla), que tengan un

HLB=16 producirán una emulsión fluida de aceite de pino más estable que emulsificantes de otro valor HLB. Esto no significa que cada emulsificante o mezcla con un HLB=16 trabajara, es decir se puede tener un emulsificante con HLB de 16 de familia química impropia (al menos para éste propósito). Sin embargo, se puede tener la seguridad de que cuando se está trabajando con una familia de emulsificantes se obtendrán resultados óptimos más satisfactorios si se trabaja en el margen de un HLB=16, con +/- 1 de error. Sería una pérdida de tiempo tratar mezclas de agentes emulsificantes de HLB 10 ó 19 por ejemplo, a no ser que se este tratando otras cualidades particulares aparte de estabilidad en la emulsión (comportamiento de los ingredientes). Se debe de tener cuidado en la selección del emulsificante, ya que no se pueden hacer ensayos de todos los emulsificantes, cuyo HLB individual sea 16 para la emulsión de aceite de pino. Se debe considerar que se pueden utilizar mezclas de emulsificantes para obtener cualquier valor de HLB requerido, y que las mezclas usualmente trabajan mejor.

TABLA 2

HLB REQUERIDO PARA EMULSIONES Ac/Ag DE
INGREDIENTES COMUNES

Ingrediente	HLB	Ingrediente	HLB
Aceite Sem. Algodón	6	Etil Anilina	13
Acetofenona	14	Etil Benzoato	13
Acido Dimerico	14	Fenconia	12
Acido Láurico	16	Kerosene	14
Acido Linoleico	16	Lanolina Anhidra	12
Acido Oleico	17	Lauril Amina	12
Acido Ricinoleico	16	Menhaden, Aceite de	12
Alcohol Cetilico	15	Metil Fenil Silicona	11
Alcohol Decil	15	Metil Silicona	11
Alcohol Isodecil	14	Mineral, Aceite, Aromático	12
Alcohol Láurico	14	Mineral, Aceite, Parafina	10
Alcohol Tridecilo	14	Mineral, Espíritus	14
Benceno	15	Nitrobenceno	13
Benzonitrilo	14	Nonil Fenol	14
Bromobenceno	13	Ortodiclorobenceno	13
Butil, Estearato	11	Parafina, Cera	10
Carbono, tetracloruro	16	Parafina, Clorada	8
Castor, Aceite de	14	Petrolato	7-8
Cera Carnauba	12	Petrolato, Nafta	14
Cera de Abeja	9	Pino, Aceite de	16
Ciclohexano	15	Propeno, Tetramero	14
Cloruro Benceno	13	Tolueno	15
Decahidrato Naftaleno	15	Triclorotrifluoroetano	14
Decil, Acetato	11	Tricresil Fosfato	17
Dietyl, Anilina	14	Xileno	14
Diisocetil, Ftalato	13		
Diisopropil, Benceno	15		
Estireno	15		

Ref. 21, 27 .

La tabla 2 reporta valores HLB requeridos para emulsiones Ac/Ag de ingredientes comunes que constituyen a la mayoría de las emulsiones comerciales, se debe considerar que cada componente contribuye su parte en la mezcla y en el valor de HLB. Por ejemplo, suponiendo que se esta formulando una emulsión Ac/Ag de cierto lubricante textil. El producto pudiera ser 30% espíritus minerales,

50X aceite de semillas de algodón y 20X parafina clorada, para ser emulsificados en agua. El HLB requerido de la combinación de ingredientes se calcula:

Espíritus minerales	30% X HLB Req. 14 = 4.2
Aceite de semilla de Algodón	50% X HLB Req. 6 = 3.0
Parafina Clorada	20% X HLB Req. 8 = <u>1.6</u>

HLB estimado del sistema emulsificante..... 8.8

se debe de comprobar este valor con pruebas exploratorias en el margen, por ejemplo, 8 - 10, pero se considera por estos calculos que las combinaciones de emulsificantes en este margen dará los mejores resultados. Cuando no esta reportado un HLB de un ingrediente es conveniente determinarlo experimentalmente, esencialmente la metodología consiste en producir una serie de emulsiones ensayo de los ingredientes (a los cuales se les desea conoce su HLB), usando diferentes combinaciones de emulsificantes de valor HLB conocido. El valor HLB del sistema de emulsificantes que trabaja mejor, bajo sus propias condiciones de ensayo, es el HLB requerido para su grupo de ingredientes o ingrediente según sea el caso. Es conveniente hacer la determinación experimental, del valor HLB de ingredientes, porque aceites, ceras y solventes de diferentes fuentes cambian en propiedades y características emulsificantes.

SELECCION DEL MEJOR TIPO QUIMICO

El tipo químico correcto es tan importante como el HLB correcto, por ejemplo, suponiendo que una mezcla de Span 60 y Tween 60 (estearatos) a un HLB de 12 formó una emulsión mejor que otras

mezclas de éstos emulsificantes con distinto HLB, el HLB=12 será el mejor para cualquier tipo químico que se pudiera ensayar. Pero ahora se tiene que determinar si alguna mezcla de otros Span-Tween a un HLB de 12 (V.g., laureatos, palmitatos u oleatos) pueden ser mejores ó más eficientes que los estearatos, o quizá algunas mezclas de otros tipos químicos a parte de la clase popular Span-Tween (en cualquier caso, se tendrá que tener un HLB alrededor de 12). La selección del mejor tipo químico de emulsificantes son todavía un asunto de ensayo y error. El procedimiento consiste, en ensayar diversos tipos químicos de mezcla de emulsificantes (con el HLB requerido). Para la simplificación de estos ensayos en las tablas A y B (ver apéndice) se muestran guías para la investigación de tipos químicos. Examinando la tabla A (teniendo en cuenta la aplicación de la emulsión y el HLB requerido), en la columna de la izquierda, se encuentran docenas de aplicaciones de emulsificantes. En la segunda columna es el número de referencia de cualquier emulsificante simple sugerido para esta aplicación. En la tercera columna es el número de referencia de varias mezclas de emulsificantes sugeridos para ensayar. Incluido en esta tabla se encuentra el margen HLB sugerido para ensayo de mezclas de emulsificantes.

En la tabla B se encuentran las referencias mencionadas en la tabla A, así como la identidad química del emulsificante y un margen HLB de aplicabilidad. Un ejemplo que ilustra el uso de las tablas A y B es el siguiente, digamos que se esta tratando de formular una crema antisudoral Ac/Ag. En la tabla A, bajo "cosméticos", se encontrará que un emulsificante simple para este propósito es el No. 131, y que las mezclas típicas sugeridas son la No. 551 y la clase 600.

En la tabla B, se encuentra que el No. 131 es Arlacel 165, de la clase gliceril mono y di-estearato, una mezcla de mono y diglicéridos con estearato polioxietilénico. Su HLB es alrededor de 11.0, si se desea un HLB requerido de 16 a 17, para la crema, se llega a la conclusión que el No.131 no esta de acuerdo con las necesidades y por tanto es descartado. Se estudia la otra posibilidad de la mezcla típica No. 551 la cual cumple con el HLB requerido.

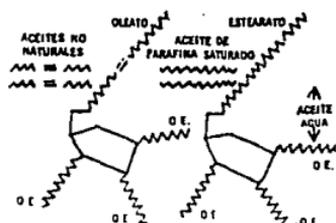


FIGURA 3

A LA IZQUIERDA SE OBSERVA UN EMULSIFICANTE DEL TIPO ESTER OLEATO DE SORBITAN POLIOXIETILENICO MEZCLADO CON SU COLA OLEATO LIPOFILICO NO-SATURADO EN EL ACEITE; UNA CADENA NO SATURADA COMO ESTA ATRAE A LOS ACEITES TENIENDO ENLACES NO SATURADOS. A LA DERECHA SE ENCUENTRA UNA MEZCLA DE EMULSIFICANTES

DEL TIPO ESTEARATO; UNA CADENA SATURADA COMO ESTA ATRAE ACEITES DE CADENA SATURADAS. ASI, AUNQUE AMBOS TIPOS DE ACEITES PUDIERAN REQUERIR UN EMULSIFICANTE TENIENDO UN HLB=12 Y AMBOS EMULSIFICANTES PUDIERAN TENER ESTE HLB, EL EMULSIFICANTE QUE ATRAE AL ACEITE SERA EL MAS EFECTIVO. ref. 37.

AJUSTE FINAL DEL VALOR HLB

Después de la selección del mejor tipo químico es imprescindible realizar el ajuste final de la proporción de mezcla de emulsificantes para alcanzar el HLB requerido, porque durante los ensayos en la determinación del tipo químico correcto se varían los rangos de HLB y por consiguiente la proporción de emulsificantes. El sistema HLB como se ha demostrado ayuda a la selección del mejor sistema emulsificante sin embargo no elimina el ensayo y error pero simplifica enormemente el trabajo de selección.

MEZCLAS DE EMULSIFICANTES PARA ALCANZAR HLB REQUERIDOS

Hagraft⁽²⁰⁾ obtuvo emulsiones estables de aceite mineral en agua con combinaciones de agentes emulsificantes y observó que la estabilidad a duo era probablemente la naturaleza de la viscosidad de ambos en la interfase y la fase continua. Onnan y Potts en su trabajo sobre estabilidad de emulsiones, concluyen que para obtener emulsiones con una estabilidad máxima y disminuir la coalescencia es conveniente el uso de mezclas de emulsificantes. El valor HLB de emulsificantes representa la relación con la función de la emulsión. Con el incremento del HLB el factor de funcionamiento incrementa a un máximo y luego decrece. El HLB en el cual ocurre el máximo es llamado HLB requerido⁽²¹⁾ para el aceite del sistema (Ac/Ag o Ag/Ac). El máximo está relacionado a la emulsión por medio de la estabilidad, facilidad de emulsificación, humedad, dispersión etc., el número HLB determina la aplicabilidad o funcionalidad de estos materiales. En la tabla C (ver apéndice) se presenta una recopilación de los valores numéricos HLB, para la selección de los mejores agentes emulsificantes. La proporción de agentes emulsificantes puede ser calculada^(8,10,30,31,43) por la expresión lineal:

$$HLB_M = XA + (1 - X)B$$

donde HLB_M es el balance hidrófilo lipófilo global de la mezcla, X es la fracción de uno de los emulsificantes, teniendo un HLB de A, y el otro emulsificante tiene un HLB de B. Esta expresión puede ser transformada en gráfico⁽³⁷⁾ (gráfico Atlas para determinar proporción de emulsificantes). El gráfico atlas esta constituido, por una

cuadrícula y dos escalas de valores:

1.- ESCALA DE VALORES HLB DE EMULSIFICANTES

Marcada a lo largo del borde izquierdo y borde derecho del gráfico.

2.- ESCALA DE PORCENTAJE DE EMULSIFICANTES

Marcados en los bordes superior e inferior del gráfico.

GRAFICO ATLAS

PORCENTAJE DE EMULSIFICANTE

Borde superior

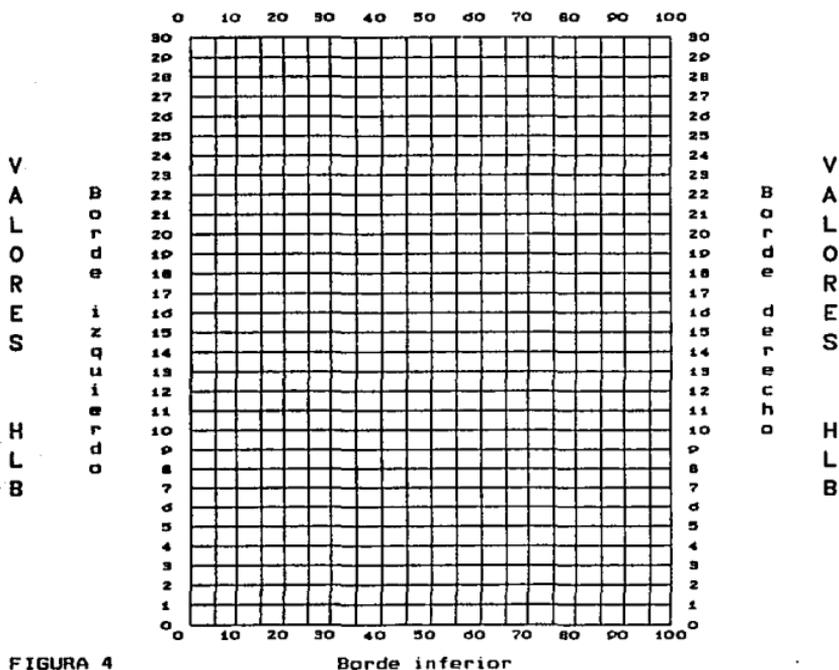


FIGURA 4

Ref. 37.

PORCENTAJE DE EMULSIFICANTE

1.-La escala de valores HLB comprende un rango de 0 a 30, dentro de

este rango, se ordenan los emulsificantes de acuerdo a su valor HLB individual.

2.- Cuando se necesita alcanzar un valor HLB requerido (con una mezcla de emulsificantes) es conveniente utilizar un emulsificante con HLB inferior al HLB requerido, y otro con un HLB por encima del valor del HLB deseado.

3.- En la escala del borde derecho se ordenan los emulsificantes con valores HLB por encima del valor de HLB deseado. En la escala del borde izquierdo se ordenan a los emulsificantes con valores HLB por debajo del HLB deseado.

4.- La escala del borde superior e inferior representan el porcentaje del emulsificante ordenado en el borde derecho del gráfico.

5.- Para alcanzar un HLB requerido y conocer la proporción de emulsificantes, se traza una línea desde el valor numérico HLB del emulsificante del borde izquierdo, al valor HLB del emulsificante del borde derecho; se traza una línea horizontal para el valor HLB deseado en la mezcla, hasta llegar a la intersección con la otra línea.

6.- Trazando una línea perpendicular a través de la intersección de las dos líneas previas se puede leer en el borde superior o inferior el porcentaje del emulsificante (del borde derecho), que se necesita en la mezcla para alcanzar el HLB requerido.

7.- La metodología del gráfico debe ser anticipada por un estudio arduo del tipo químico adecuado de los emulsificantes a utilizar (ver selección del mejor tipo químico).

Ejemplo del método gráfico Atlas:

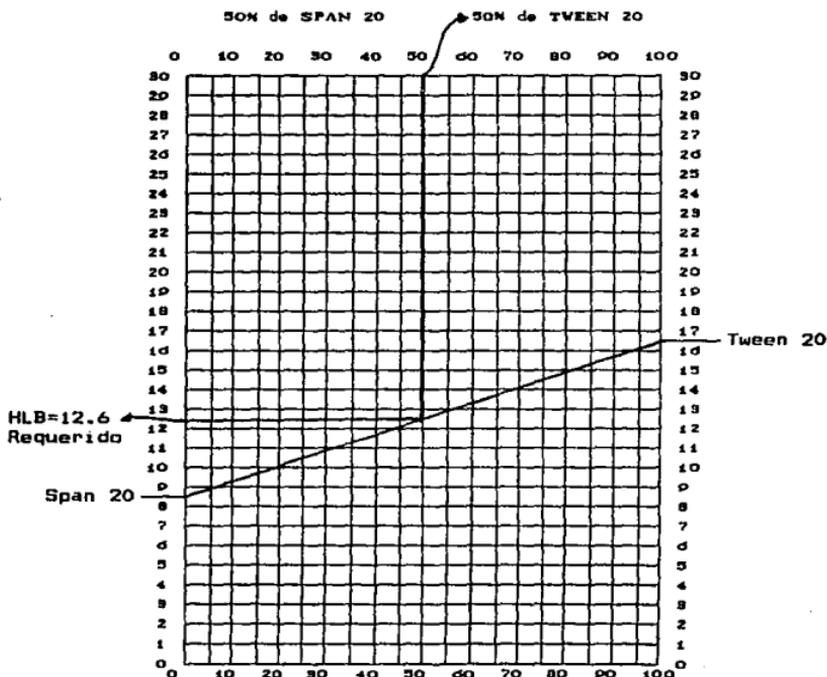
El HLB requerido para emulsificar ciertos ingredientes es

aproximadamente 12.6, y se desea conocer la proporción de emulsificantes (los cuales satisfacen el tipo químico ideal para la formulación del producto) en varias mezclas de diferente composición:

Mezcla 1	Span 20 y Tween 20
Mezcla 2	Span 40 y Tween 40
Mezcla 3	Span 60 y Tween 60

En el gráfico Atlas se marcan los valores HLB de los emulsificantes:

GRAFICO ATLAS



Para la mezcla 1 se traza la línea del valor HLB de Span 20 al valor HLB de Tween 20, se traza una línea horizontal para el valor HLB requerido (12.6) hasta la intersección de las dos líneas. Por último se traza una perpendicular a través de la intersección, se lee el porcentaje de Tween 20 en el borde superior del gráfico.

3.3. METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR HLB

El método experimental del HLB, consiste en determinar el HLB de un emulsificante desconocido (emulsificante A) a partir de un emulsificante con HLB conocido (emulsificante B) como referencia⁽⁵⁾ y otra mezcla (de ingredientes a emulsificar) de HLB requerido conocido.

DETERMINACION HLB

Como paso inicial se determina una aproximación del HLB desconocido del emulsificante por el método de solubilidad en agua, este método brevemente consiste en analizar las características de solubilidad o dispersabilidad en agua del emulsificante desconocido, para así poder asignar un probable valor HLB (ver tabla 3). Esto dará una idea general del carácter del emulsificante (oleosoluble o hidrosoluble).

Se preparan pequeñas cantidades de diez combinaciones de emulsificantes (emulsificante conocido por ejemplo Span 60 y emulsificante con HLB a determinar), tomando en consideración el paso uno.

MEZCLA	MUESTRA EMULSIFICANTE	
No.	Span 60	emulsificante HLBx
1	90%	10%
2	80%	20%
3	70%	30%
4	60%	40%
5	50%	50%
6	40%	60%
7	30%	70%
8	20%	80%
9	10%	90%
10	---	100%

se preparan diez emulsiones de ensayo, usando cada una de las mezclas emulsoras anteriores con la mezcla HLB requerido (conjunto de ingredientes con HLB conocido), se disuelve o se dispersa el emulsificante en la fase oleosa, mezclando los ingredientes si es necesario. (Aunque el simple mezclado de los ingredientes es suficiente en este paso del ensayo, es importante el empleo de métodos de preparación lo más idéntico posible para cada una de las emulsiones, simulando los métodos de la planta).

Concluido los ensayos se procede a escoger la mejor mezcla de emulsificantes (la que formó la mejor emulsión). La comparación de emulsiones para estabilidad, se observa por la separación de ingredientes con el tiempo, con ciclos de calor y descongelamiento, sin embargo es perfectamente posible que el criterio de considerar a una buena emulsión sea su claridad o viscosidad.

Conociendo la mejor mezcla emulsificante el valor HLB desconocido del emulsificante puede ser determinado:

$$HLBx = \frac{HLB \text{ REQUERIDO (VALOR CONOCIDO)} - \text{FRACCION B} \times HLBb}{\text{FRACCION X}}$$

En la práctica, se tiene que ensayar un gran número de

emulsiones, (con otro tipo de emulsificantes HLB conocido) de las cuales un valor HLB promedio para el emulsificante desconocido es finalmente determinado.⁽¹⁴⁾ Cabe mencionar que el método experimental para la determinación del número HLB es tedioso en su metodología además de consumidor de tiempo, pero se justifica en vista de que ninguno de los métodos de cálculo HLB reportados en la literatura son capaces de asignar valores HLB a todos los tipos de emulsificantes.

TABLA 3
HLB POR DISPERSABILIDAD

	HLB
No dispersable en agua	1 - 4
Dispersión pobre	3 - 6
Dispersión lechosa después de agitación vigorosa	6 - 8
Dispersión lechosa estable	8 - 10
Dispersión translucida a clara	10 - 13
Solución clara	13 - +

Ref. 11, 24 25, 37.

3.4 METODOS DE CALCULO HLB DE AGENTES EMULSIFICANTES

Para ahorrar tiempo y trabajo en la determinación del número HLB se han establecido en las últimas décadas del presente siglo diferentes métodos de cálculo HLB, los cuales se fundamentan en la solubilidad y composición teórica de las estructuras de los emulsificantes, y es posible asignar un valor HLB a estos materiales; entre los métodos de cálculo HLB más trascendentes reportados en la literatura se mencionan los siguientes:

- 1.- METODO DE CALCULO HLB POR W.C. GRIFFIN.
- 2.- METODO DE CALCULO HLB POR J.T. DAVIES.
- 3.- METODO DE CALCULO HLB POR DAVIES-RIEDEL.

3.4.1 METODOS DE CALCULO HLB POR GRIFFIN

Entre los métodos de cálculo del número HLB se encuentran los propuestos por Griffin,^(7,43) sus estudios con emulsificantes no iónicos se dirigen a la solubilidad y al cálculo del porcentaje de la estructura hidrófila de la molécula, dividiendo este porcentaje por un factor empírico de cinco unidades. La solubilidad de todo agente se caracteriza por su balance hidrófilo-lipófilo, este índice, basado sobre consideraciones semi-empíricas, permite estimar la hidrófilidad del agente emulsificante, en consideración a las proporciones relativas de la parte hidró- y lipófilas.⁽⁵¹⁾ El método de cálculo HLB de Griffin se representa por:

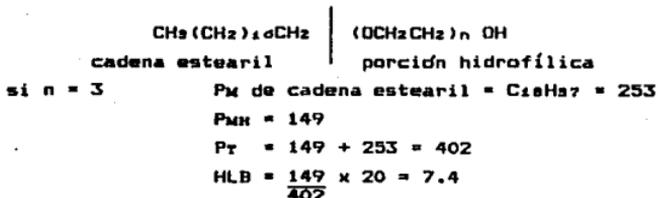
$$1.- \quad HLB = E / 5$$

en donde E es el peso por ciento del contenido hidrófilo de la molécula emulsificante. Desarrollando el término E del método de Griffin se tiene:

$$HLB = \frac{[P_{MH} \times 100\% / P_M]}{5}$$

donde P_{MH} es el peso molecular de la parte hidrófila y P_M es el peso molecular del emulsificante. La principal ventaja del método de Griffin se caracteriza por su facilidad en el cálculo del HLB.

V.g., al emulsificante éter propilén glicol de alcohol estearil:



Los métodos de Griffin presentan limitaciones considerables, la primera de éstas es que valores HLB calculados por Griffin presentan una correlación totalmente diferentes con los HLB experimentales, la segunda limitación es que los métodos de Griffin son aplicables únicamente a emulsificantes no iónicos (con sus excepciones) debido a que las características de solubilidad de materiales no iónicos quedan determinadas principalmente por su polaridad (a diferencia de los iónicos, donde la solubilidad se fundamenta en enlaces ion-dipolo).⁽³⁰⁾

2.- $\text{HLB} = 20(1 - S/A)$

Método también propuesto por Griffin,^(4,14) en donde S es el número de saponificación del emulsor (tipo ester). El valor del número de saponificación es la medición de la cantidad requerida de alcalí para saponificar a un peso definido de grasa y es comúnmente expresado como el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de grasa. En esta ecuación, A es el número ácido de la porción del ácido graso del emulsificante o surfactante. El ácido graso es separado del emulsor por saponificación con un

exceso de alcañil, preparando el ácido como un ácido inorgánico, extraído de la fase acuosa con hexano, y recuperado por evaporación del solvente. El número ácido es determinado en la recuperación del ácido y es el valor de la neutralización o equivalente a ser expresado como el número de miligramos de KOH requeridos para neutralizar un gramo de grasa. V.g. el glicol monoestearato de grado comercial en el cual el número de saponificación fue determinado de 175 y la extracción del ácido tuvo un número ácido igual a 200 el HLB = $20(1-175/200) = 2.5$.⁽²¹⁾

3.4.2 METODO DE CALCULO HLB POR DAVIES

Se establece que en los sistemas agitados (mezclas agitadas) el tipo de emulsión depende solo de la relativa proporción de coalescencia de los sistemas Ac/Ag y Ag/Ac. De lo anterior se establece que:

- 1- El logaritmo de la relativa proporción de coalescencia puede variar directamente con los valores del HLB para diferentes emulsificantes.
- 2- La regla de Bancroft (establece la fase en la cual el agente estabilizante es más soluble, esta será la fase continua) sigue una correlación entre la proporción relativa de coalescencia y la solubilidad preferente de diferentes emulsificadores en una de las fases, bajo ciertas condiciones.⁽²⁾

Si se agita una mezcla de aceite y agua con un agente emulsificante, se formará inicialmente una mezcla del sistema; la proporción relativa de la coalescencia determinará el tipo de emulsión, como se observa poco después de que la agitación se interrumpe. De aquí

las siguientes relaciones demuestran que:

Las emulsiones Ac/Ag son preferencialmente estables si

$$\frac{\text{la proporción 2}}{\text{la proporción 1}} \gg 1$$

Las emulsiones Ag/Ac son preferencialmente estables si

$$\frac{\text{la proporción 2}}{\text{la proporción 1}} \ll 1$$

Por lo anterior Davies J.T.^(20,38) correlacionó el HLB de un agente emulsificante con la proporción de la coalescencia de gotas de agua y aceite (proporción 2 y proporción 1, respectivamente). Una proporcionalidad se encontró entre el valor del HLB menor a 7 y el logaritmo natural de la proporción 2/proporción 1.

$$\text{HLB}-7 = \ln (\text{proporción 2/proporción 1})$$

Davies propuso una posible distribución del número HLB a los componentes de la molécula. Las contribuciones de las unidades estructurales hidrófilas y lipófilas presentes en la molécula emulsificante fueron nombradas número de grupo, estableciendo que el número HLB de los agentes emulsificantes se puede calcular⁽²⁰⁾ directamente por la fórmula química (ec.1) utilizando los números de grupo determinados empíricamente. La tabla 4 presenta estos números de grupo.

HLB-7 = ln proporción 2 - ln proporción 1

NUMERO DE GRUPOS NUMERO DE GRUPOS
HIDROFILOS LIPOFILOS

$$HLB_D = 7 + \Sigma \left(\begin{array}{c} \text{NUMERO DE GRUPOS} \\ \text{HIDROFILOS} \end{array} \right) - \Sigma \left(\begin{array}{c} \text{NUMERO DE GRUPOS} \\ \text{LIPOFILOS} \end{array} \right) \quad (1)$$

En este caso solo los valores absolutos de los números de grupo de la tabla 4 pueden utilizarse. Los números HLB_D incluyen números de grupo suplementarios de Lin y Marszall. En lugar de la ecuación 1, algunos autores prefieren utilizar la ecuación 2, porque los números de grupos de unidades estructurales lipofílicas de la tabla 4 son caracterizados por su signo negativo.⁽²⁸⁾

$$HLB = 7 + \Sigma \left(\begin{array}{c} \text{NUMERO DE GRUPOS} \\ \text{HIDROFILICOS} \end{array} \right) + \Sigma \left(\begin{array}{c} \text{NUMERO DE GRUPOS} \\ \text{LIPOFILICOS} \end{array} \right) \quad (2)$$

El método de Davies permite estimar el valor HLB para emulsificantes idínicos y no idínicos. Los números HLB calculados por éste método, presentan diferencias insignificantes con números HLB experimentales reportados. La principal limitación que presenta el método de Davies es que su campo de aplicación esta limitado al escaso número de grupos HLB reportados en tabla 4 y por consiguiente a las pocas estructuras de emulsificantes que se generan. Otra limitación que presenta el método de Davies, como otros métodos que se fundamentan en la composición teórica es que puede conducir a errores considerables, ya que el nombre químico de un emulsificante es frecuentemente, solo una aproximación de su composición verdadera.

TABLA 4
 NUMERO DE GRUPOS HLB DE DAVIES Y DE
 LIN Y MARSZALL

Grupo	Número HLB
HIDROFILICOS	
-SO ₄ NA	38.7
-COOK	21.1
-COONa	19.1
-N (amina terciaria)	9.4
-COO- (sorbitán)	6.8
-COO- (libre)	2.4
-COOH	2.1
-OH (libre)	1.9
-O---	1.3
-OH (sorbitán)	0.5
LIPOFILICOS	
-CH-	-0.475
-CH ₂ -	-0.475
-CH ₃	-0.475
=CH-	-0.475
-CF ₂ -	-0.87
-CF ₃ -	-0.87
MICELAS	
-(CH ₂ CH ₂ O)-	0.33
(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	-0.15

Ref. 1, 21, 26, 30, 38.

3.4.3 METODO DE CALCULO HLB POR DAVIES Y RIDEAL

Por la agitación de mezclas se cree que la cinética de coalescencia es responsable no solo de la estabilidad si no también del tipo de emulsión formada, el valor empírico del HLB tiene un significado fundamental en términos de energías libres y puede estar relacionado en la distribución del emulsificante entre el aceite y el agua, Davies y Rideal E.K. realizaron un tratamiento cinético sobre la coalescencia proponiendo una ecuación para la asignación de valores HLB de agentes de superficie activa:

$$\text{HLB} = 7 + 0.360 \text{ Log } (C_w/C_o)$$

donde (C_w/C_o) es el coeficiente de distribución del agente de superficie activa entre el agua y el aceite.^(d,20) La ecuación de Davies y Rideal contiene la relación de concentración de equilibrio del emulsificador en la fase acuosa y en la fase no polar (más exactamente la relación de la actividad del emulsificador). Esta relación de concentración (actividad) es constante, demostrando que la molécula del agente emulsificante no cambia durante la transferencia de fase. En soluciones acuosas el principal grupo hidrófilo es elevadamente solvatado y los emulsificantes anfífilos forman oleomicelas hidrofílicas en la fase acuosa. En la fase de aceite, por otra parte, el principal grupo hidrófilo es hidratado solamente en una pequeña extensión, las hidromicelas oleofílicas se forman en la fase aceitosa (micelas inversas). Generalmente la correlación que presentan los números HLB obtenidos por ecuación de Davies y Rideal como se observa en la tabla 5 es buena, sin embargo cuando las mitades hidrofílicas o lipofílicas son cambiadas, por ejemplo de un derivado de sorbitán a una base alquil-fenol se obtiene una correlación totalmente diferente.

TABLA 5

NUMERO HLB DE EMULSIFICANTES SELECTOS

EMULSIFICANTE	HLB		
	Exp.	Calculado ^a	Calculado ^b
Monooleato de sorbitán	4.3	--	4.2
Monoestearato de sorbitán	4.7	--	4.3
Monopalmitato de sorbitán	6.7	--	6.6
Octilfenol (ox. de etileno)	--	3.5	3.9
OctilFenol (OE) _s	--	7.8	3.9
OctilFenol (OE) _d	--	11.2	6.0
OctilFenol (OE) _o	--	13.6	7.5
Dipalmitato de sucrosa	7.4	8.34	6.35
Monoestearato de sucrosa	11.2	11.2	12.5
Monopalmitato de sucrosa	11.7	11.8	11.5
Monomiristato de sucrosa	12.3	12.4	14.4
Monolaurato de sucrosa	13.0	13.0	15.3

Ref. 21. ^aCalculado por Griffin. ^bCalculado por Davies y Sideal

3.3 FACTORES RELACIONADOS CON EL HLB

HLB-SOLUBILIDAD

Las unidades estructurales lipófilas e hidrófilas confieren a los emulsificantes propiedades de solubilidad en disolventes polares y no polares. El extremo polar es soluble en disolventes próticos por interacciones de Van der Waals y formaciones de puentes de hidrógeno, el extremo no polar por su estructura carbonada se disuelve en compuestos orgánicos de cadena larga. El HLB expresa la relación de solubilidad entre los extremos o grupos polares y los extremos no polares.

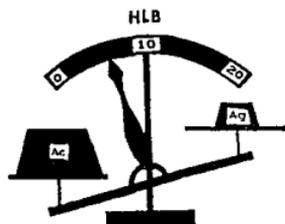
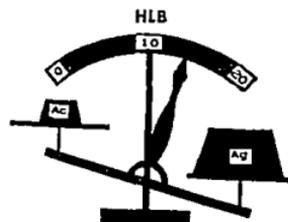


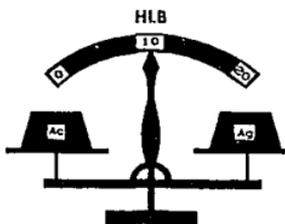
FIGURA 5

SOLUBILIDAD-HLB

CUANDO EN EL EMUSIFICANTE PREDOMINAN LOS GRUPOS AFINES A ACEITES, EL HLB ES BAJO... PARA PRODUCIR EMULSIONES (Ac/Ag).



CUANDO PREDOMINAN LOS GRUPOS AFINES A SUSTANCIAS POLARES, EL EMUSIFICANTE POSEE UN HLB ALTO Y ES EMPLEADO PARA FORMULAR EMULSIONES (Ac/Ag).



CUANDO LOS GRUPOS LIPOFILOS E HIDROFILOS SE ENCUENTRAN RELATIVAMENTE BALANCEADOS, EL HLB ES INTERMEDIO (ALREDEDOR DE 10), Y LA SOLUBILIDAD DEL EMUSIFICANTE ES LA MISMA EN AMBAS FASES.

Ref. 27, 37

HLB-TEMPERATURA

El efecto de la temperatura es bien conocido en surfactantes no iónicos, a elevadas temperaturas el enlace hidrógeno de la molécula del agua decae rápidamente, así como cae la hidratación, y HLB de surfactantes no iónicos. Esto se entiende, debido a que esta clase de materiales son solubles en agua por medio de enlaces de hidrógeno con la cadena polioxietilénica, tales enlaces de hidrógeno son afectados por el incremento de la temperatura, ocasionando con esto la

disminución de la solubilidad. Los materiales no iónicos por tanto exhiben una temperatura de solubilidad inversa relacionada con la aparición de un punto de nube (Punto de turbidez). Puesto que el punto de nubes de un emulsificante esta relacionado estructuralmente al fenómeno; esto esta relacionado al HLB, CMC, etc. Claramente, la temperatura juega un papel importante en la determinación de la actividad de la superficie donde la hidratación es el principio del mecanismo de solubilización. Por lo tanto una emulsión puede invertirse para producir la emulsión de tipo opuesto como un resultado de los cambios de temperatura. Tal proceso es llamado inversión de fase y la temperatura a la cual ocurre para un sistema dado es su temperatura de inversión de fase o PIT.⁽¹⁾ Shinoda y Arai^(24,27) reconocieron la importancia de el efecto de la temperatura sobre las propiedades de los emulsificantes e introdujeron el concepto PIT, utilizando la temperatura de inversión de fase como una aproximación de la evaluación de emulsificantes en sistemas en emulsión. Establecieron el método de temperatura de fase inversa-HLB para seleccionar un emulsificador que pudiera dar la más estable emulsión para un sistema. La temperatura de inversión de fase se considera como una medida del HLB del emulsificante para un sistema dado, puesto que es un valor experimentalmente establecido, y refleja todas las variables, tales como el volumen de la fase, concentración del emulsificador, tipo de aceites utilizados etc. La importancia del PIT-HLB es en la aplicación en las dificultades para determinar el número HLB especialmente para mezclas de emulsificantes de diferentes clases. La elección de un sistema particular de emulsificador para una aplicación dependerá del HLB y el PIT. En aplicaciones más

generales, el sistema HLB se utiliza como guía en formulaciones para un cambio de surfactante más apropiado a las necesidades y el PIT para escoger al emulsificante que proporcione la máxima estabilidad. La temperatura de inversión de fase puede calcularse según la ecuación:⁽³²⁾

$$\text{PIT} = -160 + 15.5 \text{ HLB} + 1.8 \text{ ACN} + \text{D.S}$$

donde D = -0.68, ACN es la cadena larga de alcanos, S es la salinidad del agua. Los datos bien correlacionados obtenidos por la ecuación con el valor HLB pueden mostrar una posible dirección para más estudios, sin embargo, los cálculos y correlaciones del valor HLB publicados (experimentales) están en conflicto con los obtenidos por la ecuación.

IV - METODO DE CALCULO HLB DE MCGOWAN

4.1 ANTECEDENTES

Davies⁽¹⁾ inició el cálculo de valores HLB para agentes emulsificantes por medio de su estructura molecular, el dio un número a cada grupo de estructuras lipofílicas e hidrofílicas de la molécula. Sus hasta ahora conocimientos parciales de números del HLB de grupos permiten calcular el valor HLB para algunos agentes emulsificantes. McGowan⁽²⁾ recientemente demostró que los números de grupos de Davies son accesibles a través del dato del valor atómico. Utilizando datos de V_x de McGowan se abarca una amplia gama de estructuras lipófilas e hidrófilas superiores a los reportados por Davies. El valor HLB de cualquier unidad estructural puede obtenerse por la adición de V_x por cada átomo en la molécula y la substracción de 0.656×10^{-5} para todos los enlaces, ya sean estos sencillos, dobles o triples. De este modo la ecuación 1 es utilizada para el cálculo de valores HLB de grupos hidrófilos y lipófilos.⁽²⁾

$$HLB_M - 7 = -0.337 \cdot 10^5 \cdot V_x + 15 \cdot N \quad (1)$$

donde HLB_M es el balance hidrófilo lipófilo de McGowan, V_x es el volumen molecular, (m^3/mol), N se relaciona con el número de moléculas de solvente participantes en la solvatación de la unidad estructural concernida (en solución acuosa, moléculas de agua). Para que la ecuación de McGowan pueda utilizarse para las unidades estructurales hidrófilas es necesario el número N de hidratación.

Para los grupos estructurales aniónicos un valor uniforme de 9 es utilizado. Para grupos estructurales catiónicos $N = 6$. Los óxidos de alquildimetilamina presentes con $N = 10$. Para betainas y dialquil amidas $N = 4$. El valor $N = 1$ para grupos carbonilos, étflicos, hidróxílicos, ester y uretano. El valor $N = 2$ para amidas y pentosas. Un valor $N = 3$ para unidades de hexosas. Un valor $N = 4$ para aminoácidos. Por último para unidades estructurales lipófilas $N = 0$. La tabla 6 reporta valores del volumen molecular para diferentes átomos.

TABLA 6
VOLUMEN MOLECULAR

ATOMO	$V_x \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$
H	0.871
C	1.635
F	1.047
CL	2.095
BR	2.621
I	3.453
O	1.243
S	2.291
N	1.439
VALOR ENLACE	-0.656

Ref. 2d.

Los valores HLB reportados en las tablas D y E (ver apéndice) fueron determinados, considerando los valores atómicos de cada unidad estructural. V.g. la unidad estructural C_6H_5 :

VALOR ATOMICO

$$6 \times C + 5 \times H = 14.165 \times 10^{-3}$$

$$\text{valor enlace.} = \frac{-7.544 \times 10^{-3} (5H \times \text{ENLACE} + 6C \times \text{ENLACE} + 0.5 \times \text{E.L.})}{6.621 \times 10^{-3}}$$

sustituyendo en la ecuación:

$$\text{HLB}_M - 7 = -0.337 \times 10^{-3} \times 6.621 \times 10^{-3} = -2.23$$

4.1.1 CALCULO DEL NUMERO HLB DE AGENTES EMULSIFICANTES

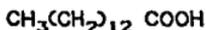
La ecuación de McGowan permite designar valores HLB a unidades estructurales lipófilas e hidrófilas fundamentándose en valores moleculares de tabla 6, considerando las aportaciones de Davies el cual establece una distribución del valor HLB a los componentes individuales del emulsificante (grupos lipófilos e hidrófilos), se modifica la ecuación de McGowan para calcular el valor HLB de cualquier agente emulsificante considerando las contribuciones individuales de valores moleculares:

$$\text{HLB} = 7 + \underbrace{[-0.337 \cdot 10^3 \cdot V_{XGL}]}_{\text{PARTE LIPOFILA}} + \underbrace{[-0.337 \cdot 10^3 \cdot V_{XGH} + 15 \cdot N]}_{\text{PARTE HIDROFILA}} \quad (2)$$

donde V_{XGL} y V_{XGH} son el volumen molecular global de los grupos lipófilos e hidrófilos respectivamente.

CALCULO HLB DE EMULSIFICANTES

1.- El cálculo del valor HLB de cualquier emulsificante debe estar anticipado como primer paso, por el establecimiento de la fórmula química y reconocimiento de los grupos lipófilos e hidrófilos en la molécula. V.g., al ácido mirístico:



GRUPOS LIPOFILOS GRUPOS HIDROFILOS

2.- Por medio de los valores atómicos se calcula el volumen molecular global (V_{xG}) de los grupos lipófilos e hidrófilos:

PARTE LIPOFILICA



VALOR ATOMICO

(VER TABLA 6)

$$13C \times 1.635 \times 10^{-3} = 2.12 \times 10^{-4}$$

$$27H \times 0.871 \times 10^{-3} = 2.35 \times 10^{-4}$$

$$V.E (39.5 \times -0.656 \times 10^{-3}) = -2.59 \times 10^{-4}$$

$$V_{xGL} = 1.88 \times 10^{-4}$$

PARTE HIDROFILICA



VALOR ATOMICO

$$2O = 2.486 \times 10^{-3}$$

$$1H = 0.871 \times 10^{-3}$$

$$1C = 1.635 \times 10^{-3}$$

$$V.E = -2.290 \times 10^{-3}$$

$$V_{xOH} = 2.69 \times 10^{-3}$$

3.- Sustituyendo los volúmenes moleculares globales en la ecuación, y considerando los valores de N en la parte hidrofílica, se calcula el valor HLB del emulsificante:

$$\text{HLB} = 7 + [-0.337 \cdot 10^5 (1.88 \times 10^{-4})] + [-0.337 \cdot 10^5 (2.69 \times 10^{-3}) + 15(2)]$$

$$\text{HLB} = 2.75$$

TABLA 7
HLB DE EMULSIFICANTES NO IONICOS

EMULSIFICANTE ^a	HLB REPORTADO ^b	HLB CALCULADO ^c
Acido oleico	1.0	0.981
Glicerol monoestearato	3.8	2.016
Propilen glicol monolaurato	4.5	3.562
N-Butanol	7.0	6.037
N-propanol	7.4	6.311
Etanol	7.9	6.986
Metanol	8.4	7.461
Polioxietileno monopalmitato	11.6	11.656
Polioxietileno monolaurato	12.8	12.850
Atlas G-2129	16.3	16.375

^{a, b} Ref. 8, 10, 12, 14, 16, 23, 25, 27, 30, 32, 41, 43.

^c Método de MCGOVAN (ecuación 2)

4.1.2 COMENTARIOS DE NUMEROS HLB

En la tabla 7 se reportan HLBs de emulsificantes no iónicos calculados por la ecuación 2, se puede observar que tales valores presentan una diferencia inferior a la unidad con respecto a valores HLB reportados y en algunos casos esta diferencia es mínima. Las diferencias entre HLB calculados y HLB reportados se entiende ampliamente si se comparan las aportaciones individuales de grupos hidrófilos y lipófilos de tabla D y E (ver apéndice) con HLB de grupos de tabla 4, es decir la tabla 4 reporta un número HLB de grupo común de -0.475 para las siguientes unidades estructurales de C_1 : CH_3- , $-CH_2-$, $-CH_2-$, $-CH-$, para átomos de carbono cuaternario no hay valores publicados, mientras que números HLB de grupos para estas

unidades estructurales de C_1 de tabla D y E reportan un valor individual para cada estructura:

CH_3 -	Número HLB de grupo	-0.658
$-CH_2-$		-0.475 (Igual al de tabla 4)
$-CH=$, $-CH-$		-0.295
$-C-$		-0.109

VENTAJAS Y LIMITACIONES

Como consecuencia de los valores atómicos de tabla 6 se pueden generar un total 54 estructuras lipófilas e hidrófilas con HLB individual y por consiguiente se puede abarcar un gran número de estructuras emulsificantes iónicas y no iónicas que cualquier otro método de cálculo HLB.

La principal limitación que presenta el método de McGowan es que únicamente es aplicable a emulsificantes no iónicos (excepto los del tipo sorbitán). Los números HLB calculados para emulsificantes iónicos presentan una correlación totalmente diferente con el HLB reportado, esto se explica fácilmente por la contribución del grupo hidrófilo al número HLB del emulsificante iónico V.g., al emulsificante Oleato de potasio:

Formula $C_{17}H_{33}COOK$

Aniónico

$HLB_{max} = 20.0$

la contribución del grupo hidrófilo $-COO^-$ es 12.66 de tabla E (ver apéndice) por el método de McGowan, obteniéndose un $HLB=11.5$ para el

emulsificante oleato de potasio, mientras que la contribución para el mismo grupo -COOK es 38.7 ver tabla 4 (Método de Davies) obteniéndose un HLB=20.0 para el emulsificante oleato de potasio.

V - CONCLUSIONES.

El sistema HLB es un plan sistemático para la selección de los emulsificantes más apropiados para una aplicación dada, permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes para facilitar la selección del emulsificante, sin embargo la idea para escoger un emulsificante o combinación de emulsificantes para satisfacer a un problema en particular, este no necesariamente da el material de mayor actividad, por lo tanto el sistema HLB es considerado un método empírico ya que disminuye pero no elimina el ensayo y error para la selección del emulsificador en la formulación de un producto tipo emulsión.

Los métodos de cálculo HLB para agentes emulsificantes más importantes son los propuestos por Griffin, Davies, Davies-Rideal, y McGowan. Estos métodos de cálculo HLB son considerados como una alternativa al método experimental, siendo los métodos de cálculo HLB más notables los de Davies y McGowan. Es importante hacer notar que los métodos de cálculo HLB en conjunto, contemplan un amplio marco de emulsificantes iónicos y no iónicos y ofrecen al sistema HLB una extensa variedad de opciones de emulsificantes con un valor HLB, para satisfacer las necesidades de cualquier producto a formular, sin embargo los métodos de cálculo HLB que se fundamentan en la composición teórica pueden conducir a errores considerables, ya que el nombre químico de un emulsificante es frecuentemente, solo una aproximación de su composición verdadera, por lo cual no se puede descartar el método experimental para la determinación del número

HLB.

El método de cálculo HLB de McGowan para agentes emulsificantes es de todos los métodos mencionados el más actual. Este método se caracteriza por considerar valores de volúmenes moleculares y la contribución de grupos lipófilos e hidrófilos para el cálculo de números HLB de agentes emulsificantes. El método de McGowan es aplicable principalmente a emulsificantes de la clase de los no iónicos.

VI - APENDICE

TABLA A

GUIA DE LOS TIPOS QUIMICOS DE EMULSIFICANTES PARA
EVALUACIONES EN APLICACIONES ESPECIFICAS

Aplicación del emulsificante	Tipo de emulsificante	Mezcla y margen HLB
------------------------------	-----------------------	---------------------

ALIMENTOS

Cakes y mezcla para cakes

Blanco, Chocolate, Amarillo	111,114	151(4-8) - 252(4-8)
Espanjoso		252 (5-6)

Confituras

Cubiertas de confitura retardadores separación grasa	203	252 (5-10)
---	-----	------------

Ingredientes para prevenir pegajosidad	113	
---	-----	--

Suavizantes para gelatinas de Almidón	113	
--	-----	--

Cubiertas azucaradas, para freír	303	
----------------------------------	-----	--

Plastificante para goma de mascar	112,113	
-----------------------------------	---------	--

Dispersantes de colorantes

Ac/Ag	301-306	
-------	---------	--

Ag/Ac	102	
-------	-----	--

Frutas y vegetales deshidratados

Proceso de estera de espuma	113	
-----------------------------	-----	--

Patatas, reconstituidas	113	
-------------------------	-----	--

Alimentos para perro	114	
----------------------	-----	--

Manteca emulsificada	111	151,153(4-6)
----------------------	-----	--------------

Emulsiones de aceites y grasas

Salsas	113	
--------	-----	--

Manteca hidrogenada, mantecas etc.		151(6-7)
------------------------------------	--	----------

Margarina	112	
-----------	-----	--

Aceite de Sasafrás de semillas de algodón, etc.		151(5-6)
--	--	----------

TABLA A (Continuación)

apéndice

Aplicación del emulsificante	Tipo de emulsificante	Mezcla y margen HLB
------------------------------	-----------------------	---------------------

Emulsiones de aceites esenciales

Emulsion Ac/Ag		152(10-12)
Agentes dispersantes, Ag/Ac	306	
Helados y postres congelados	101,141,305	
Sequedad adicional	306	
Cubiertas azucaradas	111,303	
Mantequilla de maní	113	
Pudines (basados en almidón, tipo flan)	113	
Cubiertas		252(8-9)
Penetrante para Cocoa en polvo	306	
Base de Absorción, Ag/Ac	205,206	253(4-6)

C O S M E T I C O S

Cremas Ac/Ag

Cremas para uso general	Mezclas de clases 200,300,500,600
Sales de aluminio (antiperspirante)	551(16-17)-600 131 Clase (16-17)
Cold Cremas, Ac/Ag	Mezclas de clases 200,300,500,600 preferiblemente estearatos, y 421 422
Acido esteárico,Ac/Ag	Mezclas de clases 200,300,500 y 600

Loctones,Ac/Ag

Sales de aluminio	131 551(16-17)-600(16-17)
Acete mineral	Mezclas de 200,300,500,600, preferiblemente estearatos, 225.
Acido esteárico	Mezclas de clases, 200,300,500 y 600

Cremas y loctones, Ag/Ac	205,206	253 (4-6)
--------------------------	---------	-----------

Fijadores para el cabello (vea loción acete mineral)

TABLA A (Continuación)

apéndice

Aplicación del emulsificante Tipo de emulsificante Mezcla y margen HLB

Aceites emulsificantes	601,606,609	Clase 600
<i>Solubilización</i>		
Aceites esenciales	301,605	
Aceite Mineral	611,612	657(10-16)
Ceras	611,612	
PRODUCTOS FARMACEUTICOS		
<i>Bases de ungüentos</i>		
Anhidridos, Absorción, Ag/Ac	205,206	
Anhidridos, Lavables	303,304,307,501	353(10-12)
<i>Ungüento, Ac/Ag</i>		
Emoliente o tipo oleoso	501	352,353,354(8-14) 651(10-14)
No grasoso o tipo desvaneciente	131.501	351,353,354(8-12)
<i>Ungüento, Ag/Ac</i>	206	253,257(4-7)
<i>Emulsiones de aceite</i>		
Aceite natural		352,353(10-14)
Aceite vegetal o de pescado		353,354,361,(12-15)
Cremas protectoras		252(8-10)
<i>Solubilización</i>		
Emulsiones ácido estable	Mezclas de 200,300,400,500,600, 700 y 800	
Emulsiones alcali estables, Ac/Ag	mezclas de 660	(generalmente sobre 8)
Emulsiones alcali estables, Ag/Ac	Mezclas de 600	(generalmente bajo 6)
<i>Emulsiones limpiadoras y degreasadoras</i>		
Acido cresílico		251(8-10)
Tipo Kerosene	911	
<i>Colorantes</i>		
Asistentes	612,701	

TABLA A (Continuación)

apéndice

Aplicación del emulsificante Tipo de emulsificante Mezcla y margen HLB

Emulsión vehículo		853(8-12)
Dispersante, Ac/Ag	301,306	
Dispersantes, Ag/Ac	203,205	
<i>Herbicidas, concentrados emulsificables</i>		
Insecticidas, Concentrados emulsifi-	Mezclas de 901,902,903,904	
cables		(100-14)

PRODUCTOS INDUSTRIALES

Aceite mineral

Ac/Ag Emulsiones fluidas		255,352,852 (10-12)
Ac/Ag Emulsión tipo mayonesa		352(8-12)
Ag/Ac	205	254(3-6)

Pintura

Suspensión de pigmentos	512,801	362(12-15)
Polimerización		854(12-16)
Emulsión plastificante		354(12-14)

Emulsiones pulidoras

Base de ceras	306,612	
Solubilización - agua en solventes	912	

Emulsiones de productos químicos textiles

Aceite mineral	mezclas de 200,300,800	
Desplazamiento de agua	307	
Poliétileno	633	6656(10-12)

Ref. 27.

TABLA B
CLASIFICACION QUIMICA TIPICA DE EMULSIFICANTES PARA REFERENCIA
EN TABLA A

Ref. Número	Identidad del emulsificante	H L B												
		0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30
<i>Clase 100- Mono y diglicéridos</i>														
101	Atmos 150, palmitato-estearato													
102	Atmos 300, oleatos													
111	Atmul 80, Oleato-palmitato													
112	* Atmul 84, estearato													
113	* Atmul 124, estearato													
114	* Atmul 500, estearato-oleato													
121	Atmul 200, lacto-palmitato													
131	** Arlacel 145, estearato													
141	*** Tween-Mos 100 estearato-oleato													
<i>Mezcla de:</i>														
151	Atmul 80/Span 60/Tween 60													5
152	Atmos 300/Tween 80													5
153	Atmul84/Atmul200/Span60/Tween60													5
<i>Clase 200-Esteres de ácidos graso de Sorbitán</i>														
201	**** Arlacel 20 o Span 20, laureatos													
202	Arlacel 40 o Span 40 palmitato													
203	Arlacel 60 o Span 60 estearato													
204	Arlacel 65 o Span 65,estearato													
205	Arlacel 80 o Span 80, oleatos													
206	Arlacel 83, oleato (sesquil)													
207	Arlacel 85 o Span 85, oleato													
<i>Mezcla de:</i>														
251	Span 20/Tween 20													
252	Span 60/Tween 60													
253	Span 80/Tween 80													
254	Span 85/Tween 85													

TABLA B (Continuación)

apéndice

Ref. Número	Identidad del emulsificante	H L B												
		0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30
654	Brij 72/Brij 76													
655	Brij 72/Brij78													
<i>Clase 700- Aductos polioxietilénicos</i>														
701	G - 1288 glicerido graso													
702	G - 1292 Glicerido graso													
703	G-2126 estearato oxipropilénico													
<i>Clase 800- Emulsificantes iónicos</i>														
801	G - 3300 alkil aril sulfonato													
822	G-271 N-soya-n-etil morfolinium etosulfato													
<i>Mezcla de :</i>														
851	G - 3300/Renex 20													
852	G - 3300/G - 1080													
853	G - 3300/G - 1292													
854	G - 3300/Brij 98													
871	G - 263/Span 80													
<i>Clase 900- Emulsificantes para especialidades</i>														
901	Atlox 3335, mezcla no iónica -anionica													
902	Atlox 3403, mezcla no iónica -anionica													
903	Atlox 3404, mezcla no iónica -anionica													
904	Atlox 3409, mezcla no iónica -anionica													

Ref. 27

* Disponible de materia prima de origen vegetal. ** Mezclas de mono y digliceridos y estearato. *** Mezclas de mono y digliceridos y polisorbitato 80. **** Los emulsificantes arlacel son productos tipo span

especialmente blanqueados.

§ La porción más oscura de las barras de largo margen HLB indican la porción más propicia para ser usado para estas mezclas.

NOTAS. sobre las clase química 100 y 200 son productos lipófilos. Las clases 300, 400, 500 y 700 son generalmente hidrófilos. las clases 100 a 500, y 700 poseen enlaces esteres y por consiguiente no son estables en álcalis. La clase 600 cubre un amplio margen HLB y es estable en álcalis. La clase 800 incluye emulsificantes catiónicos y aniónicos. La clase 900, son en general, mezclas de emulsificantes preparados para aplicaciones industriales particulares.

TABLA C
NUMEROS HLB

Nombre Comercial	Fr. ^a	Nombre Químico	Tipo ^b	HLB ^c
-----	---	Acido oleico	A	1.0
-----	6	Diesterato dietilen glicol	N	1.5
Span 85	1	Trioleato de sorbitán	N	1.8
Atlas G-1706	1	Sorbitol polioxietilénico	N	2.0
Span 65	1	Tristearato de sorbitán	N	2.1
Emcol ED-50	2	Etilen glicol, <i>ester de ácido graso</i>	N	2.7
-----	6	Diesterato dietilén glicol	N	2.8
-----	6	Monoesterato etilén glicol	N	2.9
Atlas G-1704	1	Sorbitol de polioxietileno	N	3.0
'Pure'	6	Monoesterato propilén glicol	N	3.4
-----		Alcohol cetilico	N	3.5
Arlacel 83	1	Sesquioleato de sorbitán	N	3.7
Tegin 515	5	Monoesterato de glicerol	N	3.8
Atlas G01727	1	Sorbitol de polioxietileno (derivado de cera de abeja)	N	4.0
Span 80	1	Monooleato de sorbitán	N	4.3
Atlas G-917	1	Monolaurato propilén glicol	N	4.5
Atlas G-3851	1	Monolaurato propilén glicol	N	4.5
Span 60	1	Monoesterato de sorbitán	N	4.7
-----	6	Diesterato PEG 200	N	5.0
Emcol DP-50	2	Glicol dietileno, <i>ester de ácido graso</i>	N	5.1
-----	---	Alcol mirístico	N	5.5
-----	6	Dilaurato PEG 200	N	5.9
Atlas G-1725	1	Sorbitol de polioxietileno	N	6.0
Glaurin	4	Monolaurato dietilén glicol (jabón libre)	N	6.5
Span 40	1	Monopalmitato de sorbitán	N	6.7
-----	8	Diesterato de sucrosa	N	7.0
-----	8	Dioleato de sucrosa	N	7.1

TABLA C (Continuación)

apéndice

Nombre Comercial	Fr. ^a	Nombre Químico	Tipo ^b	HLB ^c
Polychol 5	9	Lanolina de polioxietileno (5) alcohol-éter	N	7.3
-----	8	Dipalmitato de sucrosa	N	7.4
Atlas G-2242	1	Dioleato de polioxietileno	N	7.5
Atlas G-2140	1	Monooleato tetraetileno glicol	N	7.7
-----	6	Monoestearato PEG 200	N	7.9
Atlas G-3608	1	Estearato de polioxipropileno	N	8.0
Span 20	1	Monolaurato de sorbitán	N	8.6
Emulphor VN-430	3	Acido graso de polioxietileno	N	9.0
Atlas G-2125	1	Monolaurato tetraetilén glicol	N	9.4
Brij 30	1	Eter polioxietilén lauril	N	9.5
Tween 61	1	Monoestearato polioxietileno de sorbitán	N	9.6
Atlas G-3803	1	Eter polioxietilén cetil	N	10.3
Tween 65	1	Tristearato polioxietilén de sorbitán	N	10.5
-----	6	Distearato PEG 600	N	10.6
Polychol	10	Lanolina polioxietilén (10) de sorbitán	N	10.7
Atlas G-3705	1	Eter polioxietilén lauril	N	10.8
Tween 85	1	Trioleato polioxietilén sorbitán	N	11.0
Myrj 45	1	Monoestearato de polioxietileno	N	11.1
-----	8	Monoestearato de sucrosa	N	11.2
PEG 400 monooleato	7	Monooleato de polioxietileno	N	11.4
PEG 400 estearato	6,7	Monoestearato de polioxietileno	N	11.6
Atlas G-3300	1	Aril alqilo sulfonato	A	11.7
-----	--	Oleato de trietanolamina	A	12.0
-----	6	Dilaurato Peg 600	N	12.2
-----	6	Diestearato PEG 1000	N	12.3
Igepal CA-630	3	Fenol alquil polioxietileno	N	12.8
Atlas G-1431	1	Sorbitol de polioxietileno	N	13.0
Alas G-2133	1	Lauril éter de polioxietileno	N	13.1

TABLA C (Continuación)

apéndice

Nombre Comercial	Fr. ^a	Nombre Químico	Tipo ^b	HLB ^c
Tween 21	1	Monolaurato polioxietileno de sorbitán	N	13.3
-----	6	Dilaurato PEG 1000	N	14.5
Tween 60	1	Monoleato sorbitán de polioxietileno	N	14.9
Tween 80	1	Monoleato polioxietileno de sorbitán	N	15.0
Atlas G-3915	1	Eter oleil polioxietileno	N	15.3
Tween 40	1	Monopalmitato polioxietilén de sorbitán	N	15.6
Myrj 51	1	Monoestearato de polioxietileno	N	16.0
-----	6	Monolaurato PEG 1000	N	16.5
Tween 20	1	Monolaurato polioxietileno de sorbitán	N	16.7
-----	---	Amino estearil polietoxilatado	C	16.7
Myrj 52	1	Monoestearato de polioxietileno	N	16.9
Myrj 53	1	Monoestearato de polioxietileno	N	17.9
-----	6	Monoleato PEG 4000	N	18.3
-----	6	Monoestearato PEG 6000	N	18.6
-----	6	Monoleato PEG 6000	N	19.0
-----	---	Dleato de potasio	A	20.0

Ref. 12, 16, 21, 22, 24, 25, 29.

^aClave del fabricante: 1, ICI America, Atlas Chemicals Division; 2, Witco Corp.; 3, General Anilide and Film Corp.; 4, Glicol Chemicals Inc.; 5 Goldschmidt Chemical Division, Wilson Pharmaceutical and Chemical Corp.; 6, Armak Chemicals Division, Akzona, Inc.; 7, W.C. Hardesty Company Inc.; 8, Colonial Sugar Corp.; 9, Croda Inc.; 10, Amerchol Division.

^bClave: A, aniónico; C, catiónico; N, no iónico. ^cLos valores HLB son correctos con +/-1 de error.

TABLA D
 HLB_M DE GRUPOS LIPOFILICOS Y CONTRIBUCIONES DE
 ENTALPIA LIBRE

Unidad Estructural	No. HLB _M	Entalpia Libre	
C ₃	-CH ₃ -	-0.658	-1.515
	-CH ₂ -	-0.475	-1.094
	-CH=	-0.402	-0.976
	-CH-	-0.295	-0.672
	-CF ₂ -	-0.593	-1.366
	-CF=	-0.462	-1.064
	-CF-	-0.351	-0.808
	-CCl ₂ -	-1.339	-3.084
	-CCl=	-0.815	-1.877
	-CCl-	-0.704	-1.621
	-CBr ₂ -	-1.654	-3.809
	-CBr=	-0.992	-2.285
	-CBr-	-0.882	-2.031
-Cl ₂ -	-2.215	-5.101	
-Cl=	-1.273	-2.932	
-Cl-	-1.162	-2.676	
C ₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-2.083	-4.797
	(CH ₂) ₃ CHCH ₂ -	-2.083	-4.797
	(CH ₂) ₃ C-	-2.083	-4.797
C ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	-5.883	-13.55
C ₀	CoH ₆ -	-2.231	-5.138

Ref. 28.

La tabla D reporta algunos ejemplos de números HLB_M de grupos calculados para aprox. 30 unidades estructurales lipofílicas considerando a N = 0.

TABLA E

HLB_M DE GRUPOS HIDROFILICOS Y CONTRIBUCIONES DE
ENTALPIA LIBRE

apéndice

Unidad Estructural	No. HLB _M	N	Entalpia Libre
-OSO ₃ -	+ 12.05	9	+ 27.75
-SO ₃ -	+ 12.25	9	+ 28.21
-SO ₂ -	+ 12.44	9	+ 28.65
-COO-	+ 12.66	9	+ 29.16
-N(CH ₃) ₂ O-	+ 13.33	10	+ 30.7
-COO-(éster)	+ 2.28	2	+ 5.251
-COOCH ₃	+ 1.62	2	+ 3.731
-COOC ₂ H ₅	+ 1.13	2	+ 2.625
-COOH	+ 2.09	2	+ 4.813
-OH (libre)	+ 1.12	1	+ 2.579
-O- (éter)	+ 1.30	1	+ 2.994
-OCH ₃ (éter)	+ 0.644	1	+ 1.483
-OC ₂ H ₅ (éter)	+ 0.170	1	+ 0.392
-(CH ₂ CH ₂ O)-	+ 0.353	1	+ 0.813
-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	- 0.122	1	- 0.281
-(CH ₂ CHO)-CH ₃	- 0.122	1	- 0.281
=C=O	+ 0.972	1	+ 2.239
-CONH ₂	+ 1.953	2	+ 4.498
-CONH-	+ 2.136	2	+ 4.919
-CON=	+ 2.319	2	+ 5.341
CON(CH ₃) ₂	+ 1.003	2	+ 2.310
CON(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	+ 2.658	4	+ 6.121
-CHCOO	+ 4.280	4	+ 9.857
 NH ₃ ⁺			
-N(CH ₃) ₂ ⁺ -CH ₂ COO ⁻	+ 3.110	4	+ 7.162
=N ⁺ =	+ 9.40	6	+ 21.65
=N ⁻ (amina ter.)	+ 9.18	6	+ 21.14
=N ⁺ -H	+ 9.11	6	+ 20.98
=N-H	+ 8.89	6	+ 20.47
-N ⁺ =Hz	+ 8.81	6	+ 20.29
-NH ₂ ⁺	+ 8.59	6	+ 19.78
-NH ₃ ⁺	+ 8.52	6	+ 19.62
-N(CH ₃) ₂	+ 7.53	6	+ 17.34
-N ⁺ (CH ₃) ₃	+ 6.98	6	+ 16.07

ref. 20

La tabla E lista los números HLB_M de grupo para 35 unidades estructurales aniónicas, no iónicas y catiónicas, las cuales (con excepción del grupo propoxi muestra -0.12), exhiben signos positivos típicamente para unidades estructurales hidrofílicas.

VII BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA

- 1.- ADAMSON W. Artur. *Physical chemistry of surface*. 3ra., edición. A Wiley - Interscience Publication, John Wiley and Sons. USA. 1976, p. 505-510.
- 2.- ALBONICO P., Blute I. *Acidic microemulsions of dodecane/p- dodecylbenzenesulfonic acidic/water/mineral acid*. part. I HLB *Colloids and Surface*. 48(1-3). 1990, 13-20.
- 3.- BADI Dergal Salvador. *Química de los alimentos*. Ed. Alhambra. México. D.F. 1991, p. 326-331.
- 4.- BOYER W. Harry. *A textbook of colloids chemistry*. 2da., edición. Ed. John Wiley and Sons Inc. New York USA. 1976, p. 336-349.
- 5.- CHARALAMBOUS G. *FOOD EMULSIONS: Chemistry, technology funcional properties and applications*. Ed. Elsevier. New York USA. 1989, p. 1-7, 513-521.
- 6.- DAVIES J.T., Rideal E. K. *Interfacial phenomena*. 2da., edición. Academic Press, Inc. USA. 1963, p. 371-383.
- 7.- DESROSIER W. N. *Elementos de tecnología de alimentos*. 7 edición. Ed. Compañía Editorial Continental S.A. México D.F. 1990, p. 529-535.
- 8.- DICKINSON Eric. *Advances in food emulsions and foams*. Elsevier, Applied Science. USA. 1988, p. 64-67.
- 9.- EVERET D. M. *Basic principles colloid science*. Ed. Royal Society of Chemistry. London. 1988, p. 154-184.
- 10.- FALBE J. A. *Surfactants in consumer products theory, technology and applications*. Ed. Spriger-Verlag. New York 1989, p. 149-151.

- 11.- FENNEMA R. Owen. *Introducción a la ciencia de los alimentos.*
Ed. Reverte S.A. España. 1985, p. 647-649, 652-655.
- 12.- FLIK Ernest W. *Emulsifying agents an industrial guide.*
Ed. NOYES Publications. New Jersey USA. 1990, 324 p.
- 13.- FRIBERG E. Stig. *Food emulsions.* Marcel Dekker, Inc. , New York
USA. 1976, p. 115-120.
- 14.- FURIA E. Thomas. *Handbook of food additives.* 2da. edición.
Ed. CRC Press, Inc. USA. 1975, p. 397-413.
- 15.- HUI H. Y. *Encyclopedia of food science and technology.*
Ed. Jhon Wiley and sons inc. USA. 1992 Vol II. p. 684-686.
- 16.- IRVING N., Lewis Richard J. *Dangerous properties of industrial
materials.* 17 edición Ed. Van Nostrand Reinhold. New York
USA. 1989. vol III.
- 17.- JINGENSON J., Straumanis M. E. *compendio de química coloidal.*
2da. edición Ed. Compañía Editorial Continental S.A. México
D.F. 1962, p. 79-83, 523-535.
- 18.- KARSA D. *Industrial applications of surfactants.* Ed. Whitstable
Litho Printers LTD, Whitstable, Kent. Grac Britain. 1988,
p. 2-23, 59-73, 252-267.
- 19.- KHAN Ali, Lindstrom Birger. *Change of the microemulsion struc-
ture with the HLB of the surfactant* *The Journal of Physical
Chemistry.* 90(22). 1986, 5799-5801.
- 20.- LISSANT Kenneth J. *Emulsions and emulsion technology.*
Ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1974, parte I. 440 p.
- 21.- LISSANT Kenneth J. *Emulsions and emulsion technology.*
Ed. Marcel Dekker, Inc. USA. 1974, parte II 970 p.

- 22.- MACRAE R., Robinson, R. K. Encyclopedia of food science, food technology and nutrition. Ed. Academic press. Inc. San diego C.A. USA. 1993. Vol III. P. 1577-1589.
- 23.- MAEKAWA Masaki. Ionic surfactants soluble in hard water and in hydrocarbons; behavior of organized surfactant solutions as a function of HLB. *The Journal of Physical Chemistry.* 90(7). 1986, 1228-1230.
- 24.- MARK F Herman, Othmer F. Donald. Encyclopedia of chemical technology. 3ra., edición. Ed. John Wiley and Sons. USA. Vol.8 (Diuretics to Emulsions) p. 900-930.
- 25.- MARTENS R. C. Emulsions and water-soluble paints and coatings. 2da., edición. Ed. Reinhold publishing. Cleveland 1964 p. 43-57.
- 26.- MCGOWAN C. John a new approach for the calculation of HLB values of surfactants *Tenside Surfactant Detergent.* 27(4). 1990, 229-231.
- 27.- MITTLA K. L. Micellization, solubilization, and microemulsions. Ed. Plenum Press. USA. 1977, Vol. II. p. 901-911.
- 28.- MORRISON R. T., Boyd Neilson R. Química orgánica. 2da. edición. Ed. Sistemas técnicos de edición. México D.F. 1986, p. 31-36.
- 29.- MULTON J. L. Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias. Ed. Acribia, S.A., Zaragoza España. 1988, p. 565-568, 335, 344-350.
- 30.- MYRES Drew. Surfaces, Interfaces, and colloids principles and application.. Ed. VCH Publishers, Inc. New York USA. 1991. p. 235-244.
- 31.- PARROT L. E. Pharmaceutical technology fundamental pharmaceuticals. Ed. Burgess Publishing Company. Minneapolis USA. 1970, p. 310-313, 334-340.

- 32.- PIERRE Bothorel MICROEMULSION: Structure in chemical dynamics. 2da. edición. Library of Congress. USA. 1988, p. 96-107.
- 33.- PRIGOGINE, L., Bellemans A. Surface tension and adsorption. Ed Jhon Wiley and sons Inc. New York 1968. p 1-5.
- 34.- SAGITANI Hiromichi. COMMENTS: conceptual diagram on solution properties in dialkil tipe surfactants principles of changing HLB of ionic surfactants *The Journal of Physical Chemistry*. 87(11). 1983, 2018-2020.
- 35.- SHAW J. Duncan. Introducción a la química de superficies y sistemas dispersos. 2da. edición. Ed. Alhambra S.A. Madrid España. 1977, p. 240-249.
- 36.- SHINODA Kozo, Shibata Yutaka. Principles for the attainment of minimum oil-water interfacial tension by surfactants: the characteristics of surfactant phase. *Colloids and Surface*. 19(2-3). 1986, 185-190
- 37.- SISTEMA HLB (Significado del HLB ventajas y limitaciones). 1986. International Company Industry.p. 3-19.
- 38.- SOWADA R., McGowan J. C. Calculation of hydrophile - lipophile balance (HLB) group numbers for some structural units of emulsifying agent. *Tenside Surfactant Detergent*. 29(2). 1992, 109-113.
- 39.- STECHER G. Paul. The merk index. 8 edición. Ed. Merkek and Co. Inc. USA. 1968 p. 1713.
- 40.- TORAL, Maria Teresa. Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. Ed. Urmo Bilbao. 1973, p. 17-19, 62-67.
- 41.- ULRICH Gerhardt. Aditivos e ingredientes. Ed. Acribia. Zaragoza España. 1984, p. 52-71.

42.- WASAN Darsh T., Ginn Martin E. Surfactants in chemical/process engineering. Marcel Dekker Inc. USA. 1988, Vol. 28. p. 324-327, 404-407.

43.- WILKINSON J. B., More R. J. Harry's cosmeticology. 7 edición. Ed. Chemical Publishing. New York. 1982, p. 633-639 y 734-747.