

26
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTRUCTURA, TERMODINAMICA Y HLB
EN LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES

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
LUZ MARIA LAZO JIMENEZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

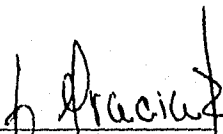
INTEGRANTES DEL JURADO

PRESIDENTE: JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIO: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA
1er.SUPLENTE: AMANDA GÁLVEZ MARISCAL
2do.SUPLENTE: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

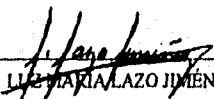
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE TERMOFISICA
DEPARTAMENTO DE FISICA Y QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO. EDIFICIO B.
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.
CD. UNIVERSITARIA, MEXICO D.F.

ASESOR DEL TEMA:


Dr. JESUS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE:


LIC. MARIA LAZO JIMÉNEZ

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a los vivos de ayer Justo Sierra y José Vasconcelos

"...., quienes principalmente lograron inbuir en el espíritu del pueblo capaz de mirar lo porvenir, el anhelo profundo y el propósito tenaz de transformar todas sus actividades: la mental, como se transforma la luz; la sentimental, como se transforma el calor, y la física como se transforma el movimiento en una energía sola, en una especie de electricidad moral que es propiamente la que integra al hombre, la que lo constituye en un valor, la que lo hace entrar como molécula consciente en las distintas evoluciones que determinan el sentido de la evolución humana en el torrente del *perenne* devenir....."

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por dirigir la presente investigación y por enseñarme a crecer, no sólo en lo académico sino como persona. A la Facultad de Química y al laboratorio de Termofísica donde se desarrolló el tema de tesis. A los miembros del departamentode Física y Química Teórica, con quienes tuve el placer de colaborar en un intervalo finito de tiempo. A María Eugenia Costas Basin y Luis Alberto Vicente Hinestroza, por la confianza y apoyo.

Al grupo ICI México S.A. de C.V., con especial mención al Ing. Manuel Díaz Aguirre, por el soporte financiero aportado para la presente investigación. Al grupo de Especialidades Químicas con quienes tuve el placer de colaborar. A los caballeros de la mesa redonda, especialmente al Ing. Oscar Rubí Bretón por la amistad, por la confianza, por la compañía y el apoyo incondicional. A la M. en C. Norma Izunsa por la compañía brindada.

DEDICATORIA

A mi padre y a mi madre

Arturo Lazo Villanueva y Rosa Jiménez Galicia

Porque con su esfuerzo y su infinito cariño me ayudan día a día, a ser y crecer, a ampliar mis horizontes, porque su comprensión y generosidad han forjado las alas de este espíritu de libertad.

A mis hermanos, porque son incomparables, insustituibles e indispensables y porque son los mejores amigos que la naturaleza me regalo. Con todo mi cariño a mi hermano Eduardo.

A mis amigas y amigos, presentes y ausentes, quienes comparten algo de mi historia. María Eugenia Hernández, Nelly Belmont, Blanca Graciela Flores, Arely Santos, J.Jorge Olvera, J.J.R. Hidalgo, Pepe Torrerro, Gerardo Sordo.

Y a los amigos especiales que he encontrado en este camino, por los sentimientos, los pensamientos y el tiempo compartido; Ricardo Vera G., Eduardo Marambio Dennett, Carlos Amador B., Rafael Fernández F., Federico del Rio, Sigfrigo Escalante T., Gustavo Tavizón, Luis Miguel Trejo C., Silvia Pérez-Casas, J.Jesús Hernández, Estrella Ramos, Rodolfo Gómez B., Ada Cruz, Eduardo Jardón, Ernesto Nava, Marú Vázquez, Angelica Zacarias, Margarita Portilla, Irma Aragón, Claudia Rosas, Marcos Ordaz, Raúl Garza.

DEDICATORIA

A la Vida

..... , yo te bendigo, Vida,
por que nunca me diste ni esperanza fallida,
ni trabajos injustos, ni pena inmerecida;

Por que veo al final de mi rudo camino
que he sido el arquitecto de mi propio destino;
que si extraje las mieles o las hieles de las cosas,
fue por que en ellas puse hiel o mieles sabrosas:
cuando planté rosales, coseché siempre rosas.

...Cierto, a mis lozanías va ha seguir el invierno,
!más tú no me dijiste que mayo fuese eterno!

Hallé sin duda largas las noches de mis penas;
más no me prometiste tú sólo noches buenas,
y en cambio tuve algunas santamente serenas...

Amé, fui amado, el sol acarició mi faz.
!Vida, nada me debes! !Vida, estamos en paz!

Amado Nervo
(1870-1919)

INTRODUCCIÓN

Durante aproximadamente los últimos 40 años ha existido un creciente interés en la aplicación fisicoquímica de los sistemas emulsificados, en áreas como: la industria farmacéutica, la industria alimentaria, la industria del cuidado personal, la industria textil y la industria de los plásticos, este interés continúa creciendo en orden al entendimiento de los factores que controlan la estabilidad y el rompimiento de estos sistemas.

El estudio sistemático de la estabilidad en emulsiones aceite en agua (o/w) se realizó con base en parámetros termodinámicos como: tensión superficial, tensión interfacial, solubilidad de los constituyentes, estructura química intrínseca de los aceites y tensoactivos involucrados, así como la relación con los parámetros físicos de tamaño de partícula, reología de la emulsión.

El objetivo general de la presente investigación es fundamentar en términos dinámicos, termodinámicos y estructurales, los factores que influyen en mayor medida en la estabilidad y formación de las emulsiones aceite en agua (o/w).

Como objetivo específico *identificar el efecto* que sobre la estabilidad de estos sistemas causa la adición de un tensoactivo no-iónico, de HLB bajo, denominado en este trabajo *componente P*, del cual, por razones propias de la empresa ICI México, no es posible especificar la estructura química absoluta, sin embargo en el presente trabajo se presenta la caracterización fisicoquímica de este tensoactivo.

En el capítulo uno se abordan los principios termodinámicos básicos involucrados en la formación de emulsiones. Donde se define la tensión interfacial como la energía libre de superficie en la frontera de las fases, y se postula como uno de los parámetros fisicoquímicos de mayor importancia en la estabilidad de los sistemas emulsificados.

INTRODUCCIÓN

En el segundo capítulo se enfatiza la dicotomía de todos los procesos, esto es hablar de estabilidad en los sistemas emulsificados implica conocer cuales procesos conllevan a la inestabilidad, por lo que, los procesos más importantes de rompimiento en sistemas emulsificados son descritos brevemente; cremado (o sedimentación), floculación, contracción de Ostwald, coalescencia e inversión de fase.

De los tres mecanismos más importantes involucrados en la estabilización de las emulsiones, de acuerdo a la naturaleza química del tensoactivo que se empleo en el proceso de emulsificación, el mecanismo que opera en la estabilización, es el de estabilización estérica o bien, repulsión estérica, la cual se estima en términos de estructura química de los componentes involucrados en la fase dispersa. Donde las fuerzas de estabilización que se crean entre la frontera de la fases, se analizan en términos del papel que desempeña los tensoactivos no-iónicos y el *componente P*.

Se considera el valor de HLB (Balance Hidrófilo-Lipófilo), en la selección de los tensoactivos no-iónicos, como uno de los parámetros importantes, que emulsificara o solubilizara adecuadamente. Sin embargo sabemos que es una herramienta pobre del laboratorio que no provee información relativa al efecto de la temperatura, a gradientes de densidad o a la eficiencia del emulsificante, o del tipo químico de emulsificantes que produciría las emulsiones más estables. Por lo que se considera el valor de HLBR, (balance hidrófilo-lipófilo requerido) de los aceites, como un dato confiable, que ha sido obtenido a través de trabajo experimental. La familia química o tipo químico, apropiado de tensoactivo se obtiene sobre la base del estudio de estructura molecular y del medio con el que interactúa.

En el capítulo tres se describen las operaciones experimentales adoptadas para las determinaciones de tensión superficial, tensión interfacial, medidas de solubilidad, preparación de emulsiones aceite en agua (o/w), y la determinación de tamaño de partícula.

INTRODUCCIÓN

El capítulo cuatro contiene la información y el análisis efectuados sobre los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo. La evaluación de la emulsificación se realizó considerando la máxima cantidad de fase dispersa que puede ser emulsificada bajo condiciones específicas (emulsiones diluidas, concentración y proporción óptima de la mezcla de tensoactivos, tipo químico, temperatura.). En la estabilidad de las emulsiones se enfatiza el papel de la mezcla de tensoactivos, así mismo el efecto del componente adicional (*Componente P*); el cual se propone que juega el papel de *ligante lipofílico*, al desempeñar un efecto importante en la estabilidad, bajo condiciones específicas, se encuentra que incrementa la vida media de la emulsión.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I. DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

1.1 Potenciales termodinámicos.	1
1.2 Definición de tensión superficial.	6
1.3 Ecuación de absorción de Gibbs.	8
1.4 Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial	11
1.5 Efecto de la temperatura en soluciones binarias	12
1.6 Ecuación de Young-Laplace y Curvatura.	14
1.7 Ecuación de Kelvin para una superficie curva.	17

CAPITULO II. FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB EN LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS.

2.1 Definición y clasificación del tipo de emulsión.	20
2.2 Formación termodinámica de una emulsión.	21
2.3 Clasificación de los procesos de rompimiento	23
2.4 Estabilización de los sistemas emulsificados.	
2.4.1 Efecto del gradiente de concentración	26
2.4.2 Efecto del tamaño de partícula(o gota).	27
2.4.3 Efecto de la viscosidad	29
Concentración de la fase dispersa (ϕ)	
Inversión de fase	
2.4.4 Estabilización por macromoléculas.	32
2.5 Naturaleza Química de los Emulsificantes	37
2.6 El concepto Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)	40
2.6.1 Balance Hidrófilo -Lipófilo Requerido (HLBR)	43
2.6.2 HLB y Coalescencia	45
2.7 Técnicas de Emulsificación	50
2.8 Evaluación de la Estabilidad.	51

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Determinación de tensión superficial	52
3.2 Determinación de tensión interfacial	55
3.3 Determinación de solubilidad	58
3.4 Determinación de Estructura Química.	59
3.5 Formación de emulsiones aceite en agua.	60
3.6 Determinación de tamaño de partícula	63
3.7 Determinación de viscosidad.	65

CONTENIDO

CAPITULO IV. DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.

4.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL COMPONENTE P

4.1.1 Tensión superficial del <i>componente P</i> en función de la temperatura	67
4.1.2 Tensión superficial de líquidos puros y de las fases saturadas.	69
4.1.3 Tensión interfacial del <i>componente P</i>	71
4.1.4 Solubilidad de <i>componente P</i> y los constituyentes de la fase oleosa.	73
4.1.5 Tensión superficial de aceites puros y Tensión superficial de mezcla	75
4.1.6 Tensión interfacial de las mezclas aceite/agua	77
4.1.7 Influencia de la concentración del <i>componente P</i> sobre la Tensión superficial del aceite	79
4.1.8. Influencia de la concentración del <i>componente P</i> sobre la tensión interfacial del aceite/agua	80

4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FASE DISPERSA DEL SISTEMA

4.2.1. Contenido de ácidos grasos individuales	82
4.2.2. Contenido de ácidos grasos global	85

4.3 FORMACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W)

4.3.1 Efecto del Balance Hidrófilo-Lipófilo en el tipo de emulsión	87
4.3.2 Efecto del HLBR de los aceites vegetales	91
4.3.3. Efecto de la estructura química de la fase oleosa.	97
4.3.4 Efecto de la Tensión Interfacial Mínima	103
4.3.5 Efecto de la proporción óptima en la mezcla de tensoactivos	108
4.3.6 Efecto del <i>componente P</i> en el grado de emulsificación	115
4.3.7 Efecto de la estructura en emulsiones aceite en agua con HLB típico	117

4.4 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

4.4.1. Tamaño de Partícula	118
4.4.2. Viscosidad	122

CONTENIDO

CAPITULO V. CONCLUSIONES

123

APÉNDICES

A. NOMENCLATURA

B. TABLAS DE COMPOSICIÓN REPORTADAS EN LITERATURA DE LOS ACEITES VEGETALES

C. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE LOS ACEITES VEGETALES

D. TERMOGRAFÍAS DE ÁCIDO ESTEÁRICO PURO Y CON *COMPONENTE P.*

BIBLIOGRAFÍA

CAPITULO I

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

El contacto de dos líquidos que presentan miscibilidad limitada implica la presencia de una interfase líquido-líquido o frontera y por lo tanto una región inhomogénea. La importancia de las fronteras entre fases o interfases se basa fundamentalmente en su inhomogeneidad inherente, es decir, en sus propiedades termodinámicas (tal como la energía interna y la entropía) que cambian drásticamente con respecto a las propiedades de "bulto" del sistema. El objetivo del siguiente capítulo es definir las propiedades termodinámicas involucradas en sistemas homogéneos cerrados y sistemas abiertos multicomponentes con presencia de regiones inhomogéneas.

1.1 POTENCIALES TERMODINÁMICOS

La termodinámica, se aplica a todo tipo de sistemas en agregación macroscópica, ésta nos provee las relaciones matemáticas que existen entre las varias propiedades experimentales de los sistemas macroscópicos en equilibrio, aunque no supe información concierne a magnitud. Esto es, establece la relación entre las propiedades intensivas tales como temperatura, T , presión, P , potencial químico, μ , y extensivas como: entropía, S , volumen, V , y número de moles, n_i , del sistema. Para hacer referencia a los potenciales químicos, recurriremos a la función de energía interna, U , que se expresa en la primera ley de la termodinámica.

Para un sistema cerrado, sin considerar por el momento efectos de superficie, la energía interna, U , del sistema se expresa en forma diferencial como:

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

donde dQ es el calor absorbido por el sistema en un cambio diferencial y dW es el trabajo realizado sobre los alrededores por el sistema durante el proceso. En un sistema cuasiestático los cambios diferenciales son reversibles, el trabajo se asocia con un cambio diferencial de volumen y se expresa como:

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

$$dW_m = -PdV \quad (2)$$

donde V es el volumen y P es la presión del sistema.

El calor cuasi-estático, se define como el flujo de calor absorbido por el sistema en cualquier proceso. Representa la diferencia de la energía interna entre los estados inicial y final, menos el trabajo realizado durante el proceso

$$dQ = dU - dW_m \quad (3)$$

$$dQ = dU - PdV \quad (4)$$

La forma diferencial de la energía interna asociada con el cambio de los parámetros extensivos (S, V) para un sistema cerrado es,

$$dU = T dS - P dV \quad (5)$$

$$T dS = dU - P dV \quad (6)$$

donde la temperatura, T , y la presión, P , son los parámetros intensivos derivados, esto es:

$$T = (\partial U / \partial S)_{V, n_i} \quad (7)$$

$$P = -(\partial U / \partial V)_{S, n_i} \quad (8)$$

comparando las ecuaciones 3 y 6 reconocemos a TdS como el calor,

$$dQ = T dS$$

El flujo de calor dentro del sistema esta asociado con un incremento en la entropía, S , del sistema.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Ahora bien, después de definir en la ecuación (5) la energía interna de un sistema cerrado homogéneo, para un sistema abierto multicomponente, se debe considerar el cambio de energía interna debido a cambios en composición esto es:

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (9)$$

donde μ_i es el potencial químico del i -ésimo componente del sistema, de acuerdo con la definición matemática se expresa como el cambio de la energía interna debido a cambios en la composición

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j} \quad (10)$$

Estos términos adicionales representan un incremento en la energía interna asociados con los cambios de composición.

$$dU = dQ + dW_m + dW_c \quad (11)$$

La notación condensada adoptada para representar la energía del sistema [6] es la ecuación (12), $U = U (S, X_1, X_2, \dots, X_n)$.

$$dU = T dS + \sum P_j dX_j \quad (12)$$

donde los parámetros intensivos son denotados por

$$(\partial U / \partial S) = T = T (S, X_1, X_2, \dots, X_n)$$

$$(\partial U / \partial X_j) = P_j = P_j (S, X_1, X_2, \dots, X_n)$$

En la representación energética los parámetros extensivos juegan el papel de variables independientes, mientras que los parámetros intensivos aparecen como conceptos derivados.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

De la transformación de estos parámetros extensivos por los parámetros intensivos como variables independientes, (dado que los parámetros intensivos son los más fácilmente medibles y controlables, en las condiciones prácticas de laboratorio) surgen diversas representaciones termodinámicas de la energía interna. Las funciones transformadas de Legendre de la energía interna son llamadas potenciales termodinámicos [6].

El *potencial de Helmholtz* o *energía libre de Helmholtz*, A , es la función resultante de la transformada parcial de Legendre de la energía interna, U , definida en la ecuación (9), que reemplaza la entropía por la temperatura como variable independiente.

$$A = U - TS \quad (13)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (14)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (15)$$

La energía libre de Helmholtz es la función potencial de las variables temperatura, volumen y número de moles, $A = A(T, V, n_i)$.

La entalpía es aquella transformada parcial de Legendre de la energía interna, U , del sistema, la cual reemplaza el volumen por la presión como variable independiente.

$$H = U + PV \quad (16)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (17)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (18)$$

Aquí la entalpía es la función potencial de la entropía, la presión y el número de moles, $H = H(S, P, n_i)$.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Así mismo, la *función de Gibbs* o *energía libre de Gibbs* es la más común de las transformadas de Legendre de la energía interna, U , este potencial es la transformada de Legendre la cual reemplaza simultáneamente la entropía por la temperatura, y el volumen por la presión como variables independientes.

$$G = H - TS \quad (19)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (20)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (21)$$

La energía libre de Gibbs es una función potencial de las variables temperatura, presión y número de moles; $G = G(T, P, n_i)$.

Una vez definidos los potenciales termodinámicos por las ecuaciones (15, 18 y 21) como expresiones de energía interna para un sistema abierto multicomponente, ahora tomando en consideración el efecto de fronteras entre fases es necesario introducir un término adicional en la ecuación (12), que es el trabajo superficial, W^s , requerido para incrementar el área interfacial.

$$dW^s = \sigma da \quad (22)$$

donde σ es la *tensión superficial* y a es el área interfacial asociada.

Considerando que la interfase se encuentra en equilibrio con el bulto, la ecuaciones de los potenciales químicos (9, 15, 18 y 21) se expresan como:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (23)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (24)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (25)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (26)$$

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Como vemos el uso de las diferentes representaciones de la energía interna son puramente materia de conveniencia y de acuerdo con las condiciones prácticas experimentales, la representación más conveniente para el estudio de los sistemas abiertos multicomponentes con la presencia de regiones inhomogéneas, es la energía libre de Gibbs, ecuación (26) con las variables independientes de presión, temperatura, número de moles, y área interfacial. $G = G(T, P, n_i, a)$.

1.2 DEFINICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL

De la energía libre de Gibbs para un sistema abierto y multicomponente, expresado en forma diferencial y tomando en cuenta los fenómenos de superficie, si el proceso se efectúa a temperatura y presión constantes la ecuación (26) se reduce a:

$$dG = \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (27)$$

Cuando la interfase se encuentra en equilibrio con el bulto, esto es cuando las fases se encuentran mutuamente saturadas, lo que significa que el intercambio de materia ha cesado ($dn_i=0$), la ecuación (27) se convierte en una función únicamente de términos interfaciales :

$$dG = \sigma da \quad (28)$$

Por definición la *tensión superficial* representa el cambio de energía libre asociado a la formación de superficie. La energía libre total del sistema es convertida a energía libre molar por el número total de moles del líquido más G^s , energía libre de superficie por unidad de área por el número de total de área superficial [1] tal que:

$$G^s = \sigma = (\partial G / \partial a)_{T, P, n_i} \quad (29)$$

En un proceso espontáneo la energía libre de Gibbs tiende a un mínimo, dado que la energía es unidireccional. En sistemas que presentan incremento en área interfacial, la energía libre del sistema se incrementa de acuerdo con la ecuación (28), y dado que el incremento de área es siempre positivo y la energía interfacial mayor que cero estos sistemas se alejan del equilibrio termodinámico.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Cuando el proceso de incrementar el área interfacial es reversible, el calor asociado con este proceso nos proporciona la entropía de superficie de acuerdo con la ecuación (19), aplicada a superficies donde la energía de Gibbs se relaciona con la con la entalpía y entropía de superficie. De la combinación de las ecuaciones 29 y 30 se obtiene la siguiente identidad

$$G^s = \sigma = H^s - TS^s \quad (30)$$

$$(\partial G^s / \partial T)_p = (\partial \sigma / \partial T)_p = -S^s \quad (31)$$

$$\partial \sigma / \partial T = -S^s \quad (32)$$

La entalpía total de superficie por centímetro cuadrado, H^s es

$$H^s = G^s + TS^s \quad (33)$$

Frecuentemente y como una buena aproximación H^s , y la energía de superficie U^s no son distinguibles la ecuación (33) puede ser vista de la forma

$$U^s = G^s + TS^s \quad (34)$$

Sustituyendo G^s y S^s en la ecuación (34) respectivamente tenemos que

$$U^s = \sigma - T(\partial \sigma / \partial T) \quad (35)$$

Dado que σ es positiva en general y de acuerdo con la ecuación (32) la derivada de la tensión interfacial con respecto a la temperatura, $\partial \sigma / \partial T$, es negativa, cuando ambos términos son positivos, la energía total de superficie U^s es más grande que la energía libre de superficie G^s , esto se debe al incremento de en la entropía de superficie en el sistema.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

1.3 ECUACIÓN DE ADSORCIÓN DE GIBBS

La ecuación de Gibbs es la expresión termodinámica fundamental que relaciona la *concentración o exceso superficial de una especie con la tensión interfacial y la actividad del material adsorbido*. Gibbs (1876) definió una cantidad, llamada *exceso superficial, que es la concentración de la especie adsorbida en la superficie expresada en unidades de concentración por área*.

La ecuación fundamental del sistema por ser homogénea de primer orden, ecuación (23), permite que la ecuación sea escrita de manera conveniente, en la llamada relación de Euler:

$$U^s = S^s T - V^s P + \sigma a + \sum \mu_i n_i^s \quad (36)$$

diferenciando la ecuación (36) término a término;

$$dU^s = S^s dT + T dS^s - V^s dP - P dV^s + \sigma da + a d\sigma + \sum \mu_i dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i \quad (37)$$

de la sustracción de la ecuación (23) a la ecuación (37) encontramos la relación de Gibbs-Duhem, que nos indica que los parámetros intensivos no son independientes entre sí,

$$S^s dT - V^s dP + a d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i = 0 \quad (38)$$

la ecuación (38), referida a la frontera y bajo la consideración de volumen de Gibbs igual a cero ($V^s = 0$) [1], a temperatura fija se reduce a:

$$a d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i = 0 \quad (39)$$

se divide entre el área, a , se obtiene la relación:

$$d\sigma + \sum (n_i^s/a) d\mu_i = 0 \quad (40)$$

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

donde las distintas fracciones (n_i/a) representan la concentración o el exceso de superficie, Γ_i , para cada especie, de aquí,

$$d\sigma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (41)$$

Esta ecuación es en forma general la *ecuación de adsorción de Gibbs* y de acuerdo con la definición el exceso de superficie, no representa realmente concentración en el sentido convencional, ya que define la cantidad de exceso por unidad de área de superficie.

Para un sistema de dos componentes en el equilibrio (a temperatura, presión y área superficial constantes) y donde el potencial químico de cualquier componente superficial es igual al del bulto de la solución, la ecuación (41), se escribe como:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) \quad (42)$$

En el caso de soluciones diluidas el exceso de superficie del solvente Γ_1 se puede definir de igual forma que para el volumen de Gibbs, esto es, que Γ_1 sea efectivamente cero. Esto entonces permite,

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (43)$$

$$\Gamma_2 = (d\sigma/d\mu_2)_T \quad (44)$$

$$\mu_2 = \mu^{\circ} + RT \ln a_2 \quad (45)$$

donde μ_2 es el potencial químico estándar del componente dos en la solución y a_2 su actividad, $d\mu_2$ esta dada por :

$$d\mu_2 = RT \ln a_2 \quad (46)$$

sustituyendo $d\mu_2$ en la ecuación (44).

$$\Gamma_2 = -1/RT (d\sigma/d \ln a_2)_T \quad (47)$$

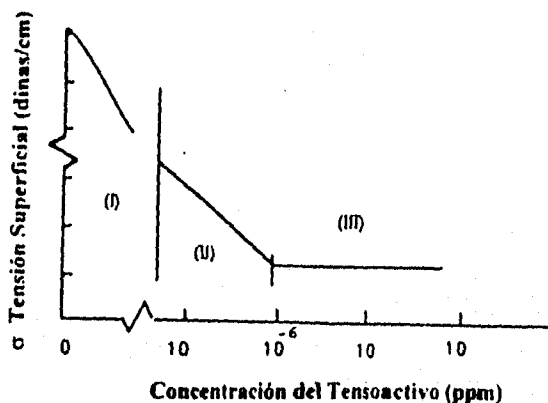
$$\Gamma_2 = -a_2/RT (d\sigma/da_2)_T \quad (48)$$

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGENEAS

En soluciones diluidas la actividad (a) puede ser sustituida por la concentración (x)

$$\Gamma_2 = -x_2 / RT (d\sigma/dx_2)_T \quad (49)$$

La ecuación anterior es la forma comúnmente adoptada para la ecuación de adsorción de Gibbs. La figura (1) es la representación experimental de la absorción de Gibbs, muestra como la tensión interfacial de la solución disminuye con el aumento del soluto, entonces $(d\sigma/dx_2)$ es negativo y Γ_2 es positivo; significa que hay un exceso de soluto en la interfase situación que presentan los materiales anfifílicos. Si $(d\sigma/dx_2)$ es positiva, existe una deficiencia de soluto.



Figural. [28] Tensión superficial (σ) en función de la concentración (x), donde la pendiente representa la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración; en (I) región lineal, presente en las soluciones a dilución infinita, aquí se presenta la máxima rapidez de cambio, (II) la derivada cambia punto a punto, y en (III) cuando $(d\sigma/dx_2)_T=0$, la tensión superficial σ , ya no cambia significa que la superficie llega al nivel de saturación (o formación de una monocapa).

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

1.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial (σ) de la mayoría de los líquidos decrece a medida que aumenta la temperatura de una forma casi lineal, a medida que la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica, T_c ; con el incremento en la temperatura, la energía cinética de las moléculas se incrementa y las fuerzas de cohesión (Van der Waals) disminuyen, con lo cual se abate la tensión superficial

Esto es, un incremento en la movilidad de la superficie debido a un incremento en la temperatura claramente incrementa la entropía total de la superficie y por lo tanto reduce su energía libre [1]. La linealidad ha sido estimulada por la proposición de diferentes formas algebraicas, al respecto Eötvös propuso la relación:

$$\sigma V^{2/3} = k (T_c - T) \quad (50)$$

donde V , es el volumen molar, T_c es la temperatura crítica y T la temperatura del sistema, k es una constante universal, donde se espera que la tensión superficial tienda a cero conforme se acerque a la temperatura crítica [1], pero la interfase parece ser difusa a bajas temperaturas. Ramsay y Shields reemplazan T_c en la ecuación (50) por $(T_c - 6)$. En ambos casos la constante k es la misma para la mayoría de los líquidos.

Van der Waals (1894) represento por primera vez la tensión interfacial de los líquidos en función de un exponente crítico, y posteriormente fue desarrollada por Guggenheim

$$\sigma = \sigma_c (1 - T/T_c)^n \quad (51)$$

para la mayoría de los líquidos orgánicos $n=11/9$. Actualmente la universalidad del exponente crítico puede confirmarse.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

1.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN SOLUCIONES BINARIAS

Al aumentar la temperatura en un sistema binario, de acuerdo con la ecuación (51) la σ disminuye cuando la temperatura, T , se acerca a la temperatura crítica de solución, T_c . Por lo general aumenta la solubilidad de uno de los componentes en el otro, sin embargo existen en otros sistemas la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que los sistemas pueden presentar temperaturas críticas superior, inferior, o ambas.

Las soluciones binarias de acuerdo con la regla de las fases requieren una sola variable para ser descritas [7, 9]. Si se describe la temperatura en la región de dos fases las intersecciones de la línea de unión con la curva nos dan las composiciones de ambas soluciones mutuamente saturadas. De forma análoga, la composición de una de las soluciones mutuamente saturadas es suficiente para determinar la temperatura y la composición de la otra solución. Si sólo hay una fase presente, debe especificarse tanto la temperatura como la composición de la solución.

La figura (2) representa el sistema binario con temperatura crítica superior, T_c , donde el incremento en la temperatura incrementa la solubilidad de uno de los componente en el otro. El punto máximo en la curva se denomina temperatura crítica de solución, T_c . Por encima de T_c , L_1 y L_2 son completamente miscibles, existe solo una fase, cualquier punto por abajo de la curva presentara dos fases $L_1 + L_2$ (soluciones mutuamente saturadas l_1 y l_2). Otro ejemplo de este tipo de sistemas binarios es agua-anilina.

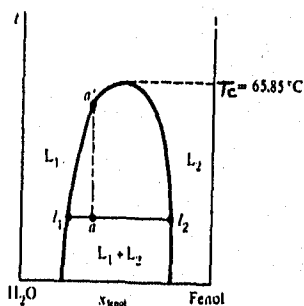


Figura 2.[7] Curva de solubilidad de un sistema binario con temperatura crítica superior.
Sistema binario agua-fenol.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

En sistemas binarios con temperatura crítica inferior figura (3), en los cuales la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura. En algunos de estos sistemas se observa una temperatura crítica inferior. El punto mínimo en la curva se denomina temperatura crítica de solución, T_c . Por encima de T_c , L_1 y L_2 son completamente inmiscibles, cualquier punto por debajo de la curva representará una sola fase.

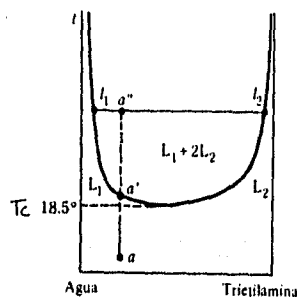


Figura 3.[7] Curva de solubilidad de un sistema binario con T_c inferior.
Sistema binario agua-trietilamina.

En general, los pares de líquidos que presentan diagramas de solubilidad de este tipo tienden a formar compuestos débilmente enlazados, lo cual aumenta la solubilidad a temperaturas bajas. A medida que aumenta la temperatura el compuesto se disocia y disminuye la solubilidad mutua. Ejemplo específico soluciones de tensoactivos no iónicos etoxilados.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Existen sistemas como agua-nicotina, que presentan ambas temperaturas críticas tanto inferior como superior, figura (4). Donde la curva de solubilidad es una curva cerrada. Dos fases existen presentes en todos los puntos dentro de la curva y el punto máximo de la curva se denomina temperatura crítica superior, T_{c_s} , y el punto mínimo de la curva se denomina temperatura crítica inferior, T_{c_i} . Por encima de T_{c_s} , L_1 y L_2 son completamente miscibles, esto es existe una fase homogénea, de igual forma los puntos a bajo de T_{c_i} representan una fase homogénea, mientras que cualquier punto dentro de la curva representa dos fases en el sistema.

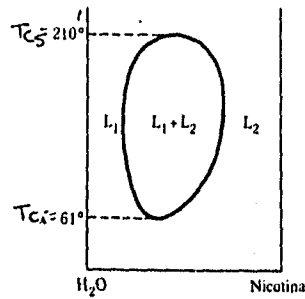


Figura 4.[7] Representación de un sistema binario con temperaturas críticas inferior y superior. Sistema binario agua-nicotina.

1.6 ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE Y CURVATURA

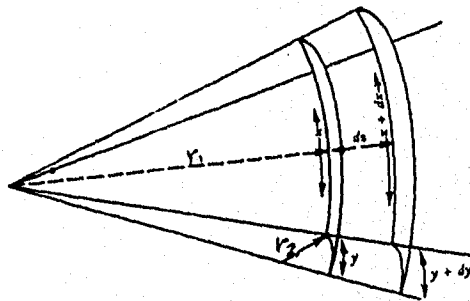


Figura 5.[1] Representación de una sección de superficie curva.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Cuando existe una diferencia de presión a través de la interfase o frontera, está se curva de tal forma que la presión mayor se encuentra en el lado cóncavo de la interfase. Para describir una superficie curva es necesario involucrar dos radios de curvatura. Sabemos que en el caso de una esfera estos radios son iguales y que para una superficie plana entendemos que el radio es infinito. Para una superficie curva cualquiera sean r_1 y r_2 los radios principales de curvatura en la figura (5). Si la superficie es sometida a una expansión diferencial, desde el punto de vista geométrico el cambio de área es:

$$\Delta a = (x + dx)(y + dy) - xy \quad (52)$$

$$\Delta a = xdy + ydx \quad (53)$$

El trabajo efectuado para formar la cantidad adicional de superficie es entonces de acuerdo con la ec. (22),

$$dG = \sigma da = \sigma (xdy + ydx) \quad (54)$$

Considerando este cambio diferencial en la superficie, se deriva una diferencial de presión ΔP , actuando a través de la distancia dz . El correspondiente trabajo es por lo tanto:

$$\delta W = \Delta p dV = \Delta P_{xy} dz \quad (55)$$

igualando las ecuaciones (54) y (55)

$$\sigma (xdy + ydx) = \Delta P_{xy} dz \quad (56)$$

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

De la figura (5) por comparación de triángulos similares, se tiene que:

$$(x + dx)/(r_1 + dz) = x/r_1 \quad \text{o} \quad dx = xdz/r_1 \quad (57)$$

$$(y + dy)/(r_2 + dz) = y/r_2 \quad \text{o} \quad dy = ydz/r_2 \quad (58)$$

Si la superficie está en equilibrio mecánico, los dos términos de trabajo son iguales por lo tanto al igualar las ecuaciones (54) y (55), y al sustituir las expresiones para dx y dy en la ecuación (56), el resultado final es la ecuación de Young-Laplace, que nos proporciona la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la interfase..

$$\Delta P = \sigma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (59)$$

En el caso de la esfera los radios son iguales, $r_1 = r_2$, por lo tanto la ecuación (59) toma la siguiente forma:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (60)$$

Expresión que relaciona la presión de la gota, el radio principal de curvatura de la superficie y la tensión interfacial del líquido. De acuerdo con esta ecuación a medida que r es mas pequeño, la diferencia de presiones se vuelve mas grande. Así, mientras mas pequeña es una gota, mayor es la presión dentro de esta, comparada con la presión de afuera de la gota. Como se vera en el siguiente capítulo el diámetro y por tanto el radio de las partículas de la fase dispersa en una emulsión están directamente relacionados con la estabilidad.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

1.7 ECUACIÓN DE KELVIN PARA UNA SUPERFICIE CURVA

La presión de vapor de los líquidos depende de la curvatura de la superficie; este efecto está formulado en la ecuación de Kelvin. Si el bulto de un líquido volátil con una superficie plana es atomizado para formar pequeñas gotas, una gran cantidad de área interfacial líquido-vapor se crea. Este proceso requiere que se realice trabajo sobre el sistema y en consecuencia, el potencial químico del material en las gotas es mayor que en el líquido no disperso.

La relación entre la presión de vapor sobre la superficie curva y la curvatura de la superficie ($1/r$) derivada de la ecuación (26), energía libre de Gibbs, dada para una superficie plana, es aplicable para una superficie curva de tal forma que σ no cambia por la curvatura. El potencial químico definido de la energía libre de Gibbs como:

$$\mu_i = (dG/dn_i)_{T,P,n_j,a} \quad (61)$$

Es conveniente para el proceso en el cual n_i puede variar manteniendo el área, a , constante, por ejemplo, la transferencia de material a través de una interfase plana. Sin embargo, para una pequeña gota la transferencia de material necesariamente resulta en un cambio de área, a . Tal que cuando dn_i moles del componente i son adicionados a la gota, el volumen de la gota cambia dV , por lo tanto;

$$dV = \sum V_i dn_i \quad (62)$$

donde V_i es el volumen molar parcial del componente i en el líquido. El volumen de la gota, se considera como el de una esfera de radio r , es $V = 4/3\pi r^3$ y $dV = 4\pi r^2 dr$. El cambio en la superficie de la gota es $ds=8\pi r dr$,

$$da = 2dV/r = \sum (2V_i / r) dn_i \quad (63)$$

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

Combinando las ecuaciones (26) y (63),

$$dG = -SdT + VdP + \sigma \Sigma (2V/r)dn_i + \Sigma \mu_i dn_i \quad (64)$$

$$dG = -SdT + VdP + \Sigma (2V_i \sigma / r + \mu_i)dn_i \quad (65)$$

El potencial químico μ_i' del componente i en la gota es por tanto,

$$\mu_i' = (dG/dn_i)_{T,P,n_j} \quad (66)$$

$$\mu_i' = 2V_i \sigma / r + \mu_i \quad (67)$$

tal que,

$$\mu_i' - \mu_i = 2V_i \sigma / r \quad (68)$$

pero de la definición termodinámica del potencial químico

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (69)$$

donde p_i° es la presión de vapor de i sobre una superficie plana, y

$$\mu_i' = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (70)$$

donde p_i es la presión de vapor sobre la superficie curva. Por lo tanto ;

$$\ln p_i / p_i^\circ = 2V_i \sigma / r RT \quad (71)$$

Para un sistema de un solo componente

$$\ln p / p_i^\circ = 2V_m \sigma / r RT \quad (72)$$

donde V_m es el volumen molar del líquido.

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE REGIONES INHOMOGÉNEAS

La ecuación (72) es una forma de la ecuación de Kelvin. Para una gota de vapor en un líquido, el radio de la curvatura toma el signo opuesto y la ecuación (72) se convierte en,

$$RT \ln p / p_i^{\circ} = - 2V_m \sigma / r \quad (73)$$

Para superficies no esféricas, el término $2/r$ el cual aparece en las ecuaciones (71) y (73) deberá ser reemplazado por $(1/r_1 + 1/r_2)$ donde r_1 y r_2 son los dos radios de curvatura de la superficie. La ecuación de Kelvin permite calcular la presión sobre la superficie esférica y no sólo la diferencia de presión a través de la interfase como en el caso de la ecuación de Young-Laplace.

CAPITULO II

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

El interés en la aplicación física de los sistemas emulsificados, ha crecido en función del entendimiento de los parámetros que controlan la estabilidad y el rompimiento. Los potenciales termodinámicos (ecuaciones 23, 24, 25, y 26) señalan que toda emulsión es un sistema inestable en el sentido estrictamente termodinámico, aún cuando estos sistemas exhiban un estado de metaestabilidad, o bien una estabilidad aparente designada arbitrariamente de acuerdo con la aplicación del sistema.

Hablar del concepto de estabilidad necesariamente implica conocer los procesos de inestabilidad o rompimiento en los sistemas emulsificados, para poder prevenirlos, por lo que se describe brevemente los procesos de: cremado (o sedimentación), floculación, coalescencia e inversión de fase. Existe más de un método que evita el rompimiento en una emulsión, básicamente son tres los más importantes: estabilización por carga, cuando se utilizan tensoactivos iónicos, estabilización estérica cuando se utilizan tensoactivos no iónicos, y estabilización por adsorción de partículas sólidas en la interfase.

En la última sección del capítulo se tratan los principios fundamentales del concepto de Balance Hidrófilo Lipófilo y la relación con la estabilidad de la emulsión. Finalmente se discuten brevemente las técnicas y métodos de evaluación de la estabilidad. El objetivo del capítulo es mostrar los principales factores que contribuyen a la estabilidad e inestabilidad del sistema emulsificado.

2.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DEL TIPO DE EMULSIÓN

Por definición, una emulsión es una mezcla inhomogénea con al menos un líquido (L1) inmisible, disperso en forma de pequeñas gotas cuyo diámetro en general es mayor que $0.1-50\mu$ [25] en otro líquido (L2). De acuerdo con la ecuación (28) los sistemas con incremento en el área interfacial, como es el caso de las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Con el fin de describir el tipo de emulsión, se especifica; el papel de cada fase, esto es, (L1) es representa una fase homogénea de carácter lipofílico, que puede estar constituida de uno o más aceites, grasas, ceras o cualquier compuesto no soluble en agua, mientras que (L2) generalmente es una fase homogénea de carácter hidrofílico que puede estar formado por agua, o cualquier compuesto como un polialcohol, y aditivos solubles en agua, de tal forma que el tipo de emulsión que se obtiene se clasifica como: (O/W) aceite en agua o (W/O) agua en aceite, donde la primera fase representa la fase dispersa y la segunda la fase continua.

2.2 FORMACIÓN TERMODINÁMICA DE UNA EMULSIÓN.

Si se consideran los cambios en energía libre asociados con la formación y el rompimiento de una emulsión, partiendo del sistema mas simple posible, esto es, dos líquidos puros hipotéticamente inmiscibles, L1 y L2, tal que sólo los procesos de floculación y coalescencia son considerados.

Se parte de la hipótesis que la energía total del sistema es la suma de las energías de cada una de las fases, considerando la energía de interacción entre las fases. El estado de menor energía, y por lo tanto, el estado de equilibrio de un líquido suspendido en forma de gotas esféricas dentro de otro se encuentra definido por la energía libre total, G^l , del sistema en el estado l, expresada en la siguiente forma:

$$G^l = G_1^l + G_2^l + G_{12}^l + G_{1R}^l \quad (74)$$

donde G_1^l y G_2^l , son las energías libres de bulo de las especies 1 y 2, respectivamente. G_{12}^l (estrictamente G^{*12}) es el exceso de energía libre interfacial asociado con las interfases líquido-líquido. Se expresa por la ecuación diferencial (28)

$$G_{12}^l = \sigma_{12} \alpha^l \quad (75)$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

donde σ_{12} es la tensión interfacial y a^l es el área interfacial, la cual es un mínimo si la gota tiene la forma esférica. El término restante en la ecuación (74) es el exceso de energía libre asociado con la interfase del líquido I y las paredes del recipiente contenedor. G_{IR}^l puede ser expresado en forma similar a la ecuación (75). En general, el área interfacial sólido/líquido será relativamente pequeña comparada con el área interfacial líquido/líquido, por lo tanto despreciable y será omitida en las subsecuentes ecuaciones.

Aplicando energía externa al sistema bajo condiciones isotérmicas en forma mecánica, esto es, el trabajo realizado sobre el sistema en forma de agitación con el sistema inmerso en un baño termostático eficiente, tal que se forme una emulsión, figura (6) centro. La energía del estado emulsificado II, se expresa por:

$$G^{II} = G^{II}_1 + G^{II}_2 + G^{II}_{12} - TS^{II}_2{}^{config} \quad (76)$$

donde $S^{II}_2{}^{config}$ es la entropía configuracional de las gotas formadas del líquido 2. Una primera aproximación [10] se deriva usando el modelo más simple para un polímero, eligiendo como el elemento del tamaño el equivalente en diámetro de las gotas.

$$S^{II}_2{}^{config} = -nk \left[\ln \phi_2 + (1 - \phi_2 / \phi_2) \ln (1 - \phi_2) \right] \quad (77)$$

donde k es la constante de Boltzmann, n es el número de gotas formadas, y ϕ_2 es la fracción de volumen del líquido 2. Puesto que $G^I_1 = G^{II}_1$ y $G^I_2 = G^{II}_2$ la energía libre de formación ΔG_{form} de una emulsión se expresa por

$$\Delta G_{form} = G^{II} - G^I = G^{II}_{12} - G^I_{12} - T\Delta S^{config} \quad (78)$$

nótese que $\Delta S^{config} \approx S^{II}_2{}^{config}$, puesto que $S^I_2{}^{config} \approx 0$. Si la diferencia entre el área interfacial de los estados I y II es Δa , de la combinación de las ecuaciones (74) y (76) obtenemos la relación de ΔG_{form} .

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y ILB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

$$\Delta G_{\text{form}} = \sigma_{12}\Delta a - T\Delta S^{\text{config}} \quad (79)$$

la ecuación (79) equivalente a la ecuación (30), se puede ver que ΔG_{form} puede ser positiva o negativa, dependiendo de las magnitudes relativas de los dos términos del lado derecho de la ecuación, ambos términos en sí mismos son positivos. En general $\sigma_{12}\Delta a \gg T\Delta S^{\text{config}}$ y por lo tanto ΔG_{form} es grande y positivo.

En la mayoría de los casos ΔG_{form} es positiva; esto implica que ΔG_{tomp} es negativa. Esto significa que se requiere la aplicación de energía externa para formar los sistemas emulsificados y una vez que han sido formados, son sistemas termodinámicamente inestables o metaestables que rápidamente experimentan cualquier posible transformación que reduzca la energía a un valor mínimo.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE ROMPIMIENTO

Cuando se discute la estabilidad de un sistema emulsificado es importante tener una idea clara de la condición física de los componentes y la terminología empleada, por lo que veremos una breve descripción general de los procesos de rompimiento que ocurren en los sistemas emulsificados.

1) Proceso de Cremado. El "cremado" es el caso especial donde las gotas se concentran en una capa en la superficie de la emulsión. Este proceso sucede cuando existe un **gradiente de concentración** dentro de la gota, en casos limitados el resultado es un arreglo compacto en el fondo del sistema, con el volumen de la fase continua. Este fenómeno resulta de campos de fuerzas externas, usualmente gravitacional, centrifuga o electrostática, que actúan sobre el sistema.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

2) Proceso de floculación. En éste proceso no existe cambio en el tamaño básico de la gota o en la distribución de estas mismas, pero existe **acumulación de agregados** de gotas dentro de la emulsión. *La característica principal de éste proceso es que gotas individuales retienen su identidad.* El conocido como floculación resulta de la existencia de fuerzas atractivas entre las gotas, en el caso donde éstas fuerzas atractivas son relativamente débiles, se alcanza un cierto grado de equilibrio, un estado floculado metaestable, asociado con la naturaleza reversible del proceso de agregación. Y por otro lado un proceso más parecido a la "separación de fases" puede resultar del equilibrio de gotas sencillas y grandes agregados, entonces se tiene un estado de equilibrio de una "fase dispersa" con una "fase agregada o floculada".

3) Proceso de Coalescencia. Este proceso resulta de la existencia de fuerzas que se generan entre las moléculas de dos interfases en contacto. Y se manifiesta con un **cambio en la distribución** inicial de las gotas, cuando existe un agregado de gotas floculadas en el bulto de la emulsión (igual al punto 2) o alternativamente, las gotas dentro de un arreglo empaquetado (igual al punto 1) resultado de sedimentación o cremado, la coalescencia forma grandes gotas. El estado límite aquí es la completa separación de la emulsión en dos fases inmiscibles. *La característica principal del proceso de coalescencia, es la eliminación de la delgada película interfacial la cual separa dos gotas en contacto.*

No se considera una emulsión rota a menos que a la floculación le siga la coalescencia, y mientras que la floculación es un proceso reversible, la coalescencia es esencialmente irreversible. La coalescencia es un paso lento en el proceso de rompimiento, consecuentemente la coalescencia determina la estabilidad de la emulsión.

4) Proceso de contracción de Ostwald. Este proceso ocurre si los líquidos que forman la fase dispersa y la fase continua no son totalmente inmiscibles (lejos de asumir la inexistencia de total inmiscibilidad). En esencia la contracción de Ostwald está asociada con la diferencia de potencial químico para gotas de diferente tamaño.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Si se inicia con una verdadera emulsión monodispersa entonces la solubilidad mutua no tiene efecto, sin embargo, si la emulsión presenta polidispersión en el tamaño de las gotas, grandes gotas se formarán a expensas de las más pequeñas, debido al proceso conocido como contracción de Ostwald. En principio el sistema tenderá a un estado en el cual todas las gotas tengan el mismo tamaño en el equilibrio.

5) Inversión de fases. Se debe aclarar que la inversión de fases, no es un proceso único en sí mismo, sino que es un proceso compuesto donde intervienen los cuatro puntos anteriores [13]; Además, la inversión de fases es un etapa en la formación de las emulsiones, dado que se inicia con una emulsión de tipo aceite en agua y se obtiene una emulsión agua en aceite o viceversa. Lo que puede suceder por cambios en la temperatura o en la concentración de uno de los componentes o bien, por adición de un nuevo componente al sistema.

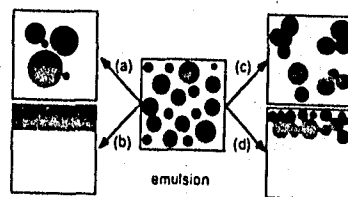


Figura 6 [13]. Ilustración de los estados de una emulsión: (a) coalescencia, (b) ruptura, (c) floculación, (d) cremado

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

2.4 ESTABILIZACIÓN DE LOS SISTEMAS EMULSIFICADOS.

Los factores que consideramos en el proceso de estabilización de los sistemas emulsificados son de tipo físico; como gradiente de concentración, tamaño de partícula y viscosidad. De los tres métodos mencionados para estabilizar los sistemas emulsificados, describiremos la estabilidad por impedimento estérico, de acuerdo a las fuerzas que se producen en la interfase líquido-líquido por la adsorción de los tensoactivos no-iónicos.

2.4.1 EFECTO DEL GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN EN LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA.

Cuando no existe diferencia en el tamaño o en la distribución del tamaño de la gota, pero existe un gradiente de concentración como es la diferencia de densidad entre la fase dispersa ($L1$) y la fase continua ($L2$), las fuerzas externas que actúan en el sistema son esencialmente grandes, al menos relativas a las fuerzas a nivel molecular y provocan el proceso de cremado. Ejemplo de estas fuerzas son: la fuerza gravitacional, la fuerza centrífuga o la fuerza electrostática.

Cuando las densidades de las fases difieren ($\rho_1 \neq \rho_2$) es necesario considerar estas fuerzas, si una gota de la fase dispersa ($L1$) con volumen V_1 y densidad ρ_1 , se encuentra suspendida en la fase continua ($L2$) de volumen V_2 y densidad ρ_2 las fuerzas a considerar son: la fuerza de flotación, F_1 , y la fuerza de la gravedad sobre la partícula, F_2 ,

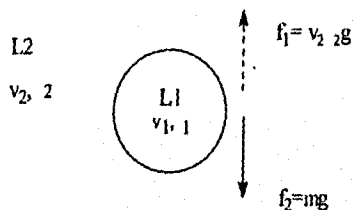


Figura 7. Representación de las fuerzas que se ejercen sobre una gota de la fase dispersa de un sistema emulsificado, o bien proceso de cremado

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La suma de las fuerzas f_1 y f_2 que actúan sobre la gota es la fuerza total

$$F_{\text{total}} = \Sigma f_1 + f_2$$

$$W = (\rho_1 - \rho_2) V g dr \quad (80)$$

Si se considera este nuevo parámetro, del gradiente de concentración entre la fase dispersa y la fase continua en la descripción del sistema abierto y multicomponente, la energía libre de Gibbs ecuación (26) se escribe como:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + (\rho_1 - \rho_2) V g dr + \Sigma \mu_i dn_i \quad (81)$$

El gradiente de concentración es una contribución positiva al valor de la energía libre del sistema, dado que la fase dispersa es del tipo oleoso esto es, $\rho_1 < \rho_2$. Para minimizar este incremento existen dos alternativas; primero que la diferencia de densidades tienda a cero o bien, que el tamaño de gota sea muy pequeño tal que ($V \approx 0$) de manera que el término contribuya al incremento de la energía total en forma poco significativa.

2.4.2 EFECTO DE CURVATURA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA.

Por lo general durante el proceso de emulsificación se forman gotas de diferente tamaño, de acuerdo con la ecuación (60) de Young-Laplace considerando a las gotas de fase dispersa (L1) como pequeñas esferas suspendidas en la fase continua (L2), una gota emulsificada de menor radio presenta mayor diferencia de presión que una gota de mayor tamaño,

$$\Delta P = P_{L1} - P_{L2} = 2 \sigma / r$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

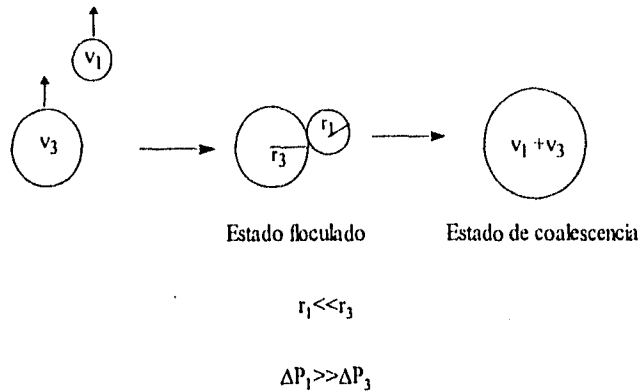


Figura 8. Representación del proceso de coalescencia.

En equilibrio la diferencia de presiones tiende a cero, de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace esta diferencia de presiones conduce a la incorporación de las gotas más pequeñas y de mayor diferencia de presión, hacia el interior de las gotas de mayor tamaño y de menor diferencia de presión; esto origina disminución en el área interfacial, el área interfacial (da) tiende a un mínimo. Este un proceso de incorporación es espontáneo, dado que el sistema tiende a un estado de menor energía.

Para evitar el proceso de coalescencia debido a diferencia en el tamaño de las partículas, lo ideal es que durante el proceso de formación de la emulsión se controle el tamaño de las partículas o gotas de la fase dispersa, esto significa tener una emulsión con tamaño de partícula uniforme, lo que significa que el radio (r) de la mayoría de las gotas sea igual, y por tanto no exista diferencia de presiones, lo cual el proceso de coalescencia por diferencia de presión se minimizaría..

Una emulsión con distribución de tamaño de partícula homogénea, representa una situación de máxima estabilidad, pero cuando la distribución de la media y de la varianza de partículas es amplia y el máximo en la curva de distribución es para diámetros mayores, esto representa una medida de inestabilidad.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La superficie media, es decir, el área interfacial, es por consiguiente, índice del grado de dispersión de una emulsión. Todas las emulsiones con el tiempo manifiestan una distribución mas difusa.

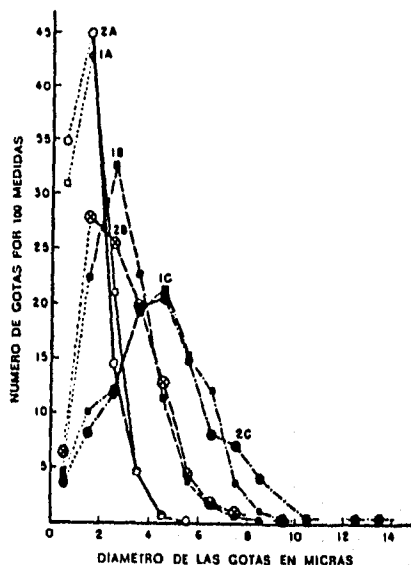


Figura 9 [5]. Cambio en la curva de distribución de tamaño de gota con el tiempo (1 y 2a) primer día, (1 y 2b) tercer día y (1y 2c) siete días después.

2.4.3 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LOS SISTEMA EMULSIFICADOS.

Una de las propiedades físicas más importantes que intervienen en la estabilidad del sistema emulsificado, es la resistencia al flujo o viscosidad. La ecuación fundamental que relaciona la viscosidad de la emulsión (η) con la viscosidad del líquido que se encuentra formando la fase continua (η_0) y la fracción de volumen (ϕ) de la fase dispersa es la ecuación de Einstein.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

$$\eta = \eta_0 \{ 1 + 2.5 \phi \} \quad (82)$$

La viscosidad de la fase externa o continua (η_0), no es la viscosidad del solvente puro que forma la fase continua sino la viscosidad de la solución presente, esto es, si la fase continua es agua más aditivos (espesantes, colorantes, antiespumantes, etcétera), la viscosidad es la de la solución resultante de esta adición. Sherman [5] relacionó ciertos factores que afectan las propiedades reológicas de una emulsión entre ellos: 1) viscosidad de la fase externa (η_0), 2) concentración volumétrica de la fase dispersa (ϕ), 3) viscosidad de la fase interna (η_i), 4) naturaleza y concentración del emulsificante, y 5) distribución de tamaño de partícula.

La ecuación de Einstein es de origen teórico y se basa en consideraciones hidrodinámicas de esferas rígidas; es válida para emulsiones con $\phi \approx 0.01$ y por lo tanto muy limitada. Por esta razón se han deducido un gran número de ecuaciones que relacionan viscosidad y concentración volumétrica mayor, aún cuando todas ellas son reducibles a la serie de potencias de la ecuación de Einstein

$$\eta = \eta_0 \{ 1 + k_1 \phi + k_2 \phi^2 + k_3 \phi^3 + \dots \} \quad (82)$$

donde k_1, k_2, k_3, \dots , son constantes ajustables a los datos experimentales. En la práctica las potencias cuadráticas y superiores son despreciables.

Existen otras ecuaciones que consideran la viscosidad de la fase interna (η_i), pero la teoría hidrodinámica parece indicar que la viscosidad de la fase interna puede tener significado si las gotitas se comportan como líquidos. Sherman concluye que η_i no tiene importancia, pero que la naturaleza de la fase dispersa tiene importancia considerable si las condiciones son tales que las gotitas se comportan como esferas rígidas [5]

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Es generalmente aceptado que la fracción de volumen (ϕ) de la fase dispersa en una emulsión razonablemente estable, se puede incrementar fácilmente hasta cierto valor crítico, arriba del cual la emulsión tiende a romper o invertirse. En toda emulsión el incremento en la fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ) provoca un incremento en la viscosidad (η), como se observa en la figura (10) donde se muestra este efecto.

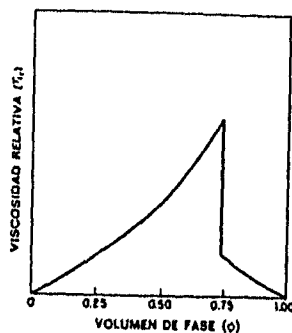


Figura 10 [5]. Representación de la dependencia de la viscosidad relativa, η_r , en función de la concentración de la fase dispersa, ϕ . El punto de inversión se encuentra a la concentración de $\phi = 0.74$ la curva a la derecha de este punto de inversión representa la concentración de la fase dispersa en la emulsión invertida.

Para el caso de una emulsión monodispersa la teoría de volumen de fase de Ostwald indica que este punto se alcanza, o está muy cerca de $\phi_p \approx 0.7405$, la fracción de volumen corresponde a un empaquetamiento hexagonal [26], después del valor límite la emulsión se invierte y la viscosidad disminuye drásticamente debido a que en el punto de inversión $\phi \approx 0.25$ es la concentración de la fase dispersa de la emulsión invertida.

Una emulsión con valor fijo de ϕ y sometida a fracción o a coalescencia mecánica, esto es, aumento o disminución de partículas respectivamente, sigue una relación inversa en viscosidad en función del número de partículas como:

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

$$\eta = A / D_m + B \quad (83)$$

donde A y B son constantes y D_m es el diámetro promedio de las gotas de la emulsión. La importancia del incremento de la viscosidad es que aumenta la estabilidad de la emulsión dificultando difusión de las gotas de la fase dispersa y por lo tanto retardando el proceso de coalescencia. La viscosidad de la película interfacial se ha demostrado teórica y experimentalmente, que tiene una fuerte dependencia de la composición de la interfase.

2.4.4 ESTABILIZACIÓN POR MACROMOLÉCULAS

La adsorción de macromoléculas en la interfase líquido/líquido es un proceso lento y el equilibrio se alcanza después de largo tiempo, esto es, horas o días, dependiendo fuertemente por ejemplo, de la distribución de masa molecular de la molécula adsorbida. En el equilibrio, las moléculas de homopolímeros forman una monocapa de nudos comprimida y cadenas extendidas hacia el bulto de la solución o fase continua. Tal que cuando dos gotas se aproximan la una a la otra, *una fuerza repulsiva es generada debida a la presencia de estas capas*, este efecto estabilizante generalmente es referido como *estabilización estérica*. Se han desarrollado teorías en función de las interacciones estéricas, las cuales describen el efecto estabilizante (con respecto a la floculación) de polímeros o tensoactivos no-iónicos adsorbidos sobre la interfase de las partículas o gotas dispersas.

Se considera que pueden existir tres grupos de interacciones entre dos gotas separadas por una distancia b . (1) atracción de van der Waals G_A ; (2) para gotas con carga eléctrica, interacciones de doble carga eléctrica G_E ; (3) interacciones estéricas G_S .

Para $b > 2\delta$, se toman en cuenta los dos primeros tipos de interacción, ambos tipos de interacción se ven modificados por la presencia de la monocapa adsorbida en la interfase.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Para $b \ll \delta$ figura 11, las interacciones estéricas, las cuales resultan de la interferencia de dos monocapas adsorbidas en la interfase, generalmente son las que dominan la interacción total. El mecanismo básico de la interacción estérica se puede describir como el propósito de mantener lo suficientemente alejadas las gotas, esto significa que b sea suficientemente grande, tal que la atracción de van der Waals sea mínima. En función de impedir la floculación de las gotas, uno de los parámetros importantes el área interfacial de cada gota debe estar completamente cubierta por la monocapa de polímero o tensoactivo. Dos casos límite son considerados para las interacciones estéricas:

1) *Interacciones bajo condiciones de adsorción en equilibrio.* El equilibrio se mantiene entre las moléculas estabilizantes adsorbidas en las interfases involucradas y aquellas presentes en el bulto de la solución, esto es, algo de desorción ocurre en el acercamiento de las partículas. Esto es equivalente al caso de potencial constante en la teoría de DLVO; esto se restringe únicamente a moléculas débilmente adsorbidas, como en el caso de los tensoactivos no-iónicos,[33] y no es aplicable en general a adsorbentes poliméricos.

2) *Interacciones bajo condiciones de adsorción constante.* En este caso la adsorción se mantiene constante durante la colisión de las partículas. Esto implica también que la fracción de segmentos, q , actualmente adsorbida en la superficie permanezca constante. En este caso se toma en cuenta el incremento en la energía libre asociado con el volumen de exclusión G_{vr} de cada molécula sobre la superficie, la restricción configuracional y un término relacionado con la zona de traslape de ambas interfases G_m .

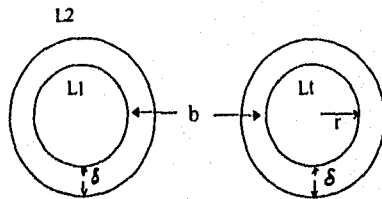


Figura 11. [33] Interacción de dos gotas emulsificadas con una monocapa de tensoactivo.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y IHLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Las fuerzas interpartículas o gotas y la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [22,29]

Esta teoría asume que cuando dos interfases se aproximan o están lo suficientemente cerca, entonces el potencial total interpartícula (fuerza total) puede ser calculada como la suma de las contribuciones individuales de las fuerzas atractivas y las fuerzas repulsivas.

$$V_{\text{int}} = V_{\text{atrac}} + V_{\text{rep}} \quad (84)$$

La energía potencial de atracción V_{atrac} descrita por Hamaker [22], para dos esferas de radio a_1 y a_2 , se calcula basada en el conocimiento simultáneo de la suma de las fuerzas de dispersión entre dos moléculas, esta energía potencial de atracción depende de la distancia entre las partícula o gotas, de un factor de proporción entre el tamaño de las gotas y de la constante A , de Hamaker, la cual depende de la naturaleza (particularmente del número de átomos por unidad de volumen y de la polarizabilidad) del material de las partículas y del medio, así como de la geometría de las partículas.

El potencial de repulsión V_{rep} tiene significado cuando esferas disimilares bajo condiciones de potencial de superficie constante se aproximan, este potencial depende de la constante dieléctrica del medio, del espesor de la doble capa.

Las fuerzas intermoleculares o de van der Waals que conducen a la atracción se deben a tres acciones: (a) orientación, (b) la inducción y (c) los efectos de dispersión. También existe una repulsión entre las moléculas cuando estas se aproximan muy estrechamente. El efecto de orientación, presente sólo en moléculas con dipolos eléctricos permanentes, surge de las atracciones y de las orientaciones que aquellos dipolos ejercen entre sí. En moléculas con un momento dipolar μ , esta fuerza de atracción entre un par de moléculas se demuestra que es

$$f_0 = (4 \mu^4 / kT) / r^7 \quad (85)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, y r la distancia de separación de las moléculas.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La presencia de dipolos permanentes causa polarización en las moléculas vecinas, y por tanto dipolos inducidos. La interacción de los dipolos y permanentes conduce a una fuerza atractiva, f_i , entre un par de moléculas dadas por

$$f_i = (12 \alpha \mu^2) / r^7 \quad (86)$$

donde r y μ , tienen el mismo significado que antes, y α es la polarizabilidad de las moléculas.

La existencia del efecto de dispersión señalado por F. London, quien mostró que debido a vibraciones de las nubes de electrones con respecto a los núcleos de los átomos en una molécula se forman diminutos dipolos instantáneos, los que interactúan con los originales y producen atracciones moleculares. Para un par de moléculas la fuerza atractiva, f_d , debida a este efecto de dispersión, está dada por

$$f_d = (9h \nu_0 \alpha^2 / 2) / r^7 \quad (87)$$

donde h es la constante de Planck, y ν_0 es la frecuencia característica para la oscilación de la distribución de carga.

Finalmente, la repulsión entre las moléculas nace de la interacción, en una aproximación estrecha, de las atmósferas de electrones y núcleos de los átomos en una molécula con los de otra. Como resultado se produce una fuerza repulsiva, f_r , (repulsión de Born) cuya magnitud se representa por

$$f_r = - B/r^n \quad (88)$$

donde B es una constante para una sustancia dada y n puede variar de 10 a 13. Al sumar las todas estas fuerzas obtenemos la fuerza total que actúa entre un par de moléculas

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

$$f = f_0 + f_i + f_d + f_r \quad (89)$$

$$= (4 \mu^4 / kT) / r^7 + (12 \alpha \mu^2) / r^7 + (9h v_0 \alpha^2 / 2) / r^7 - B / r^n \quad (90)$$

$$= A' / r^7 - B / r^n \quad (91)$$

donde

$$A' = (4 \mu^4 / kT) + (12 \alpha \mu^2) + (9h v_0 \alpha^2 / 2) \quad (92)$$

Para un par de moléculas la fuerza atractiva, f_d , debida a este efecto de dispersión, dada por la ecuación (87) se encontro que es proporcional al inverso de la séptima potencia de la distancia que la separa. La cantidad de trabajo requerido para separar reversiblemente un par de átomos o moléculas desde una distancia r al infinito es

$$\Delta W = - \int f_d dr = A' \int (1/r^7) dr = A' / 6 r^6 = A / r^6 \quad (92)$$

Esto es, se asume que la energía de atracción a separación infinita es cero [23], entonces la energía libre de atracción será

$$\Delta G_{\text{atrac.}} = - A / r^6 \quad (93)$$

es común en la práctica aproximar la ecuación de la energía de repulsión por

$$\Delta G_{\text{rep.}} = - B / r^{12} \quad (94)$$

La energía potencial total de interacción entre dos moléculas será la suma de las interacciones atractivas y repulsivas, esto es

$$\Delta G = \Delta G_{\text{atrac.}} + \Delta G_{\text{rep.}} = - A / r^6 - B / r^{12} \quad (95)$$

La ecuación (95) es comúnmente referida como el potencial de Lenard-Jones 6-12.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Además, la ecuación (91) señala que en las moléculas que no tiene momento de dipolo permanente, es decir, $\mu = 0$, sólo operan fuerzas de dispersión, y de aquí que éstas son responsables de las de van der Waals en las cadenas de hidrocarburos. Por otro lado, para moléculas que tienen momentos dipolo permanente, todos los efectos contribuyen a las interacciones de van der Waals

TABLA 0. [20] COMPARACIÓN DE ENERGÍAS Y DISTANCIAS INVOLUCRADAS EN LAS DIVERSAS INTERACCIONES.

Interacción	Energía de enlace (kcal mol ⁻¹)	Distancia de enlace (Å)
Valencia Primaria	50-200+	1-2
Enlace de hidrógeno	4-10	2-3
Atracción intermolecular	0.5-5	3-5

Las fuerzas que actúan en un sistema emulsificado por tensoactivos no-iónicos, básicamente son las de dispersión o London-van der Waals, estas fuerzas son relativamente de largo alcance de acción comparadas con los enlaces covalentes, su efecto en algunos casos se extiende en un intervalo de 10 nm o más, pueden ser atractivas o repulsivas, dependiendo de la situación, la interacción de cualquier dos moléculas será afectada por la presencia de otras moléculas vecinas.

2.5. NATURALEZA QUÍMICA DE LOS EMULSIFICANTES

Como hemos visto la naturaleza de las especies adsorbidas en la interface líquido-líquido tiene una gran importancia cuando hablamos de las interacciones estéricas, adsorción y viscosidad en la interfase. Por lo que es importante saber que clase de emulsificante se está empleando y qué tipo de interacciones podemos esperar.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

CLASIFICACIÓN DE EMULSIFICANTES

Existen en general cuatro tipos de materiales que pueden, bajo condiciones apropiadas actuar como emulsificantes y/o estabilizadores, estos son: iónicos, sólidos coloidales, polímeros y tensoactivos, cada clase varía ampliamente en su efectividad y modo de acción.

La principal acción de los materiales iónicos, es generar una ligera barrera electrostática bajo condiciones apropiadas entre las proximidades de las interfaces, así mismo pueden influir en la orientación de las moléculas del solvente en los alrededores de la interfase y por lo tanto alterar algunas propiedades físicas locales como la constante dieléctrica y la viscosidad entre otras.

Los coloides (soles), son materiales que estabilizan una emulsión al formar una barrera física entre las gotas, con lo cual retardan o previenen la coalescencia, pero su función depende básicamente del tamaño de la partícula y de las interacciones específicas entre la interfase y la superficie del sólido.

La principal función de los aditivos poliméricos, es como estabilizadores; ésta resulta de la combinación de diversas funciones como: interacciones estéricas con la interfase, cambios en la viscosidad interfacial del sistema y cambios en la viscosidad del bulto del sistema.

Las tensoactivos o compuestos anfífilicos, son moléculas que en su estructura contienen dos grupos químicamente opuestos: uno polar y uno no-polar, su presencia en el proceso de emulsificación es vital para la formación y la estabilización, las dos acciones principales de estas moléculas son:

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

1) Disminuir los requerimientos de energía superficial, lo que reduce el trabajo necesario para dispersar una de las fases en forma de pequeña gotas, en otras palabras, abate la tensión superficial lo que disminuye la energía superficial, esto se consigue al adsorberse en la interfase líquido-líquido (L1-L2), donde los iones o moléculas forman monocapas orientadas.

2) Retardar el proceso revertivo de las gotas a minimizar el área y por tanto formar dos fases nuevamente, como consecuencia de la primera función, el tensoactivo forma algún tipo de película o barrera interfacial (monomolecular estérica o cristales líquidos) que prevendrá o retardará la floculación y por tanto la coalescencia de las gotas. El proceso de formación de la película o barrera debe ser relativamente rápido con respecto a la velocidad de coalescencia en la formación de la emulsión resultante. El reparto interfacial esta asociado con características propias de cada tensoactivo.

Con base en la estructura química de los tensoactivos surge una de las principales clasificaciones, que se divide en cuatro grandes grupos:

1) *catiónicos*; la molécula consta de dos partes una polar con carga positiva (generalmente aminas y derivados) y otra parte no-polar (cadenas de hidrocarburos saturados e insaturados), como por ejemplo sales de amonio cuaternarias ($R_4N^+ Cl^-$),

2) *aniónicos*; su estructura contiene una parte polar con carga negativa como, los sulfatos ($ROSO_3^-$), los sulfonatos (RSO_3^-), o el carboxil ($RCOO^-$) y otra parte no-polar generalmente cadenas lipofílicas (ésteres de ácidos grasos),

3) *no-iónicos*; en este tipo de emulsificantes la parte hidrofílica de la molécula no tiene carga pero deriva su solubilidad en agua de grupos altamente polares como polioxietileno $-(CH_2CH_2-O-CH_2CH_2)_n-$ y grupos polioles; ejemplos de tensoactivos no-iónicos etoxilados son: alcoholes etoxilados $R-(O-CH_2CH_2)_n-OH$, nonilfenol etoxilado, octil fenol etoxilado, monoestearato de sorbitán poe, ésteres de ácidos grasos etoxilados, trioleato de sorbitán.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

4) *anfotérico*; en los cuales la molécula contiene, ambas cargas positiva y negativa, tal como las sulfobetainas $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$; así como las alquilbetainas $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2CO_2^-$; estos materiales actúan como reguladores y dependen específicamente de las condiciones de emulsificación.

TIPO DE INTERACCIÓN DE LOS TENSOACTIVOS NO-IÓNICOS

Los tensoactivos no-iónicos, no llevan una carga discreta cuando se disuelven en la fase acuosa, la hidrofobicidad es provista por enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Los átomos de hidrógeno y los grupos hidroxilo rápidamente forman fuertes enlaces de hidrógeno, estos enlaces proveen la solubilización en medios neutro y alcalino, cada molécula de oxígeno en la estructura del tensoactivo aporta una pequeña contribución a la solubilidad en agua.

En los tensoactivos etoxilados, la solubilidad es proporcionada por los enlaces de éter en la cadena polioxietilénica $(-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-)_n$, un grupo de óxido de etileno $-O-CH_2CH_2-$ contribuye más a la hidrofobicidad que un grupo metilo CH_3 a la hidrofobicidad [14, 15]. Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua disminuyen a altas temperaturas, el tensoactivo es más lipofílico y la monocapa adsorbida en la interfase aceite-agua puede tener curvatura cóncava hacia el agua [15]

2.6 EL CONCEPTO DE BALANCE HIDRÓFILO-LIPÓFILO (HLB) Y LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.

Griffin introdujo un parámetro empírico, llamado el Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB) [11], en función de cuantificar el efecto de las distintas interacciones de los tensoactivos no-iónicos en la interfase. El HLB está representado por una escala aparentemente arbitraria, que va del 0 al 20, la cual actualmente es igual a la quinta parte del por ciento en peso de óxido de etileno presente en los tensoactivos no-iónicos.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La escala de HLB ha sido relacionada en forma muy cercana a muchas propiedades experimentales, la tabla 1, tensoactivos no-iónicos con un bajo valor de HLB normalmente forman emulsiones aceite agua en aceite (w/o), mientras que con un valor alto de HLB forman emulsiones aceite en agua (o/w). Estos tensoactivos presentan afinidades equivalentes alrededor de $HLB = 10$, esto se debe a que el valor corresponde a cerca del 50 % en peso de óxido de etileno, en moléculas como: polióxietilén alquil fenoles y alcoholes grasos.

TABLA 1 [11] HLB Y APLICACIÓN

Intervalo HLB	Aplicación
3 a 6	emulsificante w/o
7 a 9	agente humectante
8 a 18	emulsificante o/w
13 a 15	detergentes
15 a 18	solubilizantes

El HLB está definido para el caso de ésteres de ácidos grasos, el número de HLB está dado por la siguiente expresión

$$HLB = 20 (1-S/A) \quad (96)$$

donde S es el número de saponificación del éster y A el número ácido del ácido, el número de saponificación es una medida de la cantidad requerida para saponificar una cantidad determinada de grasa expresado como el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para saponificar un gramo de grasa y A, representa el valor de la neutralización expresado como el número de miligramos de hidróxido de potasio para neutralizar un gramo de grasa.

De la relación entre S y A se demuestra específicamente que el HLB es referido numéricamente como el por ciento de la parte hidrófila de la molécula sobre el peso molecular.

$$HLB = 20 \left[\frac{\text{Peso Molecular de la porción Hidrófila}}{\text{Peso molecular Total}} \right]$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Sin embargo para los casos en los que no es posible determinar S con precisión, si la parte hidrófila de la molécula de tensoactivo está constituida por óxido de etileno y un polialcohol, existe otra relación basada en el por ciento en peso de óxido de etileno, E, y del polialcohol, P, contenido en la estructura del tensoactivo

$$HLB = (E + P)/5 \quad (97)$$

En los casos donde la parte hidrófila esta constituida por moléculas de óxido de etileno, OE, en numerador de la ecuación, será N veces el peso molecular del OE, N representa el número de moles de OE, el por ciento de OE en la molécula es

$$E = N(\text{Peso Molecular de OE})/\text{Peso molecular total} * 100$$

En esta ecuación se requiere reducir a escala vigésimal, para adecuarse a la escala comparativa del HLB, por lo tanto

$$HLB = E \cdot 20/100 = E/5 \quad (98)$$

Estas ecuaciones no pueden ser usadas para tensoactivos no-iónicos que contengan óxido de propileno u óxido de butileno, tampoco para tensoactivos iónicos. Debido a estas ecuaciones sólo están contempladas para tensoactivos no-iónicos que contengan óxido de etileno y grupos hoxidrilo como parte polar, el grado de interacción de la parte polar de tensoactivos no-iónicos que contengan óxido de propileno u óxido de butileno, tampoco para tensoactivos iónicos varía ampliamente de acuerdo a la estructura.

El método propuesto por Davies [33] para el cálculo de valores de HLB para cualquier tipo de tensoactivos, derivado directamente de sus fórmula química, usa un determinado grupo de números empíricos asignados a varios grupos componentes (tabla 2) de emulsificantes, usando la siguiente relación empírica:

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{número de grupos hidrofílicos}) - (\text{número de grupos lipofílicos}) \quad (99)$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

TABLA 2 [33] HLB Y NÚMERO DE GRUPOS

Grupos	Número de grupo
Hidrofilico	
-SO ₃ Na+	38.7
-COO-H+	21.2
-COO-Na-	19.1
N(amina terciaria)	9.4
Éster (en un anillo de sorbitán)	6.8
Éster (libre)	2.4
-COOH	2.1
-O-	1.3
-CH (en un anillo de sorbitán)	0.5
Lipofilicos	
-CH-	
-CH ₂ -	0.475
CH ₃ -	
Derivados	
-(CH ₂ -CH ₂ -O-)	0.33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-)	-0.15

Davies ha demostrado que el HLB calculado con esta ecuación y el HLB determinado experimentalmente es completamente satisfactorio.

2.6.1 BALANCE HIDRÓFILO-LIPÓFILO REQUERIDO (HLBR)

El solo número de HLB asignado a un tensoactivo está definido a 25°C, y en principio no puede proporcionar información sobre el efecto de cualquier variable, es decir no contiene información relativa a interacciones agua-aceite-tensoactivo, el efecto de la temperatura, gradientes de densidad o parámetros químico estructurales o parámetros de tipo termodinámico, pero correcciones empíricas, como el número de balance hidrófilo-lipófilo requerido (HLBR), el cual es un valor confiable por que ha sido obtenido por un extenso trabajo experimental a base de prueba y error, con pruebas de diferentes familias químicas, diferentes proporciones de tensoactivos y diferentes métodos. El HLBR, es un valor promedio de un tensoactivo o mezcla de tensoactivos, determinado para producir la máxima estabilidad en una emulsión de cualquiera de los dos tipos (o/w) o bien (w/o) por lo que el HLBR constituye una herramienta de trabajo valiosa.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La eficiencia para cualquier combinación de emulsificantes, puede ser juzgada por la separación de la fase dispersa, se ha encontrado que pasa a través de un máximo cuando la mezcla contiene una particular concentración del tensoactivo con el número de HLB más grande [15], lo que justifica el uso de las mezclas mejor que un solo tensoactivo. La máxima eficiencia a un mismo valor de HLBR puede ser alcanzada por diversas mezclas de tensoactivos ya que esto depende fundamentalmente de la naturaleza química de los tensoactivos.

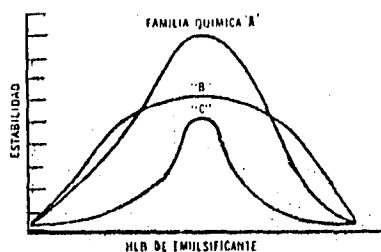


Figura 12 [18]. Estabilidad en función del tipo químico, se puede alcanzar un máximo con diferentes mezclas.

TABLA 3. [15] VALOR DE HLBR DE ACEITES EN EMULSIONES O/W.

COMPUESTO	HLBR
Aceite de cacahuete	6-7
Aceite de jojoba	6-7
Aceite de maíz	8
Aceite semilla de algodón	6
Aceite semilla de girasol	7
Aceite de soya	6
Aceite de ricino	14

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

La aditividad algebraica del HLB del emulsificante, implícita en el sistema de Griffin, permite relacionar los valores de HLB de los emulsificantes con el HLBR de los aceites, el parámetro significativo en la adición es la fracción en peso X_1 de cada uno de los emulsificantes que constituyen la mezcla. La ecuación que expresa la relación entre el HLB de los emulsificantes en la mezcla y el HLBR de los aceites.

$$HLB_1 X_1 + HLB_2 X_2 = HLBR \quad (100)$$

Donde HLB_1 y HLB_2 son los valores de los tensoactivos que forman la mezcla, si el HLBR es conocido, la proporción de cada uno de los tensoactivos es calculada, sabiendo que la suma de las fracciones es igual a uno y que debe existir una diferencia entre los valores de HLB, tal que el HLBR se encuentre entre ambos.

$$HLB_1 > HLBR > HLB_2$$

Como ya mencionamos el HLBR es de origen experimental y por lo tanto carece de fundamentación teórica, el concepto de HLBT (temperatura de balance hidrófilo-lipófilo) desarrollada por K. Shinoda es hasta el momento el parámetro de mejor fundamentación establecido sobre el comportamiento de diagramas de fase en presencia de tensoactivos.

2.6.2 HLB Y COALESCENCIA

En el caso de emulsiones (o/w) estabilizadas por emulsificantes no-iónicos, el emulsificante actúa ligando moléculas de agua estrechamente a la superficie de las gotas de aceite que forman la fase dispersa. Si la coalescencia es debida a la desorción del emulsificante dentro de las gotas de aceite, el agua de hidratación debe ser desplazada. La barrera de energía total (ΣE_b) requerida para este desplazamiento dependerá sobre todo del número y el tipo de grupos hidratados sobre cada molécula del emulsificante, y sobre la fracción de interfase cubierta, θ . Entonces la velocidad de coalescencia es

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

$$V_1 = A_1 e^{-\theta EEh/RT} \quad (101)$$

donde A_1 es un factor de colisión, que incluye la relación volumen-fase de aceite y la viscosidad del agua.

Alternativamente, si la coalescencia depende sobre la desorción del emulsificante no iónico dentro de la fase continua, es decir, hacia el agua, entonces la barrera de energía es determinada por la energía requerida para transferir la cadena hidrocarbonada dentro del medio acuoso, esto es 800 cal/mol por grupo CH_2 [25]. Asumiendo este valor, la velocidad de coalescencia es

$$V_2 = A_2 e^{-800n\theta/RT} \quad (102)$$

donde n es el número de grupos CH_2 en la cadena hidrocarbonada.

Es conocido que los emulsificantes hidrofílicos estabilizan las emulsiones aceite en agua (o/w) [25]. Como el número de grupos hidratados sobre la molécula se incrementa, la estabilidad de la emulsión se incrementa a un valor máximo y entonces decrece. De ahí que el grado de adsorción θ , decrecerá, mientras que la energía de hidratación se incrementará con el número de grupos hidratados, V_1 , proporciona la relación correcta entre la estabilidad de la emulsión y el carácter hidrofílico del emulsificante.

La coalescencia en emulsiones estabilizadas por emulsificantes no-iónicos pueden ser descrita en términos de la energía requerida para la desorción del emulsificante dentro de la fase dispersa. Entonces, la velocidad de coalescencia de las emulsiones aceite en agua (o/w) es

$$V_{o/w} = A_1 e^{-\theta EEh/RT} \quad (103)$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

y para las emulsiones agua en aceite (w/o), la velocidad de coalescencia es

$$V_{w/o} = A_2 e^{-800n\theta/RT} \quad (104)$$

donde A_2 es el factor de colisión hidrodinámico apropiado. Las ecuaciones cinéticas se usan para determinar si una emulsión será del tipo el tipo (o/w) o bien (w/o). En el proceso de emulsificación ambos tipos pueden formarse simultáneamente. El tipo que finalmente se observa dependerá sobre la relativa estabilidad de los dos tipos [25]. Tal que, si el sistema aceite en agua (o/w) es estable, y el sistema agua en aceite (w/o) rompe muy rápidamente, la emulsión es del tipo aceite en agua (o/w).

Al combinar las ecuaciones (103) y (104) para $V_{o/w}$ y $V_{w/o}$ se genera la siguiente relación

$$V_{w/o} / V_{o/w} = A_2 / A_1 e^{0(\Sigma E_h - 800n)/RT} \quad (105)$$

Si $A_1 = A_2$ una emulsión (o/w) se formará si $\Sigma E_h > 800n$ [25], de otro modo la emulsión será del tipo (w/o). La ecuación en forma logarítmica es

$$RT \ln [V_{w/o} / V_{o/w}] = RT \ln [A_2 / A_1] + 0(\Sigma E_h - 800n) \quad (106)$$

Si las viscosidades y los volúmenes de fase son iguales, tal que $A_1 = A_2$,

$$RT \ln [V_{w/o} / V_{o/w}] = 0(\Sigma E_h - 800n) \quad (107)$$

Si se inserta el valor del número de grupo de CH_2 (de la tabla 2, número de grupo CH_2 igual -0.475), en la ecuación (99) del HLB, se tiene la siguiente comparación

$$\text{HLB} - 7/0.475 = \Sigma(\text{número de grupos hidrofílicos})/0.475 - n \quad (108)$$

y

$$RT/800 \theta \ln [V_{w/o} / V_{o/w}] = \Sigma(E_h/800) - n \quad (109)$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Esto genera la siguiente relación, si $A_1 = A_2$, muestra que el sistema HLB tiene una base cinética

$$\ln [V_{w/o} / V_{o/w}] = 2.9 \theta(\text{HLB}-7) \quad (110)$$

y

número de grupo para un simple grupo hidratado = $\Sigma E_H / 1680$

Si el HLB del emulsificante es cercano a 7, o 0 es pequeño, ni uno ni otro tipo de emulsión es favorecida [25].

Davies ha relacionado el tipo de emulsión con el coeficiente de partición del emulsificante entre el agua y el aceite. El cambio de energía libre de la transferencia de emulsificante de la fase acuosa a la fase oleosa es

$$\Delta A_{w \rightarrow o} = -RT \ln (C_o / C_w) \quad (111)$$

donde C es la concentración del emulsificante. El trabajo de transferencia $\Delta A_{w \rightarrow o}$ está compuesto de términos de las partes hidrófilas y lipófilas de la molécula. Entonces

$$\Delta A_{w \rightarrow o} = \Delta A_{w \rightarrow o} (\text{grupos hidrofílicos}) - 800n \quad (112)$$

y

$$RT/800 \ln (C_w / C_o) = \{ \Sigma \Delta A_{w \rightarrow o} (\text{grupos hidrofílicos}) / 800 \} - n \quad (113)$$

al comparar esto con el resultado cinético y si se asume que $A_1 = A_2$, tenemos

$$V_{w/o} / V_{o/w} = (C_o / C_w)^{\theta} \quad (114)$$

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Esta relación corresponde a la regla cualitativa Bancroft, en la que se maneja el concepto de solubilidad y se establece que la fase donde el agente emulsificante es soluble será la fase externa [4, 15, 33].

Una mezcla de emulsificantes es más efectiva estabilizando una emulsión que un emulsificante simple con el valor apropiado de HLB, esto es debido a efectos sobre la fracción de área interfacial cubierta, θ , por los emulsificantes. Esto parece ser razonable para emulsiones aceite en agua o/w, donde la porción hidrofílica del emulsificante no-iónico acuosoluble es grande en longitud y voluminosa.

Asumiendo que la coalescencia es un paso lento, es posible escribir la ecuación general para la velocidad de coalescencia de emulsiones estabilizadas. El cambio de la energía libre sobre la transferencia de especies desde la interfase hacia el interior de las gotas es

$$\Delta A_{i \rightarrow g} = -RT \ln (C_g / \Gamma) \quad (115)$$

donde C_g y Γ se refieren a la concentración de las especies en la gota y en la interfase respectivamente. La velocidad de coalescencia es

$$V = A e^{-\theta \Delta A_{i \rightarrow g} / RT} \quad (116)$$

o

$$V = A e^{\theta \ln (C_g / \Gamma)} \quad (117)$$

Esto se reduce a la simple expresión

$$V = A (C_g / \Gamma)^\theta \quad (118)$$

Esta ecuación para la velocidad de coalescencia se aplica para ambos tipos de emulsión aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o), sin importar si el emulsificante es iónico o no-iónico.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

2.7 TÉCNICAS DE EMULSIFICACIÓN

Las técnicas principales de preparación de emulsiones son: (1) Emulsificación Directa, (2) Emulsificación por inversión de fases y (3) Emulsificación espontánea, estas técnicas pueden ser descritas como procesos basados en la estructura química y física del sistema, es decir en la naturaleza química de los constituyentes, la relación volumétrica de las fases, la temperatura, etc. Existen otras posibilidades de emulsificar i.e. molino coloidal, homogeneizador, vibración ultrasónica [33].

En la emulsificación directa para obtener una emulsión de tipo aceite en agua (o/w) la fase oleosa se agrega directamente a la fase acuosa, mientras se mantiene el sistema en constante agitación, el tensoactivo o mezcla de tensoactivos se disuelven previamente en la fase oleosa. La temperatura a la cual se mezclan las fases depende del estado físico de los constituyentes.

Para formar una emulsión aceite en agua por inversión de fases, inicialmente se forma una emulsión (w/o) cuando se agrega pequeñas cantidades de la fase acuosa a la fase oleosa, y se mantiene el sistema en constante agitación, hasta este momento, el aceite es la fase continua y no el agua, al adicionar una cantidad mayor de agua la emulsión incrementa su viscosidad hasta que el sistema rompe, cuando la emulsión alcanza el punto de inversión, esto se debe al aumento de la fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ_{AGUA}), la emulsión que resulta es una emulsión (o/w) donde la fase dispersa es el aceite.

La emulsificación espontánea a diferencia de las técnicas anteriores que tienen en común el sistema de agitación mecánica, se lleva a cabo en ausencia de agitación mecánica, su principal característica es un valor muy bajo de tensión interfacial, con lo cual la energía de superficie tiende a un mínimo, tal que provoca que este proceso ocurra de manera natural.

FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y HLB DE LOS SISTEMAS INHOMOGÉNEOS

Las características experimentales que presentan las emulsiones (o/w) son: buenas conductoras de la electricidad, diluibles en agua y en general exhiben las propiedades de la fase continua, y en las emulsiones (w/o) son: dieléctricas, pueden ser diluidas en medios no acuosos y dependen de las propiedades de la fase continua [5].

2.8 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD.

Tres grupos de métodos han sido usados para estudiar los resultados de los procedimientos de emulsificación.

1) La *capacidad de emulsión*, o la cantidad máxima de fase dispersa que puede ser emulsificada bajo condiciones específicas, desarrollada por Swift et al.[35], este método dice poco acerca del tamaño de partícula, y el resultado depende de la combinación de aparatos y composición en formas no entendidas aún.

2) La *estabilidad de la emulsión*, por ejemplo, la cantidad de separación de fases que tiene lugar. Comúnmente la velocidad de sedimentación es de un modo u otro estimada, ya sea por gravedad o por sedimentación. La idea básica es que la velocidad de sedimentación depende del tamaño de partícula. Más importante es que la velocidad de sedimentación depende de la floculación de las gotas, y de la aparente viscosidad a muy bajos gradientes de velocidad de la fase continua.

3) Tamaño de partícula, la cual puede ser alguna clase de promedio o distribución total. Algunas veces el número de gotas es determinado, o bien alguna característica que depende del tamaño de la gota, tal como la turbidez bajo condiciones específicas. La distribución del tamaño de partícula, puede por supuesto, alterarse después de la emulsificación, debido a coalescencia, o bien por contracción de Ostwald, a menos que la fase dispersa sea completamente inmisible en la fase continua. Determinar la distribución del tamaño de partícula como una función del proceso y producto de variables está lejos de ser el mejor método de estudio de emulsificación.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen; las operaciones experimentales adoptadas para las determinaciones de: tensión superficial, tensión interfacial, y solubilidad, en la caracterización fisicoquímica del tensoactivo no-iónico, de bajo HLB, denominado en este trabajo *componente P*. Se hace referencia a la técnica que fue empleada en la determinación de estructura química de la fase dispersa, se describen las técnicas utilizadas y se mencionan los criterios que llevaron a la formación de las emulsiones aceite en agua (o/w), se describen los procedimientos empleados en la determinación de los parámetros físicos, de tamaño de partícula o gota, y de viscosidad de las emulsiones obtenidas.

3.1 DETERMINACIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial puede ser referida como la energía libre por unidad de área o fuerza por unidad de longitud de acuerdo con la ecuación (29). Ordinariamente las unidades son ergs por centímetro cuadrado o dinas por centímetro. En el Sistema Internacional de Unidades SI, son joules por metro cuadrado o newtons por metro.

La tensión superficial de los diferentes aceites se determinó por el método del anillo, con un tensiómetro de Du Noüy (CENCO 70535). El principio en que se basa el método es medir la fuerza requerida para separar el anillo de alambre de platino-iridio, de la superficie líquida. En el tensiómetro de Du Noüy la fuerza se mide por medio de un alambre de torsión figura (13).

En la determinación de tensión superficial, el anillo se coloca con sumo cuidado sobre la superficie del líquido y la fuerza necesaria para separarlo de la superficie se mide en dinas/cm sobre la escala del tensiómetro, la cual está graduada como vernier con un intervalo de 0.1-90 dinas/cm.

Antes de calibrar el instrumento es necesario colocar el tensiómetro en un soporte exento de vibraciones y nivelarlo. La calibración consiste en colocar el anillo en el brazo del tensiómetro hasta que la aguja que indica la posición del brazo coincida con la marca de equilibrio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez logrado esto se fija la escala graduada con el indicador de torsión con el cero de la escala. La calibración se lleva a cabo al colocar un peso conocido, M , entre 500-800mg sobre el anillo y balanceado por la torsión en el alambre, la lectura, P , en la escala del tensiómetro es:

$$P = Mg/2L \quad (119)$$

donde M es el peso expresado en miligramos, g es valor de la gravedad, en la Ciudad de México es de 977.9416 cm/s^2 , L es la circunferencia media del anillo en centímetros la cual es proporcionada por el fabricante (6.001 cm) y P es la lectura en la escala es igual a la tensión superficial aparente en dinas/cm. La lectura que se obtiene en el tensiómetro debe coincidir con la calculada por la ecuación (119).

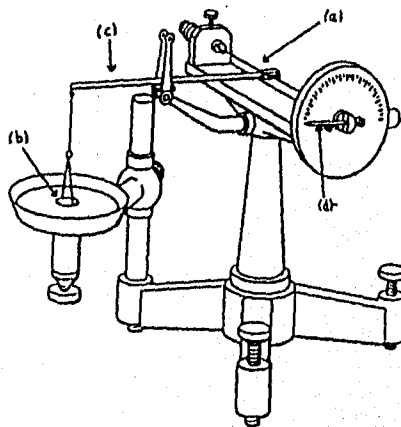


Figura 13. Esquema del tensiómetro de Du Noüy. (a) alambre de torsión, (b) anillo, (c) brazo de torsión, y (d) aguja indicadora del brazo de torsión.

En la determinación de la tensión superficial e interfacial uno de los puntos más importantes es la limpieza del anillo y de la celda que contiene la muestra, dado que las medidas de tensión son altamente sensibles a impurezas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La celda fue lavada con mezcla crómica y se enjuago con agua destilada en cada determinación, en cuanto al anillo de platino-iridio, la porción del anillo que fue sumergida en la muestra se lavó con acetona y posteriormente con agua y se calentó al rojo vivo en la porción oxidante de la flama. Esta operación se efectuó en cada una de las determinaciones.

A cada uno de los aceites se les midió la tensión superficial, el aceite fue colocado en una celda, de diámetro de 6 cm con unión esmerilada 24/40, la cual se elevó hasta que el anillo de platino-iridio hizo contacto con la superficie, evitando la curvatura que se forma entre el líquido y las paredes de la celda. Se incrementó la torsión en el alambre por rotación, el anillo se separa al mismo tiempo que la celda se desliza lentamente hacia abajo con velocidad tal que el brazo indicador permanezca en equilibrio con el indicador en cero mientras la superficie esté distendida, esto reduce la distorsión de la película y la formación de ángulo líquido antes de la separación y así aumenta su exactitud. Este doble movimiento continua hasta que la película se rompe, cuando la tensión en el alambre es igual a la tensión requerida para separar el anillo de la superficie.

De acuerdo con la ecuación (51), sabemos que la tensión superficial es una función dependiente de la temperatura y por ello es necesario su control. Se determinó el valor de tensión superficial al *componente P*, con un sistema de control de temperatura provisto por la celda de doble pared de vidrio y un baño térmico. La temperatura se controló a un valor constante por medio de un baño termostático (Cole Parmer 1268-14) desde 25 a 60 \pm 0.02 °C. Para asegurar el valor de la temperatura se conecto a un termómetro digital de cuarzo (Cole Parmer 8502-20) a la salida de la circulación de agua de la celda, figura (14). Los datos obtenidos se reportan en la tabla I, del capítulo IV.

Con el mismo procedimiento pero a temperatura fija de 25 \pm 1°C se determinó la tensión interfacial para las fases saturadas agua y *componente P* que se reportan en la tabla II-B; Se determino la tensión superficial de los aceites puros: almendras, ajonjolí, aguacate, germen de trigo, girasol, aceite de silicona y miristato de isopropilo, los valores obtenidos se reportan en la tabla V, del capítulo IV.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

De las mezclas homogéneas que se obtuvieron de las pruebas de solubilidad de los siguientes aceites: de almendras, aguacate, ajonjolí, miristato de isopropilo cada uno con el *componente P* en proporción 50:50 por ciento en peso, se les determinó el valor de tensión superficial, a temperatura fija de 25 ± 1 °C, los datos se reportan en la tabla VI

Por último se midió la variación de la tensión superficial del aceite de ajonjolí con el incremento gradual del 10 por ciento en peso del *componente P*, los valores obtenidos se reportan en la tabla VIII del capítulo IV.

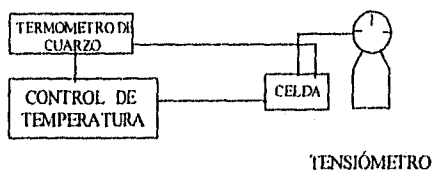


Figura 14. Equipo utilizado en la determinación de la tensión con control de temperatura.

3.2 DETERMINACIÓN DE TENSIÓN INTERFACIAL

Para determinar la tensión interfacial entre agua y otro líquido menos denso que esta, con el tensiómetro de Du Noüy.

Se coloca en la celda un volumen conocido de agua, se eleva la celda hasta que el anillo se encuentre inmerso entre 5-7 mm en el agua, entonces una cantidad del líquido de menor densidad equivalente a la del agua, se vierte cuidadosamente sobre la superficie del agua, se ajusta el anillo hasta que se encuentre en la interfase y el brazo indicador en equilibrio en posición cero de la escala.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Entonces el anillo se jala por convención, del agua hacia el líquido de menor densidad [12]. Con el incremento en la torsión del alambre y deslizando la celda hacia abajo, de la misma forma como se realizó para la tensión superficial, se obtiene la lectura de tensión interfacial aparente, P.

Para cada lectura obtenida directamente en la determinación de tensión superficial e interfacial, P, es un valor aparente que requiere de un factor de corrección, F, posterior, el cual se obtiene del trabajo original de Harkins y Jordan [12] que toma en cuenta el volumen del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre no sea cero sino 2r. figura (15). La masa levantada por el anillo se obtiene como:

$$m = 4\pi RP/g \quad (120)$$

Con la densidad del aceite o las densidades en la mezcla de aceites, se obtiene el volumen levantado por el anillo

$$v = m/\rho \quad (121)$$

Una vez obtenidos los valores de v y de R, de la razón R/r (54.5 valor que proporciona el fabricante) se obtiene la razón R³/v la cual permite leer el factor de corrección, F, de las tablas publicadas por Harkins y Jordan [12], al multiplicar el valor aparente de la tensión superficial e interfacial por este factor obtenemos el valor real de la tensión.

$$F = (\sigma / \sigma_{ideal}) \quad (122)$$

$$\sigma = (Mg/4\pi R)* F \quad (123)$$

$$\sigma = P* F \quad (124)$$

Donde M es la masa del líquido soportada por el anillo, R es el radio interior del anillo, r es el radio del alambre del anillo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

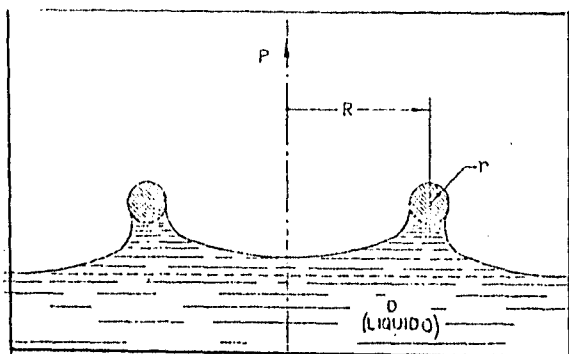


Figura 15 [12]. Distensión de la superficie durante la medición de la tensión superficial cuando el desplazamiento del anillo es pequeño y justamente antes de la ruptura.

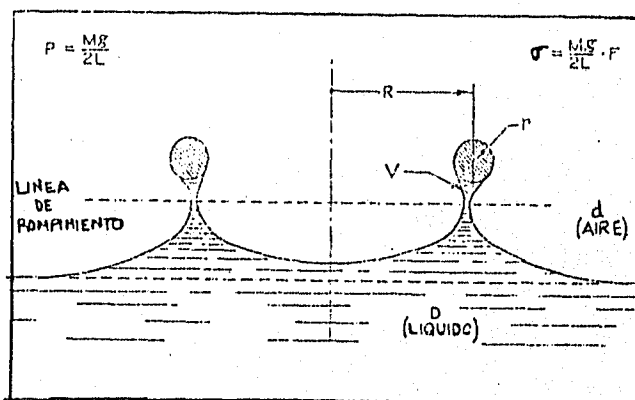


Figura 16[12]. Condición de la película superficial en el punto de rompimiento.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3 DETERMINACIÓN DE SOLUBILIDAD

Se determinó la solubilidad de cada uno de los aceites frente al *componente P*, y la solubilidad del *componente P* frente a cada uno de los aceites; la concentración se manejó en por ciento en peso, las determinaciones se realizaron a temperatura y presión fijas. Puesto que la solubilidad es una función dependiente de la temperatura, se utilizó el control de temperatura (Haake NK 22, 1500VA, No. 73205), simultáneamente con un termómetro de cuarzo (HP 2801A), con una resolución de ± 0.001 °C, como se muestra en la figura (17).

Cada uno de los aceites se colocó en la celda anteriormente descrita y el otro se vertió por medio de una bureta de 50 ml con graduación de 0.1ml, con doble pared de vidrio por donde circuló agua a temperatura constante, el sistema se mantuvo bajo agitación y la adición de uno de los aceites se continuó, hasta cuando el aceite de la bureta se vertió totalmente, o bien si el sistema presentaba dos fases y se observa una opalescencia o turbidez, lo que nos indicó que llegamos a la solubilidad límite de una de las fases. Este cambio de fase se observó únicamente con el aceite de germen de trigo, la apreciación fue visual.

Se analizó la solubilidad a 25 ± 0.5 °C de ocho aceites y dos ácidos grasos frente al *componente P*, tabla IV-A y la solubilidad del *componente P* frente a los mismos aceites, tabla IV-B los dos ácidos grasos fueron esteárico y oleico, debido a que son los principales constituyentes de los aceites naturales, con excepción en la temperatura de determinación de la solubilidad del ácido esteárico, se realizó en el intervalo de temperatura de 76-80°C, por ser sólido a temperatura ambiente. Se realizaron pruebas alternativas con aceites sintéticos como aceite de silicona y nonilfenol etoxilado (10 moles de óxido de etileno).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

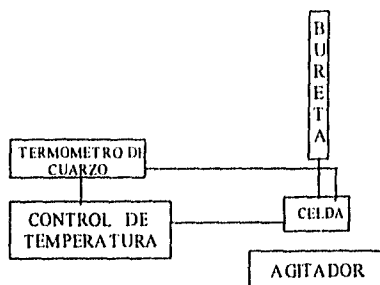


Figura 17.. Equipo utilizado en la determinación de solubilidad de mezclas binarias.

3.4 DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURA QUÍMICA.

La determinación de estructura química se realizó a través del departamento de química analítica. El análisis cuantitativo preciso de la composición química de los aceites se obtuvo por cromatografía en fase vapor; ésta se realizó al transformar los triglicéridos en sus componentes primarios glicerol y ácidos grasos, posteriormente se separan los ácidos grasos libres, los que se esterifican en sus correspondientes ésteres metílicos con el objeto de hacerlos volátiles y se someten al análisis cromatográfico, con los resultados obtenidos se hace la identificación y cuantificación, la cual se reporta en el Apéndice C.

El análisis cuantitativo de los componentes de cada aceite, se identifica y se calcula el área bajo la curva de cada señal presente, de manera general altura por amplitud, la concentración es proporcional al área bajo la curva $C \propto A$, en la siguiente ecuación vemos que la proporcionalidad esta dada por F_i , que es el factor de respuesta de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, esto es $C = F_i \cdot A_i$, cada éster metílico tiene un factor de respuesta, pero en el caso de los ésteres de ácidos grasos estos son muy cercanos a la unidad, $F_i \approx 1$, tal que se puede decir que la concentración es igual al área $C = A$ [16]

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó un análisis adicional al consultar en la literatura [31], el contenido reportado de ácidos grasos saturados e insaturados presentes en cada uno de los aceites, tablas X a la XIV, que manejamos los valores obtenidos con el mismo método de Cromatografía de gases, CGL, y con el fin de hacer una comparación entre la caracterización de los aceites utilizados en la fase dispersa de las emulsiones reportadas en este trabajo y la composición de los aceites comúnmente reportada se obtuvo la tabla XV.

3.5 FORMACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W).

CRITERIOS DE FORMACIÓN DE LAS EMULSIONES ACEITE EN AGUA.

Las emulsiones se prepararon bajo los siguientes parámetros, proporción 1:9 en la relación volumétrica de las fases, concentración del tensoactivo o mezcla de tensoactivos a 20 y 40 por ciento base aceite, valor de HLB del emulsificante y valor HLBR de los aceites vegetales en el intervalo de 6 ± 1 , valor mínimo de tensión interfacial, estructura química intrínseca de los constituyentes de la fase oleosa y balance en la afinidad de los grupos hidrófilo y lipófilo dentro de la mezcla de tensoactivos con la restricción de mantenerse dentro del intervalo de HLBR. Cada uno de estos parámetros se ensayo por etapas con un grupo arbitrario de muestras.

Con respecto a la relación de fases, en general las emulsiones aceite en agua (o/w) o las emulsiones agua en aceite (w/o) son altas en relación volumétrica de la fase dispersa, esto implica altas viscosidades de acuerdo con la inversión de fases y por lo tanto segregación lenta, estabilidad aparente por viscosidad. En este trabajo fijamos la relación de las fases aceite-agua en proporción 1:9, con esta concentración de la fase dispersa (ϕ) se consideran como emulsiones diluidas, con lo que se pretende obtener segregación de las fases y evitar la estabilidad aparente por viscosidad y/o detectar estabilidad por efectos superficiales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los emulsificantes utilizados, son de carácter no-iónico, y pertenecen básicamente a familias químicas análogas en estructura con los aceites vegetales; esto es, ésteres ácidos de sorbitán (tensoactivos de carácter lipófilico familia del Span), y ésteres ácidos de sorbitán polióxietilén (tensoactivos de carácter hidrófilico familia de los Tween).

En las emulsiones basadas en estructura de la fase oleosa, se consideró el análisis estructural obtenido en forma global de los aceites y los tensoactivos que se seleccionaron de acuerdo a analogía estructural con la fase oleosa fueron monolaurato de sorbitán emulando la parte saturada y mono-oleato de sorbitán emulando la parte insaturada, ambos tensoactivos en estado líquido a temperatura ambiente.

En las emulsiones donde se utilizaron mezclas de tensoactivos hidrofílicos y lipofílicos en proporción óptima (50:50), el HLBR se calculó de acuerdo a la ecuación (100), de todas las combinaciones posibles de las dos familias de tensoactivos mencionadas, se tomó en cuenta como única restricción el intervalo de $HLBR=6\pm 1$, para elegir cada una de las mezclas ensayadas.

En la preparación de emulsiones aceite en agua (o/w) se recomienda de acuerdo con la tabla, utilizar emulsificantes con un valor de HLB entre 8-18, valores que se encuentran por arriba del $HLBR= 6\pm 1$ de los aceites vegetales, los valores que manejamos en este trabajo son atípicos para las emulsiones aceite en agua.

Generalmente existen dos tensoactivos en una emulsión, uno lipofílico y otro hidrofílico, por lo que existe mas de una forma de incorporarlos a la emulsión. Entre estas formas, una es agregar el tensoactivo lipofílico a la fase oleosa y el tensoactivo hidrofílico a la fase acuosa, sin embargo existe un fuerte argumento para agregar ambos a la fase oleosa.

Método que utilizamos en la adición de los emulsificantes, dado que si se divide la localización de los tensoactivos el valor de HLB varía constantemente durante el proceso de mezclado hasta que la ultima gota de cualquiera de las fases se haya agregado y por otro lado, si ambos tensoactivos están en la fase oleosa, el valor de HLB es constante durante todo el proceso de mezclado [17].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

De las diferentes técnicas de emulsificación, ya mencionadas para la la preparación de emulsiones aceite en agua (o/w), se utilizó la técnica de emulsificación directa para todas las emulsiones de aceite de: almendras, ajonjolí, cártamo, girasol y maíz, mientras que para las emulsiones de aceite de ricino se prepararon por: emulsión directa e inversa.

PREPARACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA

Las preparación de las emulsiones se realizó pesando cada uno de los componentes en una balanza analítica Mettler (modelo PM400) con una precisión de ± 0.001 g. Esto es, 5 g. representan la fase oleosa, la cual está constituida por 20 por ciento de tensoactivo y 80 por ciento de aceite, y 45g. de agua representa la fase acuosa. La proporción de las fases (relación 1:9) se mantuvo constante para todas las emulsiones. El sistema permanece en constante agitación durante el proceso de emulsificación. Este procedimiento se repite con cada uno de los sistemas emulsificados reportados.

Las emulsiones reportadas en las tablas XVI hasta la XXII se prepararon por la técnica de *emulsión directa*. Los aceites de: ajonjolí, almendras, cártamo, girasol, y maíz antes de ser emulsificados, fueron mezclados previamente con el (o la mezcla) de emulsificante(s), si éstos se encontraban en forma líquida a temperatura ambiente, pero si los tensoactivos eran sólidos a temperatura ambiente se elevó su temperatura 10°C por encima de su punto de fusión antes de mezclarse, mientras que al agua se le incremento la temperatura 15°C más que la de los sólidos, antes de añadir *directamente* la fase oleosa a la fase acuosa, el sistema se mantiene en constante agitación durante el proceso de adición, una vez formada la emulsión se deja a temperatura ambiente.

De forma simultánea a cada una de las composiciones anteriores, se le adicionó un 10 por ciento en peso base aceite del tensoactivo no-iónico, de bajo HLB, que en este trabajo denominamos *componente P*, independientemente de la concentración y mezcla de tensoactivos. Esto tiene como objetivo corroborar los resultados de las determinaciones de tensión superficial e interfacial, que muestran al *componente P*, como un auxiliar o coadyuvante en el abatimiento de la tensión interfacial.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los resultados de estas pruebas se reportan en forma paralela en las tablas con el mismo número pero con la letra A esto es, de la tabla XVI-A hasta la tabla XXII-A

La segunda técnica de *emulsión inversa*, resultó mejor que la emulsión directa para el caso particular del aceite de ricino tablas XXIII Y XXIII-A, aún cuando sólo se reportan la emulsión obtenida por emulsión inversa. Inicialmente se forma una emulsión agua en aceite (w/o) agregando pequeñas cantidades de agua la mezcla de aceite de ricino y aceite de ricino etoxilado (tensoactivo), se mantuvo el sistema en agitación constante, hasta aquí el aceite es la fase continua y el agua la fase dispersa pero conforme incrementamos paulatinamente una mayor cantidad de agua la emulsión se incrementa su viscosidad hasta que el sistema se invierte, en este punto la emulsión alcanza el punto de inversión y la fase dispersa ahora es el aceite y la fase continua es el agua, resultando la emulsión aceite en agua (o/w).

Las preparaciones de las emulsiones se realizó pesando cada uno de los componentes en una balanza analítica Mettler (modelo PM400) con una precisión de ± 0.001 g. La fase oleosa esta constituida por 20 por ciento de tensoactivo y 80 por ciento de aceite, 5 g. de la fase oleosa se adicionan gradualmente a 45g. de agua (relación 1:9) esta relación se mantuvo constante para todas las emulsiones reportadas. El sistema permanece en constante agitación durante el proceso de emulsificación, se repite con cada uno de los tensoactivos.

Una vez obtenidas las emulsiones se observó la estabilidad de estas a temperatura ambiente de 25 °C en un periodo mínimo de 24 hrs, a intervalos de 7 días y 30 días, y como máximo 365 días. Las emulsiones que se mantuvieron estables en este intervalo de tiempo se reportaron como estables. Una vez obtenidas se procedió a la determinación del tamaño de partícula y la evaluación de la viscosidad.

La segregación nos permite evaluar la tendencia de las emulsión a formar cualquiera de los dos tipos d emulsiones (o/w) o (w/o) y a través del seguimiento del desarrollo de la fase oleosa con respecto al tiempo, lo que nos permite relacionar la segregación de las fases con la estabilidad experimental alcanzada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.6 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

La determinación de tamaño de partícula se llevo a cabo por el método óptico, donde se midió directamente a través del microscopio óptico de contraste de fases (Microestar IV. Reichert-Jung) con escala micrométrica en el ocular y fuente de luz tusgeno-halogeno de 29W, 6V.

La muestra de la emulsión a evaluar, se colocó sobre un portaobjetos, posteriormente se coloca el cubreobjetos evitando introducir burbujas de aire para obtener una película homogénea, el portaobjetos se coloca sobre la base giratoria del microscopio, se abre el diafragma completamente. Se selecciona el tipo de objetivo adecuado con el tamaño de las partículas observadas, la muestra puede ser rotada 360° hasta ajustar la lectura en el micrómetro del ocular. La rotación se lleva a cabo mediante dos tornillos de ajuste fino colocados a los lados de la placa porta muestras con movimientos a la derecha y a la izquierda .

La imagen se centra moviendo el condensador por la rotación de estos dos tornillos simultáneamente. El microscopio cuenta con cuatro controles de iluminación en la base, uno de ellos regula: la intensidad de luz, y otro es un filtro azul. Si existe birrefringencia en la emulsión, se puede observar debido a la polarización que presentan los cristales líquidos, los cuales tienen dos índices de refracción que producen la polarización de la luz.

Una vez obtenidas las condiciones necesarias se realizaron las medidas, los datos obtenidos se reportan en micras (μ), la escala micrométrica que se encuentra en el ocular tiene diez divisiones cada una de las cuales le corresponde un valor en micras ($1\mu = 1 \cdot 10^{-4}$ cm) de acuerdo al objetivo seleccionado.

10X-20 μ * división

40X- 5 μ * división

100X- 2 μ * división

otra escala ortogonal a esta, tiene 20 divisiones y cada una de ellas representa la mitad del valor de la primera de tal forma que las dimensiones que se pueden medir con ambas escalas son desde 1 μ hasta 200 μ .

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las emulsiones por definición tienen un valor mínimo de tamaño de gota igual a 1μ sin tener un límite fijo para un máximo. Los datos principales que se reportan en este trabajo son el tamaño de gota promedio y la varianza, recordando que se trata de una suma discreta de valores.

Se determino el tamaño de partícula de las emulsiones estables que corresponden a la tabla XVIII con la mezcla de tensoactivos monopalmitato de sorbitán y mono-oleato de sorbitán [Span 40/Span 80] y de las emulsiones estables de la tabla XVIII-A donde se estudia el efecto del *componente P* con las mismas composiciones de la mezcla de tensoactivos. Los datos obtenidos se reportan en las tablas XXIV y XXIV-A respectivamente.

Se determino el tamaño de partícula de las emulsiones estables obtenidas de las tablas XXI y XXI-A, basadas en la proporción óptima de la mezcla de emulsificantes y al mismo tiempo el efecto del *componente P*. Los datos obtenidos se reportan en las tablas XXV y XXVI respectivamente.

3.7 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD

La determinación de esta propiedad se empleo el viscosímetro Brookfield (LVT 27645) figura (18). El viscosímetro mide la fuerza requerida para que la aguja rote en el fluido, es decir la fuerza con la que se opone el fluido al movimiento de la aguja.

Se realizaron las medidas de viscosidad de manera análoga para todas las emulsiones reportadas en la tabla XVIII-A, se efectuaron a temperatura ambiente, la muestra se colocó en una celda de vidrio con diámetro de 4.5cm y 7.0cm de largo aproximadamente $3/4$ del volumen interno, se sumerge la aguja hasta la marca de inmersión dentro de la emulsión, aquí es deseable que la aguja esté centrada en la celda de forma que evite efectos de curvatura.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La lectura directa obtenida es la viscosidad aparente la cual se corrige por el factor de tablas para obtener el valor experimental real. Este factor depende de la velocidad en r.p.m. y el número de aguja empleada.

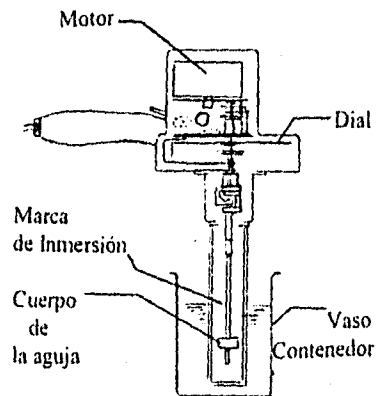


Figura 18. Esquema del viscosímetro de Brookfield.

CAPITULO IV

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL COMPONENTE P.

4.1.1 TENSIÓN SUPERFICIAL DEL COMPONENTE (P) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Los valores de tensión superficial aparente del *componente P* fueron obtenidos por el método del anillo de Du Noüy, la temperatura fue controlada en el intervalo de 25-60 ± 0.02 $^{\circ}\text{C}$. En la tabla 1 se observan los valores de tensión superficial, σ , obtenidos al multiplicar el valor aparente de la tensión superficial, P, por el factor de corrección, F, de Harkins y Jordan [12].

TABLA 1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL COMPONENTE P.

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	P (dinas/cm)	n	s	R^3/v	F	σ (dinas/cm)
25 \pm 0.02	35.5	10	0.13	1.89	0.893	31.7
30 \pm 0.02	35.2	10	0.08	1.91	0.893	31.4
35 \pm 0.02	34.7	10	0.08	1.94	0.891	30.9
40 \pm 0.02	34.3	10	0.07	1.95	0.891	30.6
45 \pm 0.02	33.8	10	0.06	1.99	0.890	30.1
50 \pm 0.02	33.3	10	0.07	2.01	0.890	29.6
55 \pm 0.02	33.0	10	0.06	2.04	0.886	29.2
60 \pm 0.02	32.0	10	0.06	2.06	0.886	28.9

n número de datos

s desviación estándar

v volumen levantado por el anillo

R radio del anillo

ρ densidad del *componente P* a 25 $^{\circ}\text{C}$.

*se obtuvo experimentalmente por el método del picnómetro

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2L}$$

$$v = \frac{m}{\rho}$$

$$L = 6.001$$

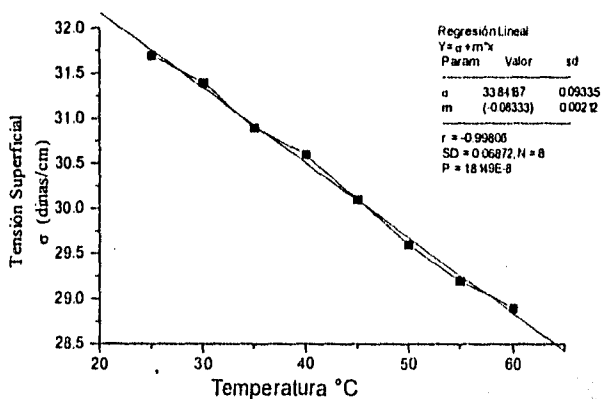
$$R^3 = 0.8712$$

$$g = 977.9416 \text{ m/s}^2$$

$$\rho = 0.9465^*$$

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

**GRÁFICA 1. TENSIÓN SUPERFICIAL DEL COMPONENTE P
VERSUS TEMPERATURA**



De la gráfica se extrae la pendiente, m:

$$m = (d\sigma/dT)_{p,ni} = -0,083$$

De acuerdo con la relación obtenida de la ecuación de Gibbs (32), donde la variación de la tensión superficial con respecto al cambio en la temperatura expresa la entropía superficial específica [1], podemos relacionar el valor obtenido de la pendiente, m, con la estructura del líquido

$$d\sigma/dT = -S^s$$

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La comparación del valor $-S^s$ del *componente P* obtenido del valor de la pendiente de la gráfica 1, con los valores de $(d\sigma/dT)$ reportados en la tabla (4) para diferentes líquidos, sugiere que la estructura del *componente P*, se comporta de manera análoga a la estructura del etanol, el incremento en la temperatura afecta poco la estructura del *componente P* de acuerdo con los datos, dado que, para valores mayores de entropía superficial ($-S^s$) mayor será su variación en estructura.

TABLA 4 [1]. DEPENDENCIA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA

Líquido	σ (dinas/cm)	Temperatura (°C)	$d\sigma/dT$
He	0.308	2.5 °K	-0.07
N ₂	9.71	75 °K	-0.23
Etanol	22.75	20	-0.086
Agua	72.75	20	-0.16
NaNO ₃	116.6	308	-0.050
C ₇ F ₁₄	15.70	20	-0.10
Benceno	28.88	20	-0.13
n-Octano	21.80	20	-0.10

Del valor obtenido de entropía superficial se deduce que la estructura del componente P sufre modificaciones de menor magnitud igual a las que sufre el metanol, esto es, a nivel de fuerzas dipolo, mientras que el valor obtenido comparado con el valor del benceno nos indica que las variaciones de la estructura del benceno deben de ser mayores.

4.1.2 TENSIÓN SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS PUROS Y DE FASES SATURADAS

En la tabla II-a se reportan los datos obtenidos de la determinación de tensión superficial de los líquidos puros: agua y *componente P* y en la tabla II-B se reportan los valores de tensión superficial obtenidos de las fases saturadas, es decir, la fase acuosa saturada por el *componente P* e inversamente. La tensión superficial de los líquidos puros y de las fases saturadas se determinó a temperatura de 25°C.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA II-A. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS LÍQUIDOS PUROS

compuesto puro	ρ	σ (dinas/cm)
Agua	0.99704	72.14
<i>Componente P</i>	0.9465 *	31.7

TABLA II-B. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS FASES SATURADAS

Fase Saturada	P (dinas/cm)	n	s	F	R ² /v	σ (dinas/cm)
Agua- <i>componente P</i>	38.5	10	0.06	1.84	0.895	34.5
<i>Componente P</i> -agua	35.3	10	0.09	1.90	0.893	31.5

De la comparación de los valores obtenidos de tensión superficial en las tablas II-A y II-B se observa el abatimiento que se produce en la tensión superficial del agua por la presencia del *componente P*, es una diferencia de 35.64 dinas/cm, entre la tensión superficial del componente puro y la fase saturada, mientras que la tensión del *componente P* permanece casi inalterable, presenta una diferencia de tensión superficial entre el componente puro y la fase saturada de 0.2 dinas/cm.

En términos de solubilidad, los datos indican que el *componente P*, contiene en su estructura un grupo polar que al interaccionar con las moléculas de agua, disminuye los enlaces de hidrógeno abatiendo de ese modo el valor de la tensión superficial del agua; por otra parte la fase saturada del *componente P* revela el carácter fuertemente hidrofóbico.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

4.1.3 TENSIÓN INTERFACIAL DEL COMPONENTE P.

En la tabla III se reporta el valor obtenido de tensión interfacial del componente P y agua, en una relación volumétrica (1:1) determinado a temperatura ambiente 25°C.

TABLA III TENSIÓN INTERFACIAL DEL COMPONENTE P / AGUA

Mezcla	P (dinas/cm)	n	s	F	R/v	$\sigma_{o/w}$ (dinas/cm)
Componente P / Agua	1.7	12	0.31	0.886	2.11	1.5

TABLA 5 [17]. TENSIÓN INTERFACIAL EXPRESADA COMO ÍNDICE DE POLARIDAD PARA ACEITES COMÚNMENTE UTILIZADOS EN LA FASE OLEOSA

Aceites Comunes	Índice de polaridad (dinas/cm)	
Isoparafina (C ₁₂ -- C ₁₄)	53.0	
Aceite mineral (aceite parafínico <i>perliquidum</i>)	43.7	NO POLAR
Aceite mineral (aceite parafínico <i>subliquidum</i>)	38.3	
Dimeticona(aceite de silicona 20 cps.)	26.2	
Palmitato de isopropilo	25.2	
Octil dodecanol	24.8	
Miristato de isopropilo	24.2	
Octil palmitato	23.1	
Hexametil disiloxano	22.7	
Estearato de isopropilo	21.9	
Aceite de jojoba	20.8	POLAR
Aceite de cártamo	20.5	
Aceite de almendras	20.3	
Aceite de girasol	19.3	
Aceite de aguacate	18.3	
Aceite de oliva	16.3	
Aceite de ricino	13.7	
Aceite de germen de trigo	8.3	

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La comparación del valor de tensión interfacial, $\sigma_{o/w}$, obtenido para el *componente P* de la tabla III con los valores interfaciales de la tabla (5) que se encuentran en orden de polaridad, se encuentra que *el valor obtenido de la tensión interfacial que produce el componente P es el mas bajo de los valores reportados*, y de acuerdo con la ecuación (28) el gasto de energía disminuye, por lo tanto se deduce que a mayor polaridad menor requerimiento de energía, para un valor bajo de tensión interfacial menor energía es requerida para formar una emulsión, por lo genera, la energía de superficie en la frontera de las fases frecuentemente determina si el proceso es plausible o no.

Sabemos que existen diferentes clases de fuerzas intermoleculares (dispersión, dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno, etc) sin embargo es importante hacer notar que estas interacciones entre dos líquidos L1-L1 o L2-L2 pueden no tener la misma contribución en la mezcla L1-L2, como se muestra en la figura 19.

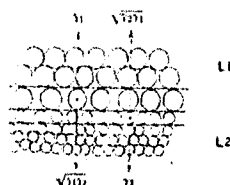


Figura 19[1]. Modelo para el cálculo de la tensión interfacial propuesto por Good-Fowkes.

Existe una ecuación de origen teórico que relaciona este tipo de interacciones, fue propuesta por Fowkes [1], para un sistema agua-hidrocarburo (L1-L2). En el sistema hidrocarburo-agua la energía potencial para el agua contiene importantes contribuciones de los enlaces de hidrógeno, mientras que en el hidrocarburo estas contribuciones están ausentes.

$$\sigma_{w,11} = \sigma_w + \sigma_H - 2(\sigma_w^d \sigma_H)^{1/2} \quad (116)$$

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

donde σ_w^d es la contribución a la tensión interfacial del agua por efectos de dispersión solamente, σ_w es la tensión superficial del agua pura y σ_H es la tensión superficial del hidrocarburo. Esta ecuación representa una forma alternativa de conocer el valor de la tensión interfacial, si se calcula la tensión interfacial del hidrocarburo y de tablas se obtiene el valor de σ_w^d , reportado a la misma temperatura.

4.1.4 SOLUBILIDAD DE LOS CONSTITUYENTES DE LA FASE OLEOSA

Para conocer la compatibilidad de los constituyentes de la fase oleosa, se realizó la determinación de la solubilidad para el sistema binario constituido por el *componente P* y cada uno de los aceites. La determinación se realizó a temperatura de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ para la mayoría de los aceites, excepto para el ácido esteárico que es sólido debido a la estructura de cadena saturada, a temperatura ambiente; la determinación se realizó en el intervalo de $76-80^\circ\text{C}$.

En la tabla IV-A se reporta el resultado que se obtuvo de cada solución binaria de aceite y *componente P*. Donde la fracción en peso, que se varió fue la del *componente P* y la fracción en peso de cada uno de los diferentes aceites se mantuvo fija.

En la tabla IV-B se reportan las solubilidades obtenidas de forma análoga a la tabla IV-A solo que la fracción en peso que varió fue la de los aceites y la fracción en peso que se mantuvo fija fue la del *componente P*, con lo cual se obtiene el diagrama completo del sistema binario explorado por la izquierda y por la derecha.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA IV-A SOLUBILIDAD DEL *COMPONENTE P* FRENTE A LOS DIFERENTES ACEITES.

ACEITES	Solubilidad (% peso)	Temperatura (° C)
Aceite de almendras dulces	100	25 ± 0.5
Aceite de aguacate	100	25 ± 0.1
Aceite de ajonjolí	100	25 ± 0.2
Aceite de cártamo	100	25 ± 0.2
Aceite germen de trigo	51.5	25 ± 0.5
Aceite de girasol	100	25 ± 0.2
Aceite de Silicona	0.2	25 ± 0.1
Miristato de isopropilo	100	25 ± 0.5
Ácido esteárico	100	≈ 76 - 80
Ácido oleico	100	25 ± 0.2
Nonilfenol 10M (OE)	100	25 ± 0.2

En la tabla IV-A se observa que el aceite de germen de trigo y el *componente P* son solubles en proporción 1:1 hasta una concentración cerca de 50% cuando el *componente P* es el que se adiciona a una cantidad fija de aceite, por encima de esta concentración se presentan sólidos suspendidos, lo cual indica que el *componente P* llegó a un punto de solubilidad límite.

La mezcla que se obtiene del ácido esteárico más *componente P* es sólida cremosa a temperatura ambiente, en el Apéndice D se muestran las termografías del ácido esteárico puro y la de la mezcla que se obtiene en esta prueba de solubilidad, del ácido esteárico más el *componente P*, la comparación de estas termografías revela que el *componente P* abate fuertemente el punto de fluidez del ácido esteárico de 40.77°C a 24.11°C, de acuerdo con este resultado y la ecuación (28), la cantidad de energía requerida para emulsificar el ácido esteárico será menor con la adición del *componente P*, que la energía requerida para emulsificar el ácido puro.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA IV-B SOLUBILIDAD DE LOS ACEITES FRENTE AL *COMPONENTE P*.

ACEITES	Solubilidad (% en peso)	Temperatura (° C)
Aceite de almendras dulces	100	25 ± 0.5
Aceite de aguacate	100	25 ± 0.1
Aceite de ajonjolí	100	25 ± 0.2
Aceite de cártamo	100	25 ± 0.2
Aceite germen de trigo	6.6	25 ± 0.5
Aceite de girasol	100	25 ± 0.2
Aceite de Silicona	0.3	25 ± 0.1
Miristato de isopropilo	100	25 ± 0.5
Ácido esteárico	100	≈76 - 80
Ácido oleico	100	25 ± 0.2
Nonilfenol 10M (OE)	100	25 ± 0.2

Mediante este procedimiento, se verificaran los casos de solubilidad total o solubilidad limitada. Los resultados de ambas tablas nos dicen que se presenta solubilidad límite asimétrica en el caso del aceite de germen de trigo y el aceite de silicona se dice por convención que es insoluble. Los resultados de solubilidad muestran el carácter altamente lipofílico del *componente P*; dado que presenta solubilidad del cien por ciento en la mayoría de los aceites probados.

4.1.5 TENSIÓN SUPERFICIAL DE ACEITES PUROS Y TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA MEZCLA DE ACEITES

En la tabla V se reportan los datos de la tensión superficial de los aceites puros determinada a 25±1°C. En la mayoría de los casos se reportan dos valores de densidad para cada aceite, estos valores fueron obtenidos de la literatura [31, 34], el cálculo del cociente R^3 / ν se realizó con ambos valores, y ambos conducen al mismo factor de corrección, F.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA V. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS ACEITES PUROS A $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$

Aceites	ρ a 25°C	P (dinas/cm)	n	s	R^2/v	F	σ (dinas/cm)
Compuesto P	0.9465	35.5	10	0.13	1.89	0.893	31.7
Almendras dulces	0.925 0.933	36.0	5	0.04	1.80	0.896	32.3
Ajonjolí	0.916 0.920	36.0	5	0.43	1.81	0.896	32.2
Aguacate	0.9127	35.9	5	0.07	1.93	0.893	32.2
Germen de trigo	0.925 0.933	31.8	5	0.10	2.09 2.08	0.886	28.2
Girasol	0.915 0.919	36.4	5	0.04	1.78 1.79	0.896	32.6
Silicona	0.9755	23.5	5	0.04	2.95	0.863	20.3
Miristato de isopropilo	0.8532	31.4	5	0.04	1.93	0.893	28.0

En la tabla VI la tercera columna contiene los valores obtenidos de la determinación de tensión superficial de las mezclas, obtenidas en la prueba de solubilidad, de aceite y *componente P*. La determinación se llevó a cabo a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. En la misma tabla en la segunda columna se proporcionan los valores de tensión superficial de los aceites puros con el fin de comparación.

TABLA VI TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS ACEITES PUROS, TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEZCLAS DE ACEITE / COMPONENTE (P) EN PROPORCIÓN 50:50.
A $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$

Aceites	σ compuesto puro	σ aceite/componente P 50:50
Componente P	31.7	---
Almendras dulces	32.3	32.2
Aguacate	32.2	29.0
Ajonjolí	32.2	31.8
Girasol	32.6	32.2
Miristato de isopropilo	28.0	28.5

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA 6 [30]. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL (DINAS/CM) DEL AGUA Y ACEITES VEGETALES.

Temperatura °C	Agua	Aceite de semilla de algodón	Aceite de coco	Aceite de oliva
0	72.6			
20	72.8	35.4	33.4	33.0
30	71.2			
50	67.9	31.3	28.4	
80	62.6			
100	58.9			
130		27.5	24.0	

De la comparación de los valores de la tabla VI se observa que existe una gran compatibilidad química del *componente P* y los diversos aceites ensayados. De acuerdo con el concepto de tensión superficial, las fuerzas resultantes en las moléculas superficiales deben de ser de la misma clase y magnitud, dado que la variación en los valores de tensión superficial son mínimos. Se muestran la congruencia de los resultados obtenidos para la tensión superficial de los aceites puros con los valores reportados en la tabla (6).

4.1.6 TENSIÓN INTERFACIAL DE LAS MEZCLAS DE ACEITE/AGUA

En la tabla VII la cuarta columna indica los valores de tensión interfacial obtenidos de las mezclas preparadas en la prueba de solubilidad y agua, esto es, la mezcla está compuesta de aceite y *componente P* en proporción 50:50, además se encuentran reportada en la segunda y tercer columna los valores de tensión superficial de los aceites puros y de las mezclas respectivamente, con el fin de comparar estos los valores. Todas las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente $\approx 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA VII. TENSIÓN INTERFACIAL DE LA MEZCLA DE (N/ COMPONENTE P) / AGUA.
T = 25 ± 1 °C

Componente N	σ N puro (dinas/cm)	σ N / componente P (dinas/cm)	σ (o/w) mezcla / agua (dinas /cm)
Componente P	31.7	-----	-----
almendras dulces	32.3	31.8	3.7
aguacate	32.2	32.2	2.6
ajonjolí	32.2	31.8	3.8
girasol	32.6	32.2	10.4
miristato de isopropilo	28.0	28.5	2.8

TABLA 7 [30]. TENSIÓN INTERFACIAL (DINAS /CM) ENTRE AGUA Y VARIOS ACEITES

Aceite Purificado	25°C	75°C
triolein	14.6	13.5
1,3-Dioleo-2-palmitin	14.5	12.3
cacahuete*	18.1	
cacahuete**	18.5	
semilla de algodón*	14.9	
oliva	17.6	
coco	12.8	

* extraído mecánicamente y ** por métodos químicos.

De la comparación de los valores de tensión interfacial obtenidos de la mezcla de aceites-componente P y agua, tabla VI, con los valores reportados de tensión interfacial de aceite y agua, tabla (7), se observa una diferencia de 10 dinas/cm del valor original de tensión interfacial del aceite provocada por la presencia del *componente P*. De acuerdo con la ecuación (49), adsorción de Gibbs, significa que el *componente P* presenta una orientación definida en la interfase.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

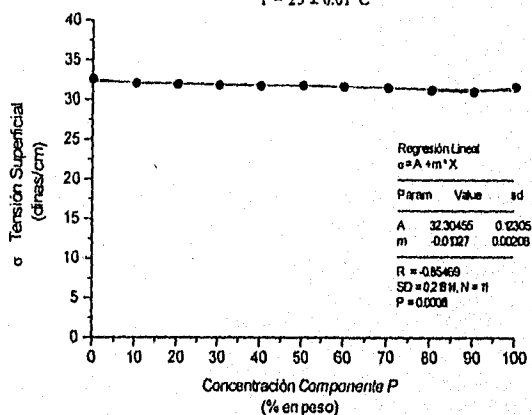
4.1.7 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL COMPONENTE (P) EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL ACEITE.

En la tabla VIII se reporta la variación de la tensión superficial del aceite de ajonjolí, elegido arbitrariamente, con el incremento gradual en 10% en peso del componente P en hasta llegar a constituir el 100% de la fase oleosa.

TABLA VIII. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA MEZCLA DE ACEITE DE AJONJOLÍ-COMPONENTE P
T = 25 ± 0.01 °C.

% peso del componente P	P (dinas/cm)	n	s	R ^o /v	F	σ (dinas/cm)
0	36.0	5	0.04	1.81	0.896	32.3
10	35.9	5	0.05	1.82	0.896	32.1
20	35.8	5	0.05	1.83	0.895	32.0
30	35.6	5	0.05	1.85	0.895	31.9
40	35.5	5	0.04	1.86	0.895	31.8
50	35.6	5	0.04	1.86	0.895	31.9
60	35.5	5	0.04	1.87	0.93	31.7
70	35.4	5	0.048	1.88	0.893	31.6
80	35.0	5	0.04	1.90	0.893	31.3
90	35.0	5	0.00	1.61	0.893	31.1
100	35.5	10	0.12	1.89	0.893	31.7

GÁFICA 2. TENSIÓN SUPERFICIAL DEL ACEITE DE AJONJOLÍ
VERUS CONCENTRACIÓN DE COMPONENTE P
T = 25 ± 0.01°C



DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La compatibilidad química del *componente P* con el aceite de ajonjolí esta representada por la solubilidad que presenta y por el valor de tensión superficial de la mezcla de aceite-*componente P*, el cual no presenta cambios significativos.

4.1.8 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL COMPONENTE (P) EN TENSIÓN INTERFACIAL DEL ACEITE.

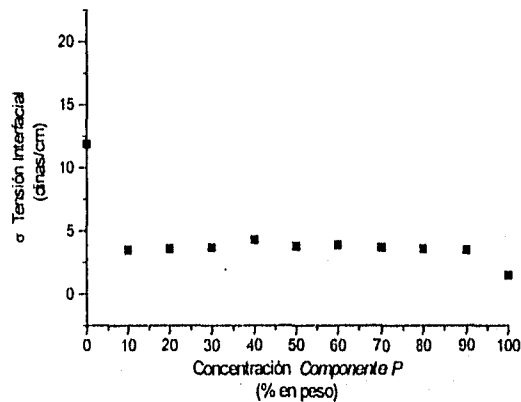
En la tabla IX se reportan los datos de tensión interfacial obtenidos para la mezcla de aceite de ajonjolí-*componente P* como constituyentes de la fase oleosa y agua. Las densidades tomadas en cuenta para el cálculo del factor de corrección, F, son: para el agua, $\rho_{H_2O} = 0.99704$, para el *componente P*, $\rho_P = 0.9465^*$, y para el aceite de ajonjolí, $\rho_{Ajonjolí} = 0.920$. Todas reportadas a 25°C. Los incrementos de la concentración del *componente P* en la mezcla fueron realizados gradualmente, en incrementos de 10 en 10 % en peso.

TABLA IX TENSIÓN INTERFACIAL DEL ACEITE DE AJONJOLÍ-COMPONENTE P / AGUA.
A T = 25 ± 0.01 °C

% peso Componente P	P (dinas/cm)	n	s	R ³ /v	F	σ_{ov} (dina/cm)
0	12.0	5	0.29	0.5	0.993	11.9
10	3.8	5	0.05	1.02	0.936	3.5
20	3.9	5	0.08	1.02	0.936	3.6
30	4.0	5	0.06	1.25	0.920	3.7
40	4.6	5	0.12	1.04	0.929	4.3
50	4.1	5	0.09	1.13	0.936	3.8
60	4.2	5	0.15	1.05	0.929	3.9
70	4.0	5	0.10	1.05	0.929	3.7
80	3.9	5	0.08	1.02	0.936	3.6
90	3.7	5	0.05	1.02	0.936	3.5
100	1.7	10	0.31	2.11	0.886	1.5

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

GRÁFICA J. TENSION INTERFACIAL DE ACEITE DE AJONJOLÍ/AGUA
VERSUS CONCENTRACIÓN DEL COMPONENTE P.
A T = 25±0.01°C



La tensión interfacial del aceite de ajonjolí/agua, se ve fuertemente abatida por la presencia del *componente P*, el valor de tensión interfacial de 11.9 dinas/cm disminuye a 3.5 dinas/cm, eliminando el valor más alto y el más bajo, obtenemos el valor promedio de la tensión interfacial de 3.7dinas/cm, observamos que este valor permanece casi constante aun cuando aumentamos la concentración del *componente P* en la fase oleosa, esto de acuerdo con la ecuación (49) de adsorción de Gibbs, nos indica que cuando la tensión interfacial σ_{ow} , ya no cambia con la concentración, significa que la superficie llegó a su nivel de saturación.

4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FASE DISPERSA DEL SISTEMA.

ANÁLISIS DE ESTRUCTURA QUÍMICA

Al analizar la estructura química de los aceites como grupo, elegimos el grupo de aceites vegetales, y nos ocupamos de la estructura química de los miembros que lo integran, es decir, de las composiciones individuales de cada aceite. Los aceites seleccionados arbitrariamente dentro de este grupo son: almendras, cártamo, girasol, maíz, y ricino. Sin embargo, *lo que nos interesa*, no son las peculiaridades que contribuyen a las diferencias entre los miembros de un mismo grupo, sino aquella parte de *la estructura química que es común a la mayoría* de ellos. Podemos denominar a esta parte la saturación de la cadena hidrocarbonada. Esto es necesariamente menos específico que el carácter individual en cada aceite. Al caracterizar cada aceite nos referimos a la totalidad de los componentes, que constituyen la estructura de cada uno de ellos. La saturación en la cadena hidrocarbonada, por el contrario comprende tan sólo una selección de cierta característica, esto es el núcleo esencial de la estructura de la mayoría de los miembros a analizar en el grupo de los aceites vegetales.

4.2.1 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS INDIVIDUAL.

En las tablas X a la XIV se reportan la composición química que caracteriza a los aceites de: almendras dulces, cártamo, girasol, maíz y ricino, respectivamente, la segunda columna de cada tabla corresponde a los datos obtenidos de literatura (Apéndice B), que se reportan para cada aceite utilizando la misma técnica de CGL, y la tercer columna de cada tabla contiene los datos obtenidos experimentalmente por cromatografía de gas líquido, CGL, de cada uno de los aceites utilizados en el presente trabajo (Apéndice C).

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla X se muestra el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados dentro de la composición química del aceite de almendras.

TABLA X COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL ACEITE DE ALMENDRAS

ÁCIDOS GRASOS	LITERATURA (% PESO)	CGL (% PESO)
C16:0	4.5	7.6
C16:1	-----	0.43
C18:0	-----	2.3
C18:1 Δ^9	77.0	50.2
C18:2 $\Delta^{9,12}$	17.0	39.0
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	-----	0.4

En el aceite de almendras reportado en la literatura muestra la siguiente relación 9.9% ácidos grasos saturados y 90.0% de ácidos grasos insaturados, mientras que la relación de ácidos grasos obtenida en este trabajo es 4.5% ácidos grasos saturados y 94.0% de ácidos grasos insaturados. En la estructura de los triglicérido encontramos uno o dos radicales de ácido linoleico.

En la tabla XI se muestra el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados dentro de la composición química del aceite de cártamo.

TABLA XI. COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL ACEITE DE CÁRTAMO

ÁCIDOS GRASOS	LITERATURA (%PESO)	CGL (%PESO)
C16:0	6.4	6.7
C18:0	3.1	1.3
C18:1 Δ^9	13.4	46.9
C18:2 $\Delta^{9,12}$	46.6	26.9
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	0.13	14.2
C20:0	0.2	1.09

En el aceite de cártamo reportado en la literatura muestra la siguiente relación 9.7% ácidos grasos saturados y 90.1% de ácidos grasos insaturados, mientras que la relación de ácidos grasos obtenida en este trabajo es 9.0% ácidos grasos saturados y 88 % de ácidos grasos insaturados.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XII se muestra el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados dentro de la composición química del aceite de girasol.

TABLA XII. COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL ACEITE DE GIRASOL

ÁCIDOS GRASOS	LITERATURA (%PESO)	CGL (%PESO)
C16:0	6.4	7.3
C18:0	1.3	4.0
C18:1 Δ^9	21.3	30.8
C18:2 $\Delta^{9,12}$	62.2	58.0
C18:3 $\Delta^{9,12,13}$	-----	-----
C20:0	4.0	-----
C22:0	0.8	-----

En el aceite de girasol reportado en la literatura muestra la siguiente relación 11.2% ácidos grasos saturados y 88.7% de ácidos grasos insaturados, mientras que la relación de ácidos grasos obtenida en este trabajo es 7.7% ácidos grasos saturados y 83.5% de ácidos grasos insaturados.

En la tabla XIII se muestra el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados dentro de la composición química del aceite de maíz.

TABLA XIII. COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL ACEITE DE MAÍZ

ÁCIDOS GRASOS	LITERATURA (%PESO)	CGL (%PESO)
C14:0	1.7	-----
C16:0	8-12	7.4
C18:0	2-5	2.0
C18:1 Δ^9	19-50	24.5
C18:2 $\Delta^{9,12}$	34-62	34.6
C18:3 $\Delta^{9,12,13}$	-----	1.9
C20:0	0.2	0.5
C22:0	0.2	-----

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

El aceite de maíz reportado en la literatura tiene la siguiente relación 10.2% ácidos grasos saturados y 84.0% de ácidos grasos insaturados, la relación obtenida en el presente trabajo muestra 10.0% ácidos grasos saturados y 88.5 % de ácidos grasos insaturados.

En la tabla XIV se muestra el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados dentro de la composición química del aceite de ricino.

TABLA XIV. COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL ACEITE DE RICINO

ÁCIDOS GRASOS	LITERATURA (%PESO)	CGL (%PESO)
C12	-----	0.4
C14	-----	0.16
C16	0.9	3.1
C18	1.2	2.5
C18:1 Δ^9	3.3	8.6
C18:1 Δ^9 y 12-OH	89.0	70.5
C18:2 $\Delta^{9,12}$	3.7	11.5
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	0.2-	1.1
C20:0	0.2-	0.87

En el aceite de ricino reportado en la literatura muestra la siguiente relación 7.3% ácidos grasos saturados, 21.2% de ácidos grasos insaturados y 70.5% ácido ricinoleico, con lo que la relación total de ácidos insaturados es el 91.7% mientras que la relación de ácidos grasos obtenida en este trabajo es 1.2% saturados, 7% insaturados y el 89.0% de ácido ricinoleico, haciendo un total de insaturados de 96.0%.

4.2.2 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS GLOBAL.

Como hemos visto el contenido específico de cada ácido graso saturado o insaturado, varía de aceite a aceite, aún cuando se puede comparar constituyente a constituyente, las variables serían mayores puesto que los productos naturales contienen estructuras que entran en la clasificación de materia insaponificable, tal como antioxidantes, autoemulsificantes o estabilizantes, por tanto el interés que motiva este análisis es encontrar de manera general la estructura análoga a todos estos aceites.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA XV. COMPARACIÓN GLOBAL DE LOS CINCO ACEITES ENSAYADOS

Ácidos Grasos	Almendras		Cártamo		Girasol		Maíz		Ricino	
	LIT.	CGL	LIT	CGL	LIT	CGL	LIT	CGL	LIT	CGL
C12:0										0.4
C14:0										0.16
C16:0	4.5	7.6	6.4	6.7	4.5	7.6	8.0	7.5		3.1
C16:1		0.4				0.4				
C18:0		2.3	3.1	1.3		2.3	2.2	2.0	1.2	2.5
C18:1 Δ^9	77.0	50.2	13.4	46.0	77.0	50.2	19.0	24.5	3.3	8.6
C18:1 $\Delta^{9,12OH}$									89.0	70.5
C18:2 $\Delta^{9,12}$	17.0	38.9	76.6	26.9	17.0	38.9	34.0	34.6	3.7	11.5
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$		0.4				0.4		1.8		1.1
C20:0								0.5		0.87
C20:1			0.2	1.02						

De los resultados mostrados en la tabla XV, encontramos la siguiente relación; los datos experimentales y los datos teóricos presentan una diferencia significativa en cuanto a la concentración individual de cada aceite, pero concuerdan de manera general en las siguientes proporciones de contenido de ácidos grasos saturados 10% y de ácidos grasos insaturados 90%.

Recordemos que los aceites vegetales están constituidos por moléculas de triglicéridos, no de ácidos grasos libres, y que contienen una cantidad relativamente pequeña de sustancias insaponificables. Por lo que es importante saber el modo de unión de los ácidos grasos a la molécula de glicerol; se ha encontrado de manera general que al carbono central se unen ácidos grasos insaturados y los saturados se unen en los carbonos 1 y 3 [16, 8*, 21*].

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

4.3 FORMACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W)

4.3.1 INFLUENCIA DEL BALANCE HIDRÓFILO-LIPÓFILO (HLB) DE LOS EMULSIFICANTES

La tabla XVI basada en la influencia del HLB de los tensoactivos empleados, muestra los resultados de la preparación de emulsiones (o/w), en las cuales se mantuvo constante la relación en por ciento en peso de las fases aceite-agua en proporción (1:9), las emulsiones reportadas se obtuvieron por emulsión directa, con incorporación previa del tensoactivo a la fase oleosa en una concentración fija del 20 por ciento en peso base aceite de cártamo. La tercera columna indica la relación volumétrica de la fase oleosa y la fase acuosa respectivamente, la cual se obtuvo 24 horas después de su preparación

TABLA XVI. INFLUENCIA DEL HLB DEL TENSOACTIVO EN LA EMULSIFICACIÓN DEL ACEITE DE CÁRTAMO

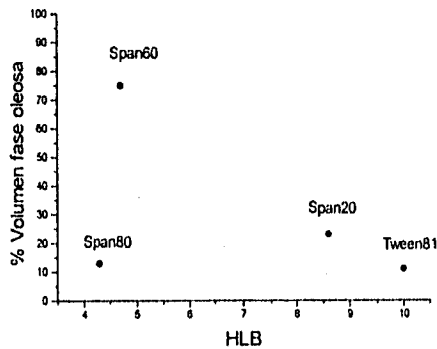
HLB	TENSOACTIVO	% VOLUMEN FASES OLEOSA/ACUOSA
4.3	mono-oleato de sorbitán [Span 80]	13:87
4.7	monoestearato de sorbitán [Span 60]	75:25
8.6	mono laurato de sorbitán [Span 20]	23:77
10.0	mono-oleato de sorbitán (5) p.ee [Tween 81]	11:89

Partiendo del hecho, que al realizar la dispersión de las fases sin la presencia del emulsificante se esperaría que la segregación de las fases fuera 10 por ciento aceite y 90 por ciento agua, en la tabla XVI se observa que en todos los casos se presenta una transferencia volumétrica de la fase acuosa a la fase oleosa. De acuerdo al desarrollo y la separación de las fases, en el presente análisis interpretamos a la fase superior oleosa como una emulsión agua en aceite y la fase inferior acuosa como una emulsión aceite en agua.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La cantidad máxima de fase dispersa que puede ser emulsificada es función de la eficiencia del emulsificante y por tanto la estabilidad de la emulsión se juzga en función de la separación de las fases. La fracción volumétrica (ϕ) de la fase dispersa nos indica la tendencia o tipo de emulsión a través del incremento en la viscosidad.

GRÁFICA 4. CAPACIDAD DE EMULSIFICACIÓN VS. HLB



De acuerdo con la separación de las fases, siguiendo el desarrollo la fase oleosa con respecto al HLB se encuentra la siguiente relación:

	Span 60 > Span 20 > Span 80 > Tween 81			
HLB	4.7	8.6	4.3	10.0
% de volumen fase oleosa	75	23	13	11

Se observa que la emulsificación que producen los tensoactivos mono-oleato de sorbitán [Span 80] y mono-oleato de sorbitán 5poe [Tween 81] con valores de HLB 4.3 y 10 es despreciable, mientras que los tensoactivos: mono laurato de sorbitán [Span 20] y monoestearato de sorbitán [Span 60] con valores de HLB 8.6 y 4.7 respectivamente, presentan un grado de emulsificación mayor. Con respecto al balance de materia original y el criterio de separación de fases, el tipo de emulsión que se forma es del tipo agua en aceite, lo que concuerda con la regla de Bancroft [33] y las observaciones de HLB y aplicación de Griffin [11]. Los resultados señalan al Span 60 con valor de HLB igual a 4.7 como el mejor emulsificante agua en aceite (w/o).

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Con respecto al valor de HLB del tensoactivo en la formación de emulsiones aceite en agua (o/w), se observa que no es significativo, dado que el monoestearato de sorbitán [Span 60] con valor de HLB igual a 4.7 tiende a formar una emulsión del tipo agua en aceite, lo mismo que el monolaurato de sorbitán [Span 20] con valor de HLB igual a 8.6.

En cuanto a estructura se observa que ambos tensoactivos son de carácter lipofílico y estructuralmente derivados análogos, con una única diferencia, el largo de la cadena unida al anillo de sorbitán.

De los datos reportados en las tablas con números romanos y la letra mayúscula a; se analiza la influencia del *componente P* sobre la estabilidad de las emulsiones análogas en composición ensayadas y reportadas en las tablas con igual número romano. Ya que de acuerdo con los resultados de tensión interfacial obtenidos en las tablas III y VII, a menor índice de polaridad menor requerimiento de energía; incorporar el *componente P* a la fase oleosa tiene como objetivo disminuir la cantidad de energía libre, por disminución del valor de tensión interfacial ($dG=\sigma da$), y por tanto incrementar la estabilidad en el sistema; en función de corroborar este efecto, se adiciona el *componente P* independientemente de la concentración de tensoactivo o mezcla de tensoactivos.

En la tabla XVI-A. se muestran los datos obtenidos de la segregación de fases en función del *componente P*. La proporción general de las fases (1:9) aceite-agua respectivamente, se mantiene constante, por tanto la composición de la fase oleosa se ajusta, disminuyendo la proporción de aceite vegetal de acuerdo con el incremento del *componente P*, por lo que la fase oleosa está constituida por diez por ciento del *componente P* base aceite de cártamo, más una concentración fija de veinte por ciento de tensoactivo base fase oleosa (mezcla aceite-*componente P*).

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA XVI-A. INFLUENCIA DEL *COMPONENTE P* EN LA EMULSIFICACIÓN Y ESTABILIDAD DEL ACEITE DE CÁRTAMO

HLB	TENSOACTIVO	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
4.3	mono-oleato de sorbitán [Span 80]	15:85	24 hrs.
4.7	monoestearato de sorbitán [Span 60]	100	22 días
8.6	mono laurato de sorbitán [Span 20]	21:79	24 hrs.
10.0	mono-oleato de sorbitán poe [Tween 81]	12:88	24hrs.

Se observa que el efecto del *componente P* esta ligado al largo de la cadena saturada, como lo muestra los resultados y de acuerdo con el valor límite de la fracción volumétrica de la fase dispersa [26], la emulsión que se obtiene es del tipo aceite en agua, la inversión de la emulsión se ve favorecida por la adición del *componente P*, dado que su presencia favorece las interacciones en el bulto de la fase oleosa, y se sabe que la asociación de las moléculas tensoactivas dentro de las micelas o gotas, se conducen por el efecto hidrofóbico [28].

Mientras más larga la cadena o más hidrofóbica, mayor efecto hidrofóbico se espera, tal que sea más fácil la formación de micelas o gotas de aceite, este argumento explica por que existe emulsificación total con el monoestearato de sorbitán [Span 60 con 18 átomos de carbono en la cadena saturada ($C_{18,0}$)], y no existe emulsificación con el monolaurato de sorbitán [Span 20 con 12 átomos de carbono en la cadena saturada ($C_{12,0}$)].

Span 60 > Span 20 > Span 80 > Tween 81

75	23	13	11
100	21	15	12

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Tomando el valor relativo de HLB del tensoactivo como referencia para análisis de la tabla XVI-A, se observa que no es significativo en la formación de emulsiones aceite en agua (o/w), dado que el monoestearato de sorbitán [Span 60] con valor de HLB de 4.7 forma una emulsión estable con aceite de cártamo mientras que el mono-oleato de sorbitán [Span 80] con HLB de 4.3 no forma una emulsión estable, por la cercanía de estos valores se esperaría una respuesta similar la cual no se obtuvo. El análisis de la estructura de ambos tensoactivos partiendo de lo general a lo particular, muestra que ambos pertenecen a la familia de ésteres de sorbitán, lo que parece no ser relevante en el comportamiento de estos frente a la estabilización, la diferencia entre ambos tensoactivos que esta vinculada con la estabilidad es el *tipo de cadena* unida al sorbitán. En el mono estearato de sorbitán [Span 60] tenemos una cadena saturada mientras que en el mono-oleato de sorbitán [Span 80] tenemos una cadena insaturada, la diferencia es la presencia de una *insaturación*.

4.3.2. FORMACIÓN DE EMULSIONES BASADA EN EL BALANCE HIDRÓFILO-LIPÓFILO REQUERIDO PARA ACEITES VEGETALES (HLBR).

En la tabla XVII se reportan los datos obtenidos en la formación de emulsiones aceite en agua (o/w) de los aceites: ajonjolí, cártamo y girasol, bajo el criterio de HLBR en el intervalo de 6 ± 1 . Los valores de HLBR para la mezcla de emulsificantes, se obtienen de acuerdo a la ecuación (100), al mezclar dos tipos de tensoactivos de diferente afinidad, como ésteres de sorbitán (tensoactivos de carácter lipófilo familia de los Span) y ésteres de sorbitán polioxietilénicos (tensoactivos de carácter hidrófilo familia de los Tween).

En esta prueba se manejan tensoactivos líquidos a temperatura ambiente, donde la proporción de mayor peso la tiene el tensoactivo con insaturación en la cadena unida al sorbitán y se varía el tensoactivo de carácter hidrofílico. La relación de las fases (1:9) aceite-agua respectivamente, se mantiene constante, la composición en la fase oleosa sólo cambia en la composición del tensoactivo. Se mantiene la concentración fija de veinte por ciento mezcla de tensoactivos, TS, base aceite y las emulsiones reportadas se obtuvieron por emulsificación directa.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA XVII. INFLUENCIA DEL HLB EN LA EMULSIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES.

HLB	MEZCLA DE TS PROPORCIÓN	ACEITE	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA
	mono-oleato de sorbitán /mono laurato de sorbitán 4 poc [Span 80/Tween 21]	Ajonjol	
5	92/8		38:62
6	80/20		25:75
7	70/30		22:78
	mono-oleato de sorbitán /mono laurato de sorbitán 4poc. [Span 80/Tween 21]	Cártamo	
5	92/8		38:62
6	80/20		25:75
7	70/30		22:78
	mono-oleato de sorbitán /mono laurato de sorbitán 4poc. [Span 80/Tween 21]	Girasol	
5	92/8		38:62
6	80/20		25:75
7	70/30		22:78
	mono-oleato de sorbitán / mono-oleato de sorbitán 5poc [Span 80/Tween 81]	Ajonjoli	
5	90/10		23:77
6	70/30		23:77
7	53/47		22:78
	trioleato de sorbitán / mono palmitato de sorbitán 20poc [Span 85/Tween 40]	Girasol	
5	77/23		17:83
6	70/30		18:82
7	62/38		18:82

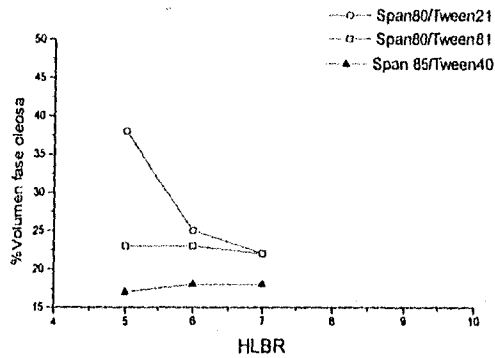
De acuerdo con la separación de las fases que se presenta 24 horas después de la preparación y al balance original de materia, se observa un ligero incremento en transferencia de volumen de la fase acuosa a la fase oleosa, el cual se atribuye principalmente a la presencia de las moléculas de óxido de etileno.

El tipo de emulsión que se forma en la fase oleosa, es agua en aceite (w/o), dado que la fase que presenta mayor incremento en viscosidad corresponde a la fase donde se presenta una mayor fracción volumétrica (ϕ) de la fase dispersa [5]. El comportamiento está de acuerdo con la regla de Bancroft y las observaciones de HLB y aplicación de Griffin.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La segregación de las fases nos permite observar el grado de emulsificación en función del valor de HLBR en las tres diferentes mezclas de tensoactivos, como se ve en la gráfica

GRÁFICA 5. CAPACIDAD DE EMULSIFICACIÓN VS. HLBR.



←—Emulsificación en función de la mezcla de TS—

HLBR	Span80/Tween21	>	Span80/Tween 81	>	Span 85/Tween40
5	38	>	23	>	17
6	25	>	23	>	18
7	22	=	22	>	18

La diferencia entre los valores de HLBR (6 ± 1) no es significativa en la emulsificación del aceite, puesto que *dentro de una misma familia la diferencia de emulsificación es mínima o nula* como lo muestran los resultados anteriores.

El grado de emulsificación de acuerdo a las mezclas de tensoactivos utilizadas señala a la mezcla de mono-oleato de sorbitán /mono laurato de sorbitán 4poc [Span80/Tween21] con HLB igual a 5, como mejor emulsificante para formar emulsiones agua en aceite (w/o)

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En general todas las emulsiones preparadas en esta prueba rompen. Analizando el caso específico de las emulsiones preparadas con la mezcla de tensoactivos [Span 80/Tween 21]. Los resultados muestran que las interacciones de la parte no polar de ambos tensoactivos con las moléculas del lado oleoso de la interfase son poco eficientes, en el Tween 21 observamos que el largo de la cadena es insuficiente para lograr una interacción que permita mantener al sistema emulsificado, la contribución del Span 80 por la presencia de la insaturación se observa que es pobre o nula. De acuerdo con los resultados obtenidos, las interacciones del lado acuoso de la interfase deben ser mayores, debido a la presencia de las moléculas de óxido de etileno presentes en el tensoactivo hidrofílico.

El análisis de estructura muestra que la diferencia en la respuesta de emulsificación de las mezclas de tensoactivos mono-oleato de sorbitán [Span 80] tensoactivo lipófilo de cadena insaturada y mono laurato de sorbitán 4poe [Tween 21] tensoactivo hidrófilo de cadena saturada, es significativa, únicamente en el valor de HLB igual a 5, comparada con la mezcla de tensoactivos mono-oleato de sorbitán [Span 80] y mono-oleato de sorbitán 5poe [Tween 81] tensoactivo hidrófilo de cadena insaturada al mismo valor de HLB. Ambos tensoactivos hidrofílicos contienen una cantidad de óxido de etileno equivalente, por tanto debe ser la conformación de la cadena hidrocarbonada unida al anillo de sorbitán la que provoca incremento en la emulsificación.

La mezcla que contiene trioleato de sorbitán [Span 85] molécula tensoactiva con tres cadenas hidrocarbonadas insaturadas unidas al anillo de sorbitán y mono palmitato de sorbitán 20poe [Tween 40] tensoactivo hidrófilo de cadena saturada presenta una pobre o nula emulsificación del aceite. Debido a la presencia y número de cadenas de óxido de etileno se puede concluir que el volumen de agua transferido de la fase acuosa a la fase oleosa, es solamente el efecto de solvatación de las cadenas de óxido de etileno.

Todas las mezclas contienen el mismo tipo de tensoactivo lipófilo de *cadena insaturada*, *mono-oleato de sorbitán*, el cual cuando se encuentra en mayor proporción que el tensoactivo de cadena saturada, *domina la dinámica de emulsificación*, esto es a mayor número de cadenas insaturadas mayor impedimento estérico y por lo tanto menor capacidad de emulsificación se presenta.

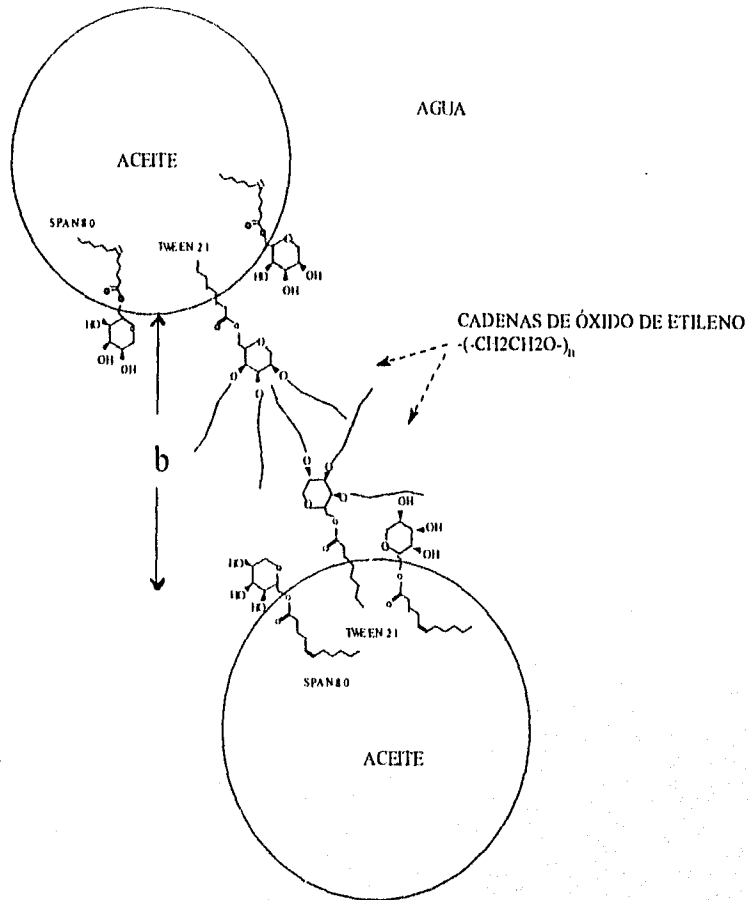


Figura 20. Representación de una gota emulsificada por la mezcla de tensoactivos [Span 80/Tween 21].

Entre los factores que evitan la formación de una emulsión aceite en agua(o/w), con la mezcla de mono oleato de sorbitán [Span80] y monolaurato de sorbitán 4poe [Tween21] se encuentra la suma de las diferentes interacciones, tanto las que son a favor de la solvatación del lado acuoso de la interfase como las opuestas a esta acción.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XVII-A, se muestra la segregación de fases debida a la influencia del *componente P* en emulsiones análogas en composición a las ensayadas en la tabla XVII, en esta prueba se adiciona 10 por ciento en peso base aceite del *componente P* independientemente de la mezcla de tensoactivos.

TABLA XVII-A. INFLUENCIA DEL *COMPONENTE P* EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES DE ACEITES VEGETALES.

HLBR	MEZCLA DE TS PROPORCIÓN	MEZCLA (ACEITE+P)	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA
	mono-oleato de sorbitán / mono laurato de sorbitán 4 poc [Span 80/Tween 21]	Ajonjolí	
5	92/8		26:74
6	80/20		38:62
7	70/30		23:77
	mono-oleato de sorbitán / mono laurato de sorbitán 4 poc. [Span 80/Tween 21]	Cártamo	
5	92/8		26:74
6	80/20		38:62
7	70/30		23:77
	mono-oleato de sorbitán / mono laurato de sorbitán 4 poc. [Span 80/Tween 21]	Girasol	
5	92/8		26:74
6	80/20		38:62
7	70/30		23:77
	mono-oleato de sorbitán / mono-oleato de sorbitán 5 poc [Span 80/Tween 81]	Ajonjolí	
5	90/10		21:79
6	70/30		31:69
7	53/47		28:72
	trioleato de sorbitán / mono palmitato de sorbitán 20 poc [Span 85/Tween 40]	Girasol	
5	77/23		17:83
6	70/30		20:80
7	62/38		18:82

El análisis muestra que el *componente P* parece tener poca o ninguna influencia en la promoción de la emulsificación, aún cuando favorece al valor relativo de HLBR igual a 6 en todas las mezclas ensayadas con un incremento mínimo de la fase oleosa, prevalece la mezcla de [Span 80/Tween 21].

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

←—Emulsificación en función de la mezcla de TS—

HLBR	Span80/Tween21	>	Span80/Tween 81	>	Span 85/Tween40
5	26	>	21	>	17
6	38	>	31	>	20
7	23	<	28	>	18

Los resultados indican que el *componente P* presenta poca compatibilidad con los tensoactivos de cadena insaturada mono-oleato de sorbitán [Span 80] y trioleato de sorbitán [Span 85].

Las interacciones del *componente P* en el bulto de la fase oleosa son débiles o poco eficientes, esto es la interacción con las cadenas de ácidos grasos del aceite favorecen el incremento en la emulsificación pero no son suficientemente fuertes para lograr la inversión de la emulsión. Considerando el tipo de interacción en la interfase deducimos que el impedimento ésterico que producen las moléculas tensoactivas con cadena insaturada nulifican las interacciones entre el *componente P* y las moléculas de aceite de la fase oleosa, y por otro lado la solvatación de las moléculas tensoactivas compiten con el efecto del *componente P*.

4.3.3 FORMACIÓN DE EMULSIONES DE ACUERDO CON COMPOSICIÓN DE LA FASE OLEOSA.

La tabla XVIII se basa en el análisis estructural de los aceites vegetales, el objetivo es analizar la influencia de una mezcla de tensoactivos no-iónicos de carácter lipofílico que emulan la composición química de los aceites, al constituirse de un tensoactivo con una cadena saturada mono palmitato de sorbitán y otro de cadena insaturada mono-oleato de sorbitán. En la cuarta columna se reporta la segregación de las fases, a dos concentraciones de la mezcla de tensoactivos, realizadas simultáneamente, el primer valor a 20 y el segundo 40 por ciento en peso base aceite.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

El HLB de la mezcla de tensoactivos lipofílicos de acuerdo con la ecuación (90), sólo puede ser probada a valores menores de siete, el valor máximo que puede tomar es 6.7, valor del tensoactivo [Span 40] y el valor mínimo 4.3 del tensoactivo [Span 80].

TABLA XVIII. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA FASE OLEOSA EN LA ESTABILIDAD

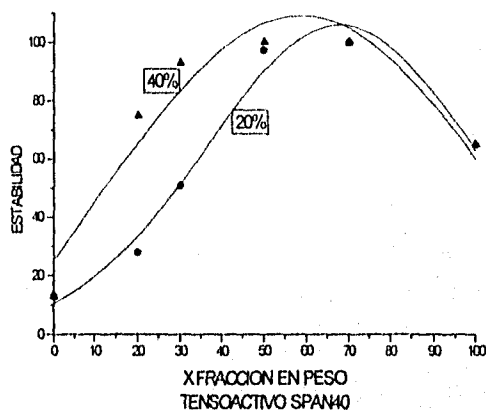
HLB	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	ACEITE	%VOLUMEN FASES ACUOSA:OLEOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
	mono palmitato /mono-oleato de sorbitán de sorbitán [Span40/Span 80]			
≈5.0	20:80	Girasol	28:72 75:25	<<7 días <<7 días
		Maíz	28:72 29:71	<<7 días <<7 días
5.0	30:70	Cártamo	50:50 96:4	<<7 días <<7 días
		Maíz	55:45 100	<<7 días 60 días
5.5	50:50	Cártamo	95:5 100	≈ 7 días 60 días
		Girasol	95:5 100	≈ 7 días 60 días
6.0	70:30	Almendras	100 100	60 días 60 días
		Cártamo	100 100	60 días 60 días
		Girasol	100 100	60 días 60 días
		Maíz	100 100	60 días 60 días
			100 100	60 días 60 días

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

—Estabilidad en función del HLBR—→
 $\approx 5.0 < < 5.0 < < 5.5 < 6.0$

Los resultados anteriores indican de manera muy clara que la estabilidad se incrementa a favor del HLBR igual a 6.0 y que el valor de HLBR aumenta proporcionalmente con la concentración del tensoactivo de cadena saturada, monopalmitato de sorbitán por lo tanto el valor de HLBR es función de la concentración del tensoactivo saturado.

GRÁFICA 6. ESTABILIDAD VS CONCENTRACIÓN



←Estabilidad en función de la concentración del tensoactivo saturado—

HLB α C	6.0 >	5.5 >>	5.0 >>
20	100	97	51
40	100	100	93

Tomando como ejemplo el aceite de girasol, la gráfica (6) muestra como la estabilidad aumenta conforme aumenta la fracción en peso del monopalmitato de sorbitán dentro de la mezcla de emulsificantes.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La concentración de la mezcla de los emulsificantes es un factor importante pero subsidiario, puesto que sabemos que la estabilidad es función de la adsorción de las moléculas de emulsificante en la interfase y que el sistema presente mayor estabilidad conforme incrementa la fracción en peso del monopalmitato de sorbitán es una señal observable de que existe una mayor adsorción en la película interfacial del monopalmitato de sorbitán.

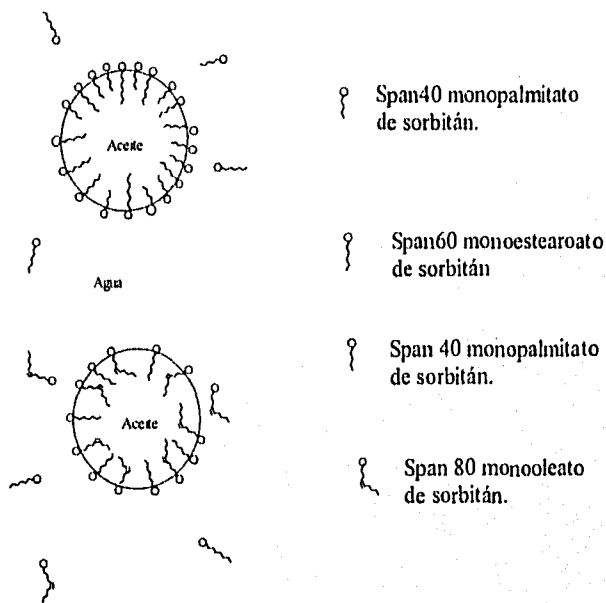


Figura 21. Representación de emulsiones aceite en agua, formadas por mezclas de tensoactivos.

De los resultados de la tabla XVIII observamos que *el grado de estabilidad es proporcional al contenido del tensoactivo lipofílico de cadena saturada en la mezcla de emulsificantes*. Las interacciones del monopalmitato de sorbitán con los ácidos grasos del lado oleoso de la interfase favorece la estabilidad del sistema.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Con respecto a las energías de interacción entre la molécula de tensoactivo adsorbida en la interfase y las moléculas de ambas fases, es decir, del lado acuoso y del lado oleoso de la interfase, existe una relación conocida como radio de Winsor, R, que toma en cuenta todas las interacciones, esto es, R es la relación de la energía total (por unidad de área de interfase) del tensoactivo entre las fases aceite y agua. En la figura 22. indica los diferentes tipos de interacción, donde C se refiere a la capa de tensoactivo adsorbida en la interfase, O a la fase oleosa y W a la fase acuosa, H y L representan los grupos hidrofílicos y lipofílicos del tensoactivo. Los subíndices indican la naturaleza de las interacciones.

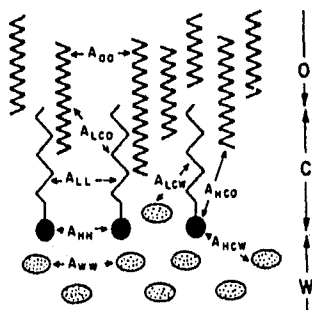


Figura 22.[28] Diferentes energías de interacción de acuerdo al modelo de Winsor.

Relación de Winsor

$$R = A_{CO}/A_{CW}$$

$$R = \{A_{LCO} + A_{HCO} - A_{OO} - A_{LL}\} / \{A_{LCW} + A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}\}$$

La segunda expresión es una definición refinada la cual presenta las interacciones totales netas entre el tensoactivo y su ambiente fisicoquímico. Incluye interacciones a favor de la solvatación (A_{LCO} , A_{HCW}), y las opuestas a esta acción (A_{OO} , A_{WW}). Desafortunadamente, las energías de interacción no son asequibles por experimentación.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Por lo tanto basados en la geometría de las moléculas nosotros consideramos los acoplamientos del lado oleoso de la interfase como base de la explicación en el tipo de interacciones del tensoactivo y las moléculas de los triglicéridos contenidos en la fase oleosa.

Consideramos los acoplamientos en el lado oleoso de la interfase, para los dos tipos de cadenas hidrocarbonadas presentes, partiendo de los más simples. Los acoplamientos debidos a la conformación de las cadenas, toman en cuenta la distancia intermolecular y el área superficial de contacto molecular, para evaluar las fuerzas de dispersión, esto es, las fuerza atractivas y repulsivas que se generan cuando dos superficies se aproximan una a otra.

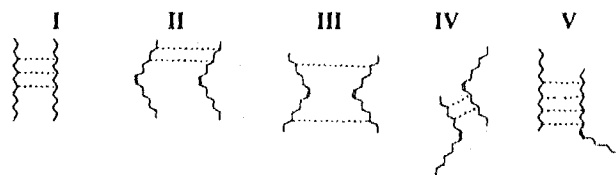


Figura 22. Posibles interacciones entre moléculas de cadenas saturadas e insaturadas.

podemos decir que los acoplamientos I y V, son los que tiene la mayor probabilidad de contribuir a la estabilidad del sistema, porque la distancia de interacción es menor que la de los otros acoplamientos y de estos dos acoplamientos de acuerdo con los resultados de la tabla XVIII el acoplamiento de las moléculas saturadas, ósea, el acoplamiento (I) debe contribuir más que el acoplamiento (V), tomando en cuenta la distancia y la superficial de contacto entre las moléculas.

Se concluye que el acoplamiento superficial de *las moléculas de mono-oleato de sorbitán en el lado oleoso de la interfase es pobre en la acción emulsificante*, a causa de la geometría de la molécula, resultados similares esté efecto se reportan en emulsiones aceite en agua con tensoactivos como sulfato de sodio y alcohol oleico, así como con alcohol cetílico y oleato sódico [5].

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XVIII-A. se muestra la segregación de fases debida a la influencia del *componente P* en emulsiones análogas en composición a las emulsiones que resultaron estables con valor de HLB igual a 6, para los aceites de: almendras, cártamo, girasol y maíz, de la tabla XVII. Se adiciona 10 por ciento en peso base aceite, del *componente P* independientemente de la mezcla de tensoactivos.

TABLA XIX-A INFLUENCIA DEL *COMPONENTE P* EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES BASADAS EN COMPOSICIÓN QUÍMICA.

HLB	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	ACEITE	%VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
6.0	mono palmitato /mono-oleato de sorbitán de sorbitán [Span40/Span 80] 70:30	Almendras	100 100	90días
		Cártamo	100 100	90días
		Girasol	100 100	90días
		Maíz	100 100	90días

La estabilidad de las emulsiones, con respecto a vida media se incrementa de manera considerable. Este resultado se atribuye a un incremento en las interacciones interacciones del *componente P*, con ambos tipos de las moléculas del lado oleoso de la interfase, es decir, con las moléculas del tensoactivo y las del aceite.

4.3.4. FORMACIÓN DE EMULSIONES CONSIDERANDO EL PARÁMETRO DE TENSIÓN INTERFACIAL MÍNIMA.

En la formación de emulsiones aceite en agua con bajo el criterio de HLBR, se presento la magnifica oportunidad de trabajar con emulsiones espontáneas, cuando se exploraba el valor de HLB igual a 5.

Las tablas XIX y XIX-A se incluyen en está sección, porque se prepararon con el mismo valor de HLBR y presentan una gran facilidad de dispersión con mínima agitación, sin ser emulsiones espontáneas.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XIX se reporta la emulsión del aceite de cártamo bajo el criterio de HLBR con una concentración de tensoactivo de veinte por ciento en peso base aceite y manteniendo la relación de las fases (1:9) aceite-agua respectivamente.

TABLA XIX. EFECTO DEL HLBR EN LA EMULSIFICACIÓN DEL ACEITE DE CÁRTAMO.

HLBR	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
5	mono estearato/ mono estearato de sorbitán de sorbitán (20poe) [SP 60/TW 60] 95/5	94:6	<24hrs

De acuerdo a la segregación de las fases, la fase superior oleosa representa una emulsión agua en aceite (w/o), lo que esta de acuerdo con la regla de Bancroft y las observaciones de HLB y aplicación de Griffin. La regla maneja el concepto de solubilidad y predice que la fase en la que el tensoactivo es soluble será la fase continua, en la mezcla de tensoactivos la mayor proporción la representa el monoestearato de sorbitán. Aún que si comparamos la eficiencia de esta mezcla con la eficiencia en emulsificación del tensoactivo [Span 60], de la tabla XVI, vemos que el grado de emulsificación se incrementa con la presencia del tensoactivo hidrofílico.

TABLA XIX-A EFECTO DEL COMPONENTE P EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN DE ACEITE DE CÁRTAMO PREPARADA BAJO EL CRITERIO DE HLBR.

HLBR	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
5	mono estearato/ mono estearato de sorbitán de sorbitán(20poe) [SP 60/TW 60] 95/5	100	30 días

El efecto del *componente P* sobre la estabilidad, nos indica que es totalmente compatible con la mezcla de tensoactivos de cadena saturada, mono-estearato de sorbitán [Span60] y monoestearato de sorbitán (20 poe).

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XX se muestra la influencia de la tensión interfacial mínima en la formación de *emulsiones espontáneas* aceite en agua (o/w), las emulsiones reportadas se prepararon adentro del intervalo de HLBR. La fase oleosa contiene veinte por ciento de mezcla de tensoactivos, y aceite de cártamo. La proporción de las fases (1:9) aceite y agua se mantuvo constante.

TABLA XX EFECTO DE LA TENSION INTERFACIAL MÍNIMA EN LA EMULSIFICACIÓN DEL ACEITE DE CÁRTAMO.

H L B R	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA
5	triestearato de sorbitán /estearato de sorbitán (4poe) [Span 65/Tween61] 60/40	37:63
5	triestearato de sorbitán /triestearato de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 65] 65/35	20:80
5	triestearato de sorbitán/inomo-oleato de sorbitán (5poe) [Span 65/Tween 81] 60/40	17:83
5	triestearato de sorbitán/trioleato de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 85] 70/30	19:81

De acuerdo con el balance de materia original, vemos que existe una transferencia de agua a la fase oleosa, lo que nos indica que la fase superior oleosa representa una emulsión aceite en agua. Nuevamente se observa que el grado de emulsificación es una función de la estructura intrínseca de la mezcla de emulsificantes. La eficiencia de las mezcla utilizadas en la emulsificación del aceite de cártamo es la siguiente,

$$\text{Sp65/Tw61} > \text{Sp65/Tw65} > \text{Sp 65/Tw 85} > \text{Sp 65/Tw 81}$$

37 20 19 17

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Las emulsiones espontáneas tiene en común un valor de tensión interfacial muy bajo, HLBR igual a 5 y el tensoactivo lipofílico triestearato de sorbitán [Span 65] que contiene tres cadenas saturadas de ácido graso esteárico unidas a la estructura del sorbitán.

De los fundamentos termodinámicos sabemos que la tensión interfacial esta directamente relacionada con la adsorción del emulsificante en la interfase, ecuación (49), adsorción de Gibbs. La figura (1) muestra que el valor más bajo de tensión interfacial, σ , se alcanza cuando la superficie se encuentra saturada, esto significa que existe la máxima concentración, Γ , de la especie tensoactiva lipofílica en la interfase. Por lo tanto considerando esté hecho, los resultados de la tabla XX, nos indican que se presenta una fuerte desorción en la interfase.

Uno de los factores que interviene en esté proceso, es el cambio en la temperatura, la temperatura de formación de estas emulsiones se encuentra en el intervalo de 65-70°C y se espera que después de transcurrir un cierto tiempo, la emulsión llegue al equilibrio térmico con la temperatura ambiente.

Durante el proceso de estabilización, interviene el efecto de la temperatura sobre la naturaleza química de la mezcla de emulsificantes, los tensoactivos etoxilados, a altas temperaturas son más lipofílicos, figura (3), por lo que se encontraran del lado oleoso de la interfase, en las emulsiones aceite en agua del lado cóncavo de la interfase [15], a medida que la temperatura desciende las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua aumentan, por lo tanto en la interfase se presenta una reorientación o transferencia de está especie, lo que provoca que la concentración, Γ , de la especie lipofílica disminuya, esto implica que el grado de saturación de la superficie disminuye con respecto al tensoactivo lipofílico, al mismo tiempo que se incrementa los enlaces de hidrógeno del lado acuoso de la interfase. Esto significa que el grado de adsorción θ , decrece mientras que la energía de hidratación se incrementa con el número de grupos hidratados [33]

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La emulsificación espontánea sólo se presenta cuando la mezcla de tensoactivos contiene triestearato de sorbitán [Span 65], tensoactivo con tres cadenas saturadas de ácido esteárico unidas a la estructura del sorbitán. Lo cual nos induce a pensar la probabilidad de acoplamiento del lado oleoso de la interfase es máximo, el acoplamiento de las cadenas saturadas del tensoactivo consigo mismo y con las moléculas triglicéridas del aceite se incrementan pero, al mismo tiempo el volumen hidrodinámico que ocupa la molécula de tensoactivo incrementa la fracción de área interfacial cubierta, más no el grado de empaquetamiento superficial, que junto con los parámetros mencionados conduce al rompimiento de la emulsión.

En la tabla XX-A se adiciona diez por ciento del *componente P*, base aceite, independientemente de la mezcla de tensoactivos. El objetivo es sólo para efectos de comparación de estabilidad.

TABLA XX-A EFECTO DEL *COMPONENTE P* EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES PREPARADAS CON VALOR MÍNIMO DE TENSIÓN INTERFACIAL

II L B R	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA
S	triestearato de sorbitán /estearato de sorbitán (4poe) [Span 65/Tween61] 60/40	39 :61
S	triestearato de sorbitán /triestearato de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 65] 65/35	31:69
S	triestearato de sorbitán/mono-oleato de sorbitán (5poe) [Span 65/Tween 81] 60/40	20 :80
S	triestearato de sorbitán/trioleato de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 85] 70/30	20 :80

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Los datos obtenidos muestran un incremento poco significativo de volumen transferido de la fase acuosa a la fase oleosa;

Sp65/Tw61	>	Sp65/Tw65	>	Sp 65/Tw 85	>	Sp 65/Tw 81
37		20		19		17
39		31		20		20

Las interacciones del *componente P* del lado oleosa de la interfase se ven prácticamente anuladas, por los mismos factores de impedimento estérico que se presentan en la tabla XX.

4.3.5 FORMACIÓN DE EMULSIONES BAJO EL CRITERIO PROPORCIÓN ÓPTIMA DE MEZCLA DE TENSOACTIVOS.

En la tabla XXI se encuentran los resultados obtenidos de las 10 mezclas de emulsificantes preparadas bajo el criterio de proporciones iguales 50:50, como la proporción óptima para un balance de fuerzas atractivas entre las fases del sistema y la afinidad del emulsificante. De todas las posibles mezclas de las dos familias de Span y Tween se seleccionaron sólo las que quedaron dentro del intervalo de HLBR de los aceites vegetales. El objetivo fue evaluar las relativas contribuciones de los emulsificante a la estabilidad.

La tabla XXI está ordenada en función del incremento en el valor de HLB. La relación de las fases (1:9) aceite y agua respectivamente se mantiene constante, la fase oleosa esta constituida por aceite de Girasol y mezcla de emulsificantes. En la tercera columna se dan los datos obtenidos a dos diferentes concentraciones de la mezcla de emulsificantes la primera a 20 y la segunda a 40 por ciento en peso base aceite.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Los valores de HLB se calcularon de acuerdo a la ecuación (100), $HLBR = HLB_1X_1 + HLB_2X_2$, recordando que debe existir una diferencia entre los valores de HLB, tal que el valor del HLBR se encuentre entre ambos. $HLB_1 > HLBR > HLB_2$.

TABLA XXI. EFECTO DE LA PROPORCIÓN ÓPTIMA DE LA MEZCLA DE TENSOACTIVOS EN LA EMULSIFICACIÓN DEL ACEITE DE GIRASOL.

HLBR	MEZCLA DE TENSOACTIVOS PROPORCIÓN (50:50)	% VOLUMEN FASE OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
5.7	trioleato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 85/Tween 61]	22:78 30:70	<<30 días <<30 días
5.8	triestearato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 65/Tween 61]	36:64 65:35	<<30 días <<30 días
5.9	trioleato /mono-oleato de sorbitán de sorbitán (5poe) [Span 85/Tween 81]	19:81 20:80	<<30 días <<30 días
6.0	triestearato /mono-oleato de sorbitán de sorbitán (5poe) [Span 65/Tween 81]	18:82 19:81	<<30 días <<30 días
6.1	trioleato /triestearato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 85/Tween 65]	22:78 35:65	<<30 días <<30 días
6.3	triestearato /triestearato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 65]	45:55 100	<<30 días <<30 días
6.4	trioleato /trioleato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 85/Tween 85]	19:81 20:80	<<30 días <<30 días
6.5	triestearato /trioleato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 85]	20:80 100	≈30 días 365 días
6.9	mono-oleato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 80/Tween 61]	84:16 100	≈30 días 365 días
7.0	monoestearato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 60/Tween 61]	58:42 100	≈30 días 365 días

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

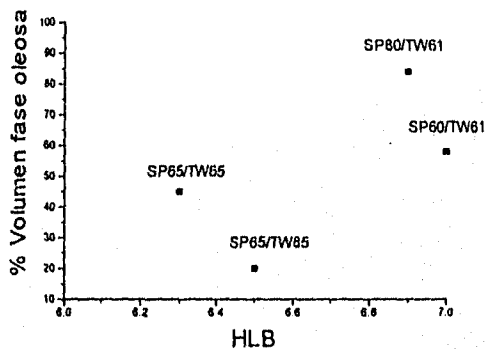
←Eficiencia de la mezcla de tensoactivos en la emulsificación del aceite de girasol—

concentración Span 60/Tween 61 > Span 80/Tween61 > Span65/Tween65 > Span65/Twee85

%peso				
20	84	58	45	20
40	100	100	100	100

La diferencia en concentración ayuda a seleccionar el tipo químico más eficiente dentro de las diferentes mezclas que producen emulsiones estables, la concentración a la cual prevalece el sistema emulsificado es 40 por ciento peso base aceite.

**GRÁFICA 8. CAPACIDAD DE EMULSIÓN DE LA MEZCLA DE TS VERSUS HLB.
A CONCENTRACIÓN DE 20% EN PESO.**



En la gráfica (8), sólo se reportaron las mezclas que al aumentar la concentración de la mezcla de tensoactivos de 20 a 40 por ciento en peso, llegaron al cien por ciento de la emulsificación formando una emulsión estable de aceite en agua. De acuerdo con los datos obtenidos el grado de emulsificación tiende a aumentar hacia el valor de HLB igual a siete.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Como hemos visto el valor de HLB es función de la estructura de los emulsificantes, por lo que de la tabla XXI se observa que de acuerdo a la estructura se manejan cuatro tipos de emulsificantes solubles en la fase oleosa con valores de HLB muy bajos y cuatro tipos de emulsificantes solubles en la fase acuosa con valores de HLB altos. De estos cuatro tensoactivos dos son mono sustituidos y dos tri sustituidos, tanto los emulsificantes lipofílicos como los hidrofílicos son derivados de estearato y oleato de sorbitán.

Análisis de la estabilidad en función de la estructura de las mezclas de emulsificantes en proporción 50:50, en la cuarta columna el valor de HLB de la mezcla de emulsificantes se muestra sólo para ubicar la mezcla en la tabla anterior XXI.

Tensoactivo soluble en la Fase Oleosa	Tensoactivo Soluble en la Fase Acuosa	HLB del TS	HLB de la mezcla	% fase oleosa
<u>tri</u> oleato de sorbitán (1.8)	<u>mono</u> estearato de sorbitán 4poe	(9.6)	5.7	30
	<u>mono</u> oleato de sorbitán 5poe	(10.0)	5.9	20
	<u>tri</u> estearato de sorbitán 20poe	(10.5)	6.1	35
	<u>tri</u> oleato de sorbitán 20poe	(11.0)	6.4	20
<u>tri</u> estearato de sorbitán (2.1)	<u>mono</u> estearato de sorbitán 4poe	(9.6)	5.8	65
	<u>mono</u> oleato de sorbitán 5poe	(10.0)	6.0	19
	<u>tri</u> estearato de sorbitán 20poe	(10.5)	6.3	100
	<u>tri</u> oleato de sorbitán 20poe	(11.0)	6.5	100
<u>mono</u> oleato de sorbitán → <u>mono</u> estearato de sorbitán 4poe (4.3)		(9.6)	6.9	100
<u>mono</u> estearato de sorbitán → <u>mono</u> estearato de sorbitán 4poe (4.7)		(9.6)	7.0	100

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Del análisis de estructura de la mezcla de tensoactivos, monoestearato de sorbitán [Span 60] y monoestearato de sorbitán 4poe [Tween 61], el acoplamiento en el lado oleoso de la interfase es máximo, con respecto a las otras mezclas ensayadas, dado que ambos tensoactivos solo tienen una cadena saturada unida al anillo de sorbitán. Las cadenas de óxido de etileno presentes en el tensoactivo hidrofílico, contribuyen primero a incrementar la distancia (b) interpartícula, es decir entre gota y gota, y segundo la solvatación de las moléculas de óxido de etileno, mantienen el balance de las fuerzas que se ejercen en la interfase. *La estabilidad es función del acoplamiento superficial de las moléculas de tensoactivo de cadena saturada con las moléculas de la fase dispersa del lado oleoso de la interfase.*

La mezcla de mono-oleato de sorbitán [Span 80] y monoestearato de sorbitán 4poe [Tween 61] resultado inesperado pero, bien venido dado que genera información adicional, de acuerdo con los resultados de la tabla XVIII el efecto real el *mono-oleato de sorbitán* sobre la acción emulsificante es pobre, pero en este caso, precisamente *su participación nula* resalta la fuerte acción de la cadena saturada del monoestearato y la importancia de la longitud de la cadena. El monoestearato de sorbitán tiene un grado de penetración es mayor que el monolaurato de sorbitán utilizado de acuerdo a los resultados de las tablas I y XIX. *El grado de penetración de la cadena saturada del tensoactivo incrementa las interacciones con las moléculas de aceite del lado oleoso de la interfase, se afirma que la estabilidad es función del largo de la cadena.*

Las dos mezclas que contienen los tensoactivos tri sustituidos, la estabilidad está en función del incremento en las interacciones de los tensoactivos consigo mismo, además del incremento en las interacciones con la fase acuosa. De esta compleja interacción se crea una barrera interfacial más eficiente que se apoya precisamente en el volumen y reticulado de los tensoactivos tri sustituidos.

Se observa que todas las mezclas con trioleato de sorbitán en la fase oleosa rompen, este resultado se debe a que *el acoplamiento del trioleato de sorbitán con las moléculas de aceite del lado oleoso de la interfase es prácticamente nulo.*

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

La mezcla de triestearato de sorbitán [Span 65] y triestearato de sorbitán (20poe) [Tween 65], *emulsión espontánea*. Iguales cantidades de ambos tensoactivos son necesarias para estabilizar la emulsión, la proporción óptima en la mezcla de emulsificante, incrementa la fracción en peso del trioleato de sorbitán 20 poe [Tween 85], esto es, se incrementa la fracción hidrofílica de la mezcla de tensoactivos, siendo está y el incremento en la concentración las únicas variantes en la composición, se observa la influencia de los grupos de óxido de etileno en la estabilidad. Aquí el balance de las afinidades de la mezcla de tensoactivos es fundamental, muestra que las cadenas de óxido de etileno incrementan la distancia (b) interpartícula o intergota.

Este caso es particularmente interesante porque, el incremento en la concentración de la mezcla de tensoactivos, promueve la estabilidad en el sistema. Incrementar la estabilidad por incremento en la concentración de la mezcla de tensoactivos, concluimos de los resultados de la tabla XVII es función de la adsorción de los tensoactivos en la interfase, lo que significa que puede existir deficiencia en el recubrimiento del área interfacial de las gotas,

La mezcla de triestearato de sorbitán [Span 65] y trioleato de sorbitán (20poe) [Tween 85], resultado que sorprende, nuevamente analizando el efecto de proporción óptima en la composición de la mezcla de tensoactivos, encontramos que se incrementa la fracción hidrofílica de la mezcla y presenta un caso similar a la mezcla de triestearato de sorbitán [Span 65] y triestearato de sorbitán (20poe) [Tween 65], donde ambos tensoactivos ocuparán un volumen mayor sobre la interfase y es el tensoactivo hidrofílico, quien proporciona la estabilidad al sistema, dado que incrementa la distancia (b) interpartícula.

De los resultados en general se encuentra que cuando un tensoactivo con cadena insaturada se encuentra del lado de la fase acuosa como trioleato de sorbitán (20poe) [Tween 85], la parte que participa en la estabilidad es principalmente la hidrofílica.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XXI-A se muestra la segregación de las fases debida a la influencia del *componente P* en emulsiones análogas en composición a fase oleosa de las cuatro emulsiones que presentan estabilidad reportadas en la tabla XXI. Se adiciona diez por ciento de *componente P* independientemente de la mezcla de tensoactivos.

Los resultados obtenidos de la emulsificación del aceite de girasol, con los cuatro tipos de mezclas se prueban con dos aceites más, cártamo y maíz. La concentración de la mezcla de tensoactivos es 40 por ciento base mezcla de aceite.

TABLA XXI-A INFLUENCIA DEL *COMPONENTE P* EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES PREPARADAS BAJO EL CRITERIO DE PROPORCIÓN ÓPTIMA.

HLBR	MEZCLA DE TENSOACTIVOS 50:50	MEZCLA ACEITE + P	% VOLUMEN FASE OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
6.3	tristearato /tristearato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 65]	Cártamo	88:12	≈30 días
		Girasol	100	365 días
		Maíz	100	365 días
6.5	tristearato /trioleato de sorbitán de sorbitán (20poe) [Span 65/Tween 85]	Cártamo	100	365 días
		Girasol	17:83	≈30 días
		Maíz	100	365 días
6.9	mono-oleato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 80/Tween 61]	Cártamo	100	365 días
		Girasol	100	365 días
		Maíz	100	365 días
7.0	monoestearato /monoestearato de sorbitán de sorbitán (4poe) [Span 60/Tween 61]	Cártamo	100	365 días
		Girasol	100	365 días
		Maíz	100	365 días

Con respecto al valor relativo de HLBR se mantiene la preferencia por el valor mas alto, de a acuerdo con la estructura de los emulsificantes *la estabilidad se incrementara cuando la mezcla de tensoactivos alcanza el máximo acoplamiento superficial del lado de la fase oleosa, por tanto la máxima área interfacial cubierta.*

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Esto significa que en la adsorción en la película interfacial predomina el tensoactivo que presenta menor impedimento estérico.

De los resultados de la tabla XXI-A, no es posible diferenciar el efecto del *componente P*, de la comparación cualitativa, dado que ambos tipos de emulsión, es decir las reportadas en la tabla XXI, sin la presencia del *componente P* y las reportadas en esta tabla con la presencia del *componente P* tiene tiempo de vida media iguales.

4.3.6 GRADO DE INTERACCIÓN *COMPONENTE (P)* TENSOACTIVO HIDROFÍLICO.

En la tabla XXII. se muestra el grado de interacción del *componente P* con cuatro diferentes tensoactivos de carácter hidrofílico, tomando al *componente P* como el "aceite a emulsificar", esta prueba tiene como objetivo conocer el grado de interacción del lado acuoso de la interfase. La relación de fases (1:9) aceite-agua se mantiene constante para hacer un símil de comparación, las emulsiones se prepararon por emulsión directa, las dos concentraciones de tensoactivo se adiciona sin tomar en cuenta el *componente P*, a veinte y cuarenta por ciento de tensoactivo base aceite.

TABLA XXII. EFECTO DE LA INTERACCIÓN *COMPONENTE (P)* CON TENSOACTIVOS
HIDROFÍLICOS SOBRE LA ESTABILIDAD.

HLB	TENSOACTIVO	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
9.6	Mono estearato de sorbitán (4poe) [TWEEN 61]	100	≈7 días
		100	365 días
10.5	Triesteato de sorbitán (20poe) [TWEEN 65]	100	≈7 días
		100	365 días
10.0	Mono oleato de sorbitán (5poe) [TWEEN 81]	9:91	<24 hrs
		5:95	<24 hrs
11.0	Trioleato de sorbitán (20poe) [TWEEN 85]	9:91	<24hrs
		7:93	<24 hrs

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Los resultados de la tabla XX, por un parte confirman que la interacción del *componente P* es máxima con los emulsificantes que contienen cadena saturada, no importando si pertenecen al tipo hidrofílico o bien al tipo lipofílico, también confirma la incompatibilidad con los tensoactivos de cadena insaturada no importando el carácter del tensoactivo.

Como hemos visto de los resultados de las tablas: XVI-A, para el caso del tensoactivo [Span 60], XVIII-A con la mezcla de tensoactivos [Span 40/Span 80], XIX-A con la mezcla de tensoactivos [Span60/Tween 60], *el componente P aumenta substancialmente la emulsificación del aceite y la vida media de estas emulsiones.*

De los resultados de solubilidad, y tensión interfacial sabemos que la concentración del *componente P* estará enriquecida cerca de la frontera aceite-tensoactivo, dado que las moléculas del *componente P* exhiben una orientación definida debida a la presencia del grupo polar.

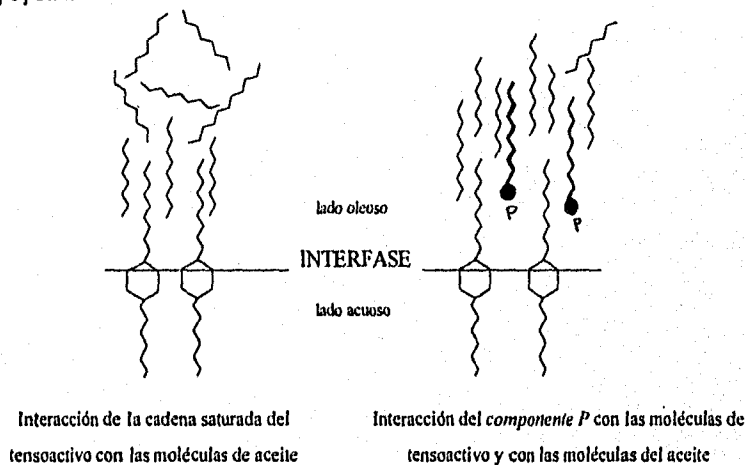


Figura 23.[28] Modelo del papel que juega el enfazante lipofílico.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Dado que las moléculas del *componente P* se localizan en la fase oleosa, éstas fuerzan a las moléculas de aceite de las capas cercanas a la interfase a estar más ordenadas. Este orden resulta en un incremento en las interacciones entre las moléculas de aceite y el tensoactivo, así como las interacciones del tensoactivo y el *componente P*, ambos efectos resultan en una mayor interacción sobre el lado oleoso de la interfase. Se puede decir que el *componente P* se comporta como un *enlazante lipofílico*, que extiende el alcance de la cadena saturada del tensoactivo más profundamente dentro de la fase oleosa figura (23) tal que provee una interacción extra que se relaciona con el incremento en estabilidad.

Un enlazante lipofílico se puede definir como una sustancia anfifílica con un grupo pequeño hidrofílico y una larga cadena hidrofóbica tal que el valor total de HLB sea muy bajo [28].

4.3.7 FORMACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W) CON HLB TÍPICO.

La emulsificación del aceite de ricino corresponde a que tiene un valor de HLB típico para emulsiones aceite en agua, esto es HLB igual a 14 [15], este valor se debe, de acuerdo con su estructura (tabla XIV) al alto contenido de ácido ricinoleico ($C_{18,1} \Delta^{9,12-OH}$) característica que lo distingue de los demás aceites vegetales.

En la tabla XXIII y XVIII-A se reportan los resultados de las emulsiones preparadas por emulsión directa, manteniendo la relación de las fases (1:9) aceite-agua respectivamente, a las concentraciones de veinte y cuarenta por ciento en peso de tensoactivo base aceite. Sin la presencia del *componente P* y con la presencia de este respectivamente. El valor de HLB se encuentra dentro del intervalo que se recomienda para emulsiones del tipo aceite en agua, por lo que se emplea un tensoactivo hidrofílico análogo en estructura

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

TABLA XXIII. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SOBRE EL GRADO DE EMULSIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO.

III.B	TENSOACTIVO	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
15.4	Mezcla de triglicérido (36 poe) (Canasol R-3600)	23.77 100	< 7 días ≈ 30 días

TABLA XXIII-A EFECTO DEL COMPONENTE (P) EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

III.B	TENSOACTIVO	% VOLUMEN FASES OLEOSA:ACUOSA	TIEMPO DE OBSERVACIÓN
15.4	Mezcla de triglicérido (36 poe) (Canasol R-3600)	100	60

El *componente P*, incrementa la estabilidad pero en un tiempo de vida menor que cuando se utiliza una mezcla de tensoactivos con un balance de los grupos hidrofílico-lipofílicos

4.4. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Se determinó tamaño de partícula o diámetro medio de las gotas dispersas y viscosidad a las emulsiones que resultaron de la analogía estructural y de la composición óptima de la mezcla de emulsificantes.

4.4.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA

Los datos de las siguientes tablas se obtuvieron de los histogramas generados para cada emulsión, se analizaron las emulsiones estables generadas en las tablas XVIII y XVIII-A, basadas en analogía estructural de la mezcla de tensoactivos con la fase oleosa. Cuando la distribución es bimodal se especifican los dos diámetros medios de las partículas o gotas dispersas y si es unimodal solo se expresa un dato.

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la tabla XXIV se reportan el tamaño de diámetro de partícula medio y la varianza obtenida de la emulsión estable de aceite de maíz que corresponden a la tabla XVIII basada en estructura química, con la mezcla de tensoactivos monopalmitato de sorbitán y mono-oleato de sorbitán [Span 40/Span 80], obtenidas con valor de HLB igual a 6.

TABLA XXIV. EFECTO DE LA ESTRUCTURA EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

relación	n	X media (μ)	σ^2 varianza
80% tipo 1	30	8.933	5.187
20% tipo 2	30	16.5	0.525

La emulsión presenta distribución bimodal con una diferencia del doble del tamaño de partícula, ambos tipos son de forma esférica pertenecen al tipo aceite en agua, no se presenta birrefringencia.

En la tabla XXV se reportan el tamaño de partícula promedio y la varianza obtenido para las emulsiones estables de aceite de almendras, cártamo, girasol y maíz obtenidas de la tabla XVIII-A donde se muestra el efecto del *componente P*. Emulsiones con HLB igual a 6.

TABLA XXIV INFLUENCIA DEL COMPONENTE P EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA

aceite	relación	n	X media (μ)	σ^2 varianza
almendras	70% (o/w)	30	7.25	1.171
	30% (o/w/o)	30	26	1.173
cártamo	70%(o/w)	30	3.58	0.106
	30%(o/w)	30	19	17.93
girasol	60%(o/w)	30	5	0
	40%(o/w)	30	22	10.93
maíz	80%(o/w)	30	7	0.433
	20%(o/w)	30	28	5.1

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Las cuatro emulsiones presentan alta birrefringencia, la forma general de gotas es esférica excepto las gotas de aceite de girasol con media igual a 22 estas presentan forma amorfa. Y la forma de las gotas de almendras que presentan emulsión múltiple son también esféricas.

El *componente P*, que por su ubicación en la interfase actúa como enlazante lipofílico entre las moléculas de aceite y tensoactivo, también interactúa con las moléculas de tensoactivo, esta doble interacción debe de ser lo bastante fuerte que se forman cristales líquidos en la interfase. Lo que contribuye a la estabilidad del sistema debido a la presencia de P.

En la tabla XXV se reporta el diámetro medio de partícula y la varianza para las emulsiones estables de aceite de girasol obtenidas de las pruebas realizadas bajo el criterio de proporción óptima de la mezcla de tensoactivos de la tabla XXI. La muestra estadística fue n igual a 30.

TABLA XXV. EFECTO DE LA PROPORCIÓN ÓPTIMA DE LA MEZCLA DE TENSOACTIVOS EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA

	relación %	X media (μ)	σ^2 varianza
triestearato de sorbitán /triestearato de sorbitán 20poe	60	27.3	0.4185
[Span 65/Tween 65]	40	11	0.5666
HLB=6.3			
triestearato de sorbitán/trioleato de sorbitán 20poe	60	5.5	0.6833
[Span 65/Tween 85]			
HLB=6.5	40	23	6.95
monooleato de sorbitán /monoestearato de sorbitán 4poe	10	4	1.275
[Span 80/Tween 61]			
HLB =6.9	90	48.5	6.15
monoestearato de sorbitán/monoestearato de sorbitán 4poe	70	3.5	0.1083
[Span 60/Tween 61]			
HLB = 7	30	14.3	4.4348

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Las tres primeras emulsiones presentan alta birrefringencia y la última presenta baja birrefringencia. En las tres primeras emulsiones se observa que dado el diámetro medio, en realidad no hablamos de una gota, sino de conglomerados de gotas pequeñas.

En la tabla XXVI se reportan el diámetro medio de la partícula y la varianza de las emulsiones obtenidas en la tabla XXI-A, donde mostró el efecto del componente *P* en las emulsiones creadas bajo el criterio de proporción óptima de la mezcla de tensoactivos.

TABLA XXVI INFLUENCIA DEL COMPONENTE P EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Mezcla de tensoactivos	Aceite	Relación	X	σ^2
			media (μ)	varianza
triestearato de sorbitán /triestearato de sorbitán 20poe [Span 65/Tween 65] HLB=6.3	maíz		2.8	0.0693
			14.5	4.7
triestearato de sorbitán/trioleato de sorbitán 20poe [Span 65/Tween 85] HLB=6.5	cártamo	100	1.2	0.2626
triestearato de sorbitán/trioleato de sorbitán 20poe [Span 65/Tween 85] HLB=6.5	maíz	10	21	3.93
		90	1.3	0.249
monooleato de sorbitán /monoestearato de sorbitán 4poe [Span 80/Tween 61] HLB =6.9	girasol	100	7.5	0.416
monoestearato de sorbitán/monoestearato de sorbitán 4poe [Span 60/Tween 61] HLB = 7	cártamo	55	3.8	0.1096
		45	22.3	7.3228
monoestearato de sorbitán/monoestearato de sorbitán 4poe [Span 60/Tween 61] HLB = 7	girasol	10	3.4	1.5594
		90	27	6.933
monoestearato de sorbitán/monoestearato de sorbitán 4poe [Span 60/Tween 61] HLB = 7	maíz	40	3.5	0.1083
		60	14.3	4.4348

DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En la emulsión de maíz con HLB = 6.3 las partículas con diámetro medio de 14.5 tienen estructura amorfa y la emulsión presenta alta birrefringencia. La emulsión de maíz con HLB = 6.5 no presenta birrefringencia y las partículas son de forma esférica. Las emulsiones de cártamo y girasol que presentan *distribución unimodal no presentan birrefringencia*. Las emulsiones de cártamo y maíz preparadas con valor de HLB = 7 presentan baja birrefringencia. y por último la emulsión de girasol con HLB = 7 presenta alta birrefringencia.

Las emulsiones presentan en general birrefringencia excepto dos de ellas que presentan una distribución unimodal, lo que significa que las primeras se encuentran estabilizadas por cristales líquidos en la interfase y las segundas por tener diámetro promedio homogéneo.

Igual que con las emulsiones basadas en estructura, aquí la relación de la mezcla de tensoactivos es muy compleja y la fuerte interacción entre la mezcla de tensoactivos en la interfase forma estos enormes conglomerados, así como la formación de cristales líquidos. Lo cual mantiene al sistema emulsificado en un estado de alta floculación, es decir grandes conglomerados en equilibrio con pequeñas gotas.

4.4.2 VISCOSIDAD

En la tabla XXVII, se reportan la viscosidad de las emulsiones formadas por aceite-componente P en el sistema de unidades cps en cps (1 cp igual a 1g/cm seg)

TABLA XXVII. VISCOSIDAD DE LA EMULSIÓN ACEITE -COMPONENTE P.

VELOCIDAD r.p.m.	η aparente (cps)	F	η exp. (cps)
6.0	8.9	50	750
12.0	14.2	25	425
30.0	20.6	40	200
0.0	25.0		125.0

La viscosidad en general se incrementa en todas las emulsiones obtenidas como se observa en la tabla. Este incremento en la viscosidad presumiblemente podemos decir que se debe al incremento en la viscosidad de la interfase por las observaciones realizadas en el tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

A) Acerca de la Tensión Interfacial.

a.1) Uno de los principales factores termodinámicos que influye sobre la estabilidad de los sistemas emulsificados es el valor de energía libre de superficie o tensión interfacial. El cual de acuerdo con los requerimientos termodinámicos, se esperaría que un valor mínimo en este parámetro conduzca a la estabilidad del sistema emulsificado. Sin embargo los resultados obtenidos¹, demuestran que el valor mínimo en la tensión interfacial es necesario pero no suficiente para asegurar la estabilidad.

a.2) Existen otros factores que contribuyen en diversos grados en la estabilidad como son: las diferentes fuerzas que se generan en el proceso de adsorción del tensoactivo en la interfase, la temperatura de formación de la emulsión, la estructura intrínseca de los constituyentes de la fase dispersa, así como el entorno fisicoquímico de las moléculas adsorbidas en la interfase, es decir, las diferentes energías de interacción de las moléculas tensoactivas con ambas fases.

B) Acerca del Balance Hidrófilo Lipófilo Requerido (HLBR).

El valor de HLBR de los aceites vegetales manejado en éste trabajo, es un valor atípico para la formación de emulsiones aceite en agua (o/w), y si bien es cierto que las emulsiones estables, de interés que finalmente se obtuvieron se encuentran en el intervalo de HLBR = 6 ± 1 , se demuestra que el valor de HLBR obtenido de la mezcla de emulsificantes, no sigue el concepto de solubilidad expresado por la regla de Bancroft, ni la aplicación práctica del valor de HLB. Los valores de HLBR manejados están directamente relacionados con la conformación y el grado de interacción de ambas partes de la molécula de tensoactivo, es decir, con el entorno fisicoquímico.

¹ Ver resultados tablas XX

CONCLUSIONES

b.1) Los casos² reportados donde se utilizó una mezcla de tensoactivos de carácter lipófilico demuestran que el HLBR es función de la conformación y el grado de interacción de la parte no-polar de los tensoactivos con la fase oleosa. La obtención de emulsiones aceite en agua (o/w), donde la mezcla de tensoactivos es soluble en la fase dispersa no satisface la regla de Bancroft.

b.2) Por otra parte, en los casos³ donde se utilizó una mezcla de tensoactivos de diferente afinidad en proporción óptima (50:50) confirma que el HLBR es función de la conformación de la molécula de tensoactivo y del balance de las interacciones de ambas partes de la molécula de tensoactivo.

C) Acerca de la Estructura Química

Los resultados obtenidos⁴ permiten afirmar que la conformación de la molécula de tensoactivo, es decir, linealidad, largo de la cadena, tipo de ligadura, y volumen hidrodinámico, son los factores que determinan distribución de masa en la superficie interfacial y por tanto la estabilidad del sistema.

c.1) En el caso particular⁵ del mono-oleato de sorbitán, se concluye que su acción emulsificante es prácticamente nula, debido a la insaturación que presenta la cadena hidrocarbonada, por tanto se deduce que el acoplamiento superficial del tensoactivo con las moléculas de la fase oleosa es poco efectivo.

²Ver resultados de las tablas XVIII.

³ Ver resultados tablas XX y XXI.

⁴ Ver resultados de las tablas XVI, XVII, XVIII, XIX.

⁵ Ver resultados de las tablas XVII y XVIII

CONCLUSIONES

c.2) Los tensoactivos de cadena hidrocarbonada lineal como: mono-laurato de sorbitán y monoestearato de sorbitán, de acuerdo con los resultados obtenidos⁶, presentan un acoplamiento superficial del lado de la fase oleosa más efectivo que los emulsificantes de cadena insaturada y por tanto un grado mayor de emulsificación, el cual se favorece por el largo de la cadena hidrocarbonada.

c.3) El incremento en la fracción hidrofílica en la mezcla de tensoactivos en proporciones óptimas⁷ resulta en un balance más efectivo de las interacciones de ambos grupos de la molécula de tensoactivo, esto es, incremento en la estabilidad (vida media, un año) de las emulsiones obtenidas.

D) Acerca del efecto del *componente P*.

d.1) Los resultados obtenidos⁸ de la acción del *componente P* sobre la tensión interfacial se encuentra que el valor obtenido para la mezcla de *componente P* y agua, es el más bajo reportado en la tabla de índice de polaridad⁹. Los valores obtenidos¹⁰ en las mezclas aceite/agua, también presentan un fuerte abatimiento, lo que nos conduce a afirmar que la adición de éste componente minimiza la energía requerida para la formación de emulsiones aceite en agua y por lo tanto incrementa la estabilidad bajo ciertas condiciones.

d.2) Los resultados de la caracterización termodinámica del *componente P*, demuestra que su estructura¹¹ varía poco con el incremento en la temperatura, por los valores obtenidos¹² de su acción superficial, se propone como un coadyuvante en la estabilidad de los sistemas emulsificados. Y por el carácter altamente lipofílico¹³ mostrado se deduce la orientación preferencial en la interfase.

⁶ Ver resultados de las tablas XVI, XVII y XIX.

⁷ Ver resultados de las tablas XX y XXI

⁸ Ver resultado tabla III

⁹Tabla Reportada por Speciality Chemicals ICI

¹⁰ Ver tablas VII Y IX

^{11,12,13}Ver resultados de las tablas (I), (II y III), (IV, VI y VIII) respectivamente.

CONCLUSIONES

d.3) Se demuestra que el *componente P* cumple las características fisicoquímicas^{12,13} de *enlazante lipofílico*. Su acción es extender el alcance de la cadena saturada del tensoactivo dentro de la fase oleosa como se muestra en la figura (23), de manera que provee una interacción extra entre el tensoactivo y las moléculas de la fase oleosa, esta acción se relaciona directamente con el incremento en estabilidad¹⁴ del sistema.

d.4) De las observaciones¹⁵ sobre el tamaño de partícula se concluye que las moléculas del *componente P* por su ubicación en la interfase, inducen a las moléculas que forman el aceite de las capas cercanas a la interfase a estar más ordenadas. Este orden resulta en un incremento en las interacciones entre las moléculas que forman el aceite y el tensoactivo, y entre las moléculas de tensoactivo y *componente P*.

Ambos efectos resultan en una mayor interacción sobre el lado oleoso de la interfase, tal que esta doble interacción lleva a la formación de cristales líquidos en la interfase, lo que contribuye a la estabilidad del sistema. La presencia de cristales líquidos en la interfase aumenta la viscosidad del sistema.

¹⁴ Ver resultados de las tablas XVI-A, XIII-A, XIX-A, XXI-A, XXII y XXIII-A

¹⁵ Ver resultados de las tablas XXIV, XXIV y XXVII.

APÉNDICE A
NOMENCLATURA DE ÁCIDOS GRASOS

TABLA 1.[31,34] Ácidos grasos carboxílicos

Abreviación	Fórmula	Nombre Común	Nombre IUPAC
C _{12:0}	C ₁₁ H ₂₃ COOH	Ácido Láurico	Ácido Dodecanoico
C _{14:0}	C ₁₃ H ₂₇ COOH	Ácido Mirístico	Ácido Tetradecanoico
C _{16:0}	C ₁₅ H ₃₁ COOH	Ácido Palmítico	Ácido Hexadecanoico
C _{16:1}		Ácido Palmitoleico	Ácido Hexadecanoico
C _{18:0}	C ₁₇ H ₃₅ COOH	Ácido Estearico	Ácido Octadecanoico
C _{18:1} Δ ⁹	C ₈ H ₁₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido Oleico	Ácido cis-9-Octadecanoico
C _{18:1} Δ ^{9y12-OH}	C ₆ H ₁₃ CH(OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido Ricinoleico	Ácido [trans-(cis)-]-12-Hidroxi-9-Octadecanoico
C _{18:2} Δ ^{9,12}	C ₅ H ₁₁ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido Linoleico	Ácido cis-9-cis-12-Octadecanoico
C _{18:3} Δ ^{9,12,15}	C ₂ H ₅ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido Linolénico	Ácido cis-9-cis-12-cis-15-Octadecanoico
C _{20:0}	C ₁₉ H ₃₉ COOH	Ácido Araquídico	Ácido Eicosatetraenoico
C _{20:1}	C ₁₀ H ₂₁ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH		
C _{22:0}	C ₂₁ H ₄₅ COOH	Ácido Behénico	Ácido Docosanoico

APÉNDICE A
NOMENCLATURA DE TENSOACTIVOS

TABLA 2.[15, 19] Ésteres ácidos grasos de sorbitán .

Tensoactivo	Nombre Común	HLB	Punto de fusión y viscosidad (25°C)	Estado Físico
Span-20	Mono laurato de sorbitán	8.6	3900-5000 mPas	líquido
Span-40	Monopalmitato de sorbitán	6.7	44-47 °C	sólido
Span-60	Mono estearato de sorbitán	4.7	50-53°C	sólido
Span-65	Triestearato de sorbitán	2.1	48-53°C	sólido
Span-80	Mono-oleato de sorbitán	4.3	950-1100 mPas	líquido
Span-85	Trioleato de sorbitán	1.8	170-230 mPas	líquido

TABLA 3. [15,19]Ésteres ácidos grasos de sorbitán poe.

Tensoactivo	Nombre Común	HLB	Punto de fusión y viscosidad (25°C)	Estado Físico
Tween -20	Mono laurato de sorbitán poe (20)	16.7	250-450mPas	líquido
Tween -21	Mono laurato de sorbitán poe (4)	13.3	ca. 650 mPas	líquido
Tween -40	Mono palmitato de sorbitán poe (20)	15.6	400-650 mPas	líquido
Tween -60	Mono estearato de sorbitán poe (20)	14.9	75-175mPas (a 50°C)	semisólido
Tween -61	Mono estearato de sorbitán (4)poe.	9.6	36-40 °C	sólido
Tween -65	Triestearato de sorbitán (20)poe.	10.5	30-36°C	sólido
Tween -80	Mono oleato de sorbitán(20) poe.	15.5	375-480 mPas	líquido
Tween -81	Mono oleato de sorbitán (5)poe.	10.0	400-500 mPas	líquido
Tween -85	Trioleato de sorbitán (20)poe.	11.0	250-450 mPas	líquido

TABLA 5. [19] Aceite de ricino hidrogenado poe.

Tensoactivo	Composición Química	HLB	Punto de fusión y viscosidad (25°C)	Estado Físico
Canasol R-3600	Triglicérido (36)poe	15.4	-----	líquido

APÉNDICE B

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEITES

Composición química de los aceites vegetales de: almendras, cártamo, girasol, maíz y ricino, reportada en la literatura [31], donde los datos reportados en las tablas se obtuvieron con la técnica de ésteres metílicos y CGL.

TABLA 1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE ALMENDRAS.

ÁCIDOS GRASOS	% EN PESO
C14:0	1.0
C16:0	4.5
C18:1 Δ^9	77.0
C18:2 $\Delta^{9,12}$	17
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	----

TABLA 2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE CÁRTAMO

ÁCIDOS GRASOS	% EN PESO
C16:0	6.4
C18:0	3.1
C18:1 Δ^9	13.4
C18:2 $\Delta^{9,12}$	46.6
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	0.13
C20:0	0.2

TABLA 3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE GIRASOL.

ÁCIDOS GRASOS	% EN PESO
C16:0	6.4
C18:0	1.3
C18:1 Δ^9	21.3
C18:2 $\Delta^{9,12}$	62.2
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	----
C20:0	4.0
C22:0	0.8

APÉNDICE B
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEITES

TABLA 4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE MAÍZ

ÁCIDOS GRASOS	% EN PESO
C14:0	1.7
C16:0	8-12
C18:0	2-5
C18:1 Δ^9	19-49
C18:2 $\Delta^{9,12}$	34-62
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	---
C20:0	tr.0.2
C22:0	tr.0.2

TABLA 5 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE RICINO

ÁCIDOS GRASOS	% EN PESO
C16:0	0.9
C16:1	0.2
C18:0	1.2
C18:1 Δ^9	3.3
C18:2 $\Delta^{9,12}$	3.7
C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	0.2
C18:1 Δ^9 y 12-OH	89.0
C20:0	0.2

APÉNDICE C

CROMATOGRAFÍA DE GASES.

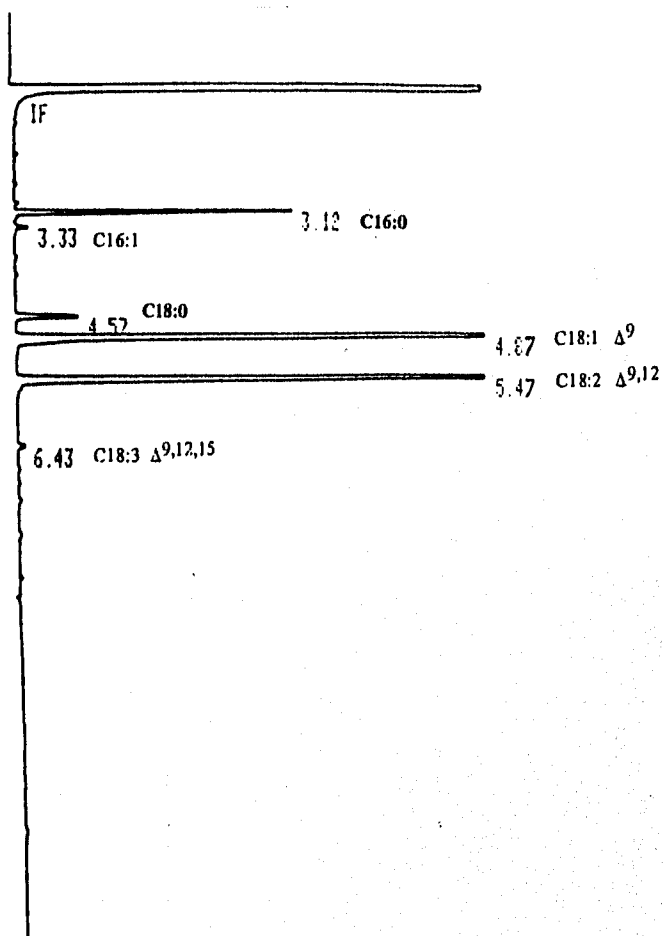
El presente apéndice se presenta la caracterización de los aceites vegetales de almendras, cártamo, girasol, maíz y ricino, realizada por la Q. Carmen Labastida Rubio del departamento de Química Analítica. A quien agradezco la colaboración prestada a este trabajo. Los aceites ya mencionados son los componentes principales de la fase dispersa en las emulsiones presentadas en este trabajo y de ahí la necesidad de caracterizarlos.

El análisis cuantitativo preciso de la composición química de los aceites se obtuvo por cromatografía en fase vapor, esta se realizó al transformar los triglicéridos en sus componentes primarios glicerol y ácidos grasos, posteriormente se separan los ácidos grasos libres, los que se ésterifican en sus correspondientes ésteres metílicos con el objeto de hacerlos volátiles y se someten al análisis cromatográfico, con los resultados obtenidos se hace la identificación y cuantificación [16].

La concentración de los ácidos grasos es proporcional al área bajo la curva, A , $C \propto A$, en la siguiente ecuación vemos que la proporcionalidad esta dada por F_i que es el factor en la siguiente ecuación vemos que la proporcionalidad esta dada por F_i que es el factor de respuesta de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, esto es $C = F_i * A_i$, cada éster metílico tiene un factor de respuesta, pero en el caso de los ésteres de ácidos grasos estos son muy cercanos a la unidad, $F_i \approx 1$, tal que se puede decir que la concentración es igual al área $C = A$ [16]

En las tablas reportadas para cada cromatografía la última columna representa la concentración en por ciento en peso de cada uno de los ácidos grasos.

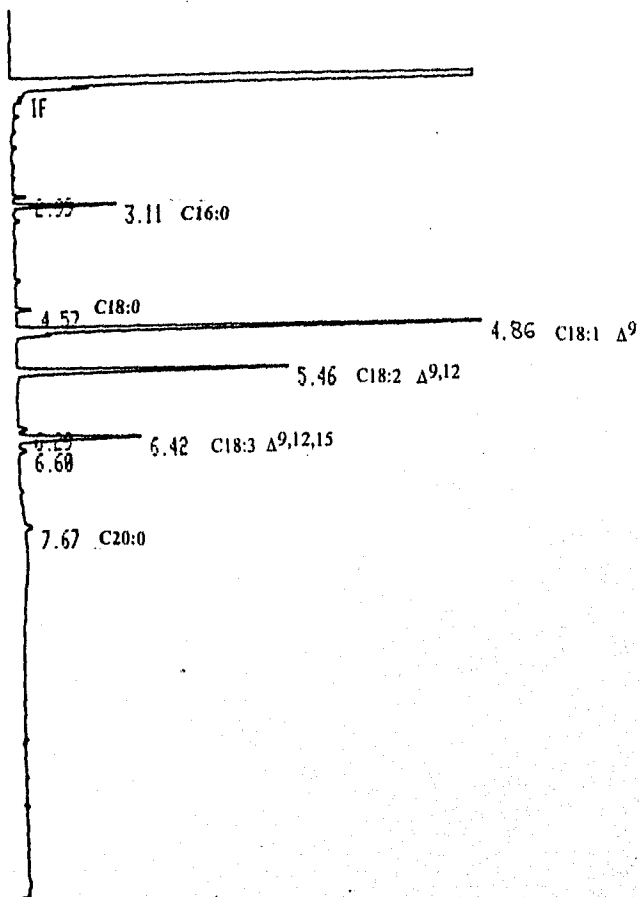
APÉNDICE C
CROMATOGRAFIA DE GASES.



ACEITE DE ALMENDRAS

ÁC.GRASOS	ÁREA%RT	ÁREA	TIPO	AR/HT	% PESO
C16:0	3.12	9159	VV	0.032	7.658
C16:1	3.33	510	PB	0.038	0.426
C18:0	4.57	22757	BB	0.043	2.305
C18:1 Δ ⁹	4.87	60080	PB	0.044	50.233
C18:2 Δ ^{9,12}	5.47	46625	PB	0.049	38.983
C18:3 Δ ^{9,12,15}	6.43	471	PB	0.059	0.394

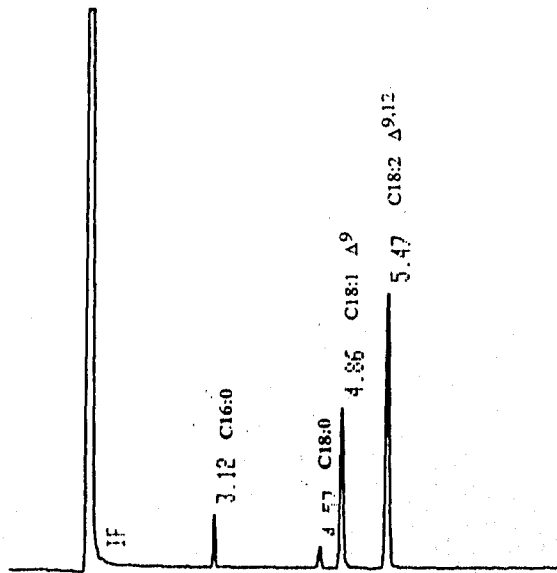
APÉNDICE C
CROMATOGRAFIA DE GASES.



ACEITE DE CÁRTAMO

ÁC.GRASOS	ÁREA%RT	ÁREA	TIPO	AR/HT	% PESO
	2.99	472	VP	0.032	0.908
C16:0	3.11	3508	PV	0.032	6.752
C18:0	4.57	700	BB	0.042	1.347
C18:1 Δ ⁹	4.86	24386	PV	0.045	46.933
C18:2 Δ ^{9,12}	5.46	13995	PB	0.049	26.935
	6.29	536	PV	0.056	1.032
C18:3 Δ ^{9,12,15}	6.42	7373	VB	0.057	14.190
C20:0	7.67	545	PB	0.076	1.049

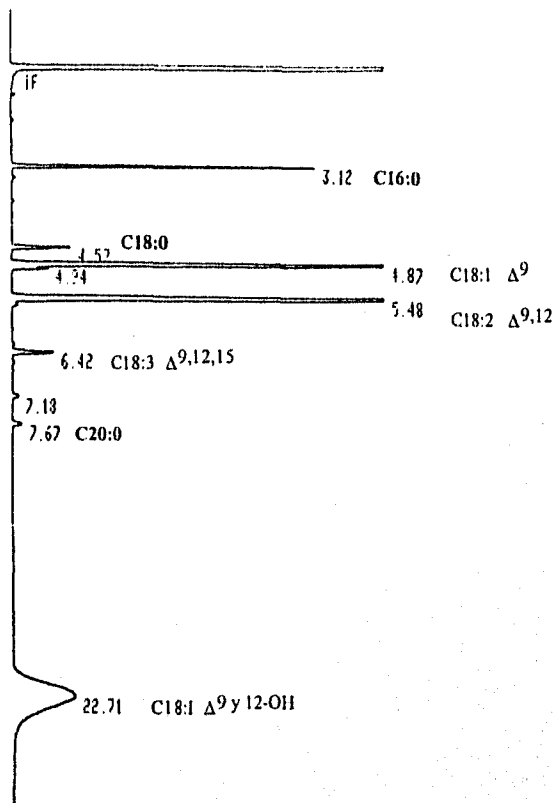
APÉNDICE C
CROMATOGRAFIA DE GASES.



ACEITE DE GIRASOL

Á.C.GRASOS	AREA%RT	AREA	TIPO	AR/HT	% PESO
C16:0	3.12	1476	PB	0.032	7.277
C18:0	4.57	804	PB	0.045	3.964
C18:1 Δ ⁹	4.86	6246	PB	0.045	30.796
C18:2 Δ ^{9,12}	5.47	11756	PB	0.050	57.963

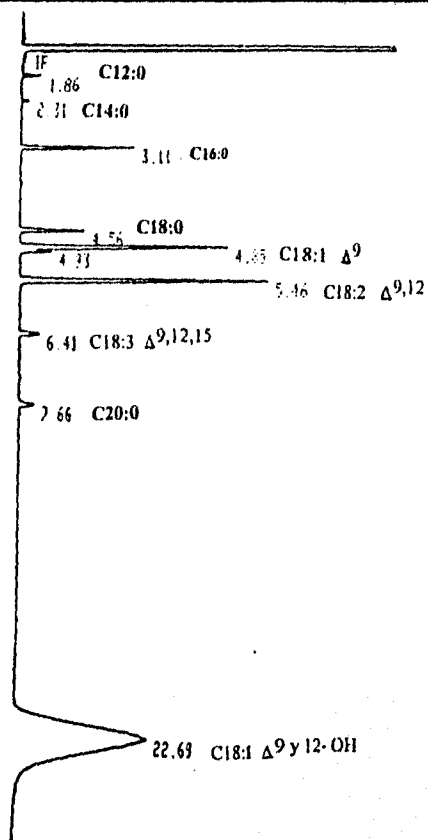
APÉNDICE C
CROMATOGRAFIA DE GASES.



ACEITE DE MAÍZ

ÁC.GRASOS	ÁREA%RT	ÁREA	TIPO	AR/HT	% PESO
C16:0	3.12	46011	PB	0.029	7.474
C18:0	4.57	12312	PB	0.041	2.000
C18:1 Δ ⁹	4.87	150940	PV	0.043	24.516
	4.94	7083	D VB	0.038	1.151
C18:2 Δ ^{9,12}	5.48	213410	PB	0.048	34.664
C18:3 Δ ^{9,12,15}	6.42	11517	VB	0.053	1.871
	7.18	2379	PB	0.062	0.386
C20:0	7.67	2982	BB	0.058	0.484
C18:1 Δ ⁹ y 12-OH	22.71	169030	BB	0.524	27.455

APÉNDICE C
CROMATOGRAFIA DE GASES.



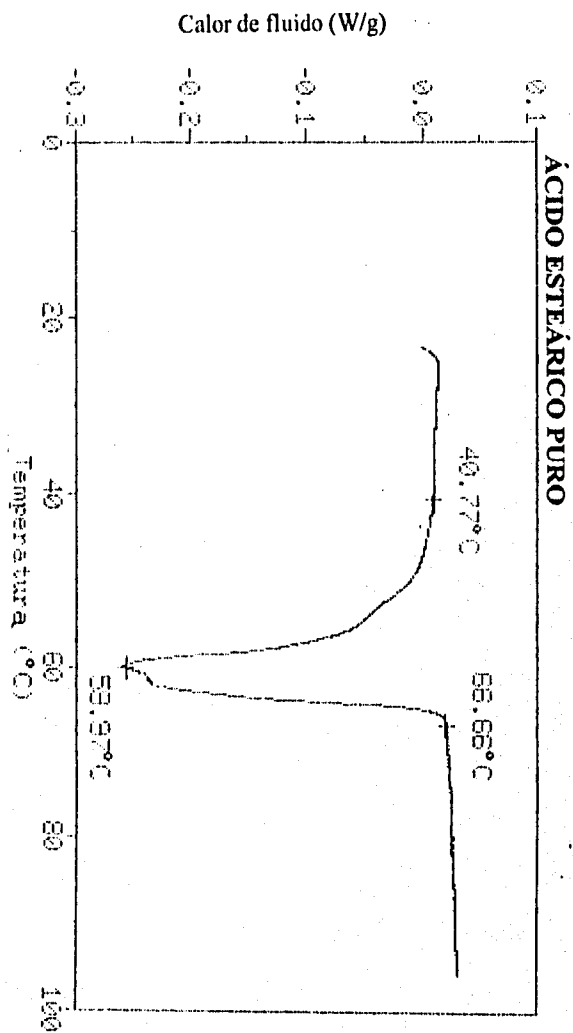
ACEITE DE RICINO

ÁC.GRASOS	ÁREA%RT	ÁREA	TIPO	AR/HT	% PESO
C12:0	1.86	2189	D PB	0.023	0.404
C14:0	2.31	853	D BB	0.025	0.157
C16:0	3.11	17005	BB	0.029	3.135
C18:0	4.56	13400	PB	0.041	2.470
C18:1 Δ ⁹	4.85	46888	PV	0.043	8.644
	4.93	6576	VB	0.042	1.212
C18:2 Δ ^{9,12}	5.46	62473	PB	0.048	11.516
C18:3 Δ ^{9,12,13}	6.41	6005	PB	0.058	1.107
C20:0	7.66	4728	PB	0.062	0.872
C18:1 Δ ⁹ y 12-OH	22.69	382350	PB	0.555	70.484

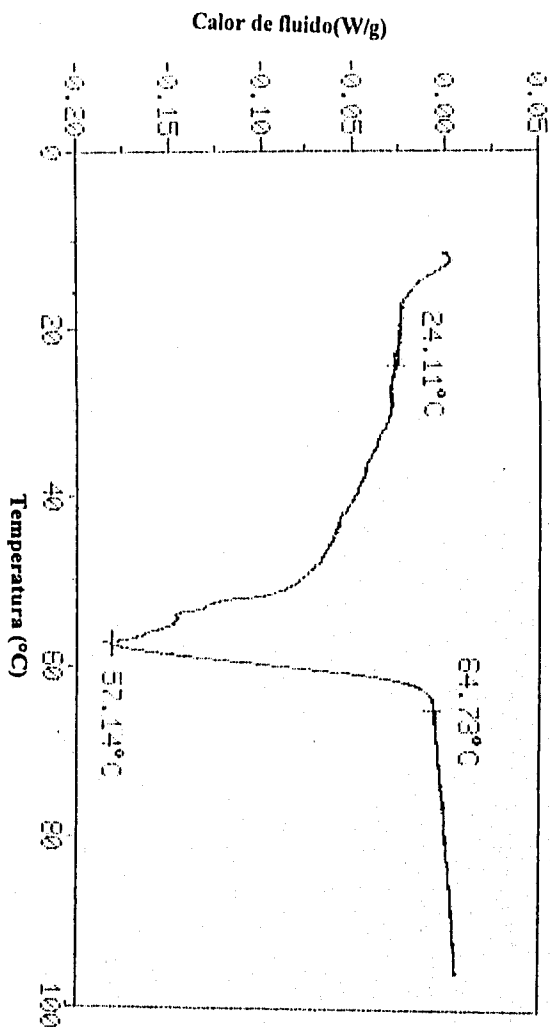
APÉNDICE D TERMOGRAFÍA DE ÁCIDO ESTEÁRICO PURO

En este apéndice se presentan dos termografías obtenidas por la Q. Margarita Portilla miembro del departamento de Fisicoquímica. A quien le agradezco la colaboración brindada a este trabajo. La primera del ácido esteárico puro y la segunda de la mezcla de ácido esteárico con 50 % en peso del *componente P*, muestra obtenida en la prueba de solubilidad (la tabla IV-A.).

El análisis por termografía es altamente reproducible y preciso, nos da las temperaturas mas importante de un material como son: temperatura de fluidez, la temperatura de fusión, la temperatura de descomposición.



APÉNDICE D
TERMOGRAFÍA DE ÁCIDO ESTEÁRICO MÁS COMPONENTE P.



ÁCIDO ESTEÁRICO CON 50% EN PESO DEL COMPONENTE P.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson, A.W. Physical Chemistry of Surfaces, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1982. pp 46 y 47
2. Aveyard R. and Haydon D.A. An introduction to the principles of surface chemistry. Cambridge 1973. pp. 15-17
3. Barragan, A. y Vale D. Nonilfenol etoxilado propiedades superficiales y de bulto. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1989
4. Becher, P. Dictionary of colloid and surface science. Marcel Dekker, Inc. New York. 1990
5. Becher, P. Emulsions, Theory and Practice. New York, Reinhold, 1965.
6. Callen H.B. Thermodynamics. 1th. edition. John Wiley & Sons, Inc. 1960. pp.98-100.
7. Castellan W.G. Fisicoquímica. 1ra. ed. Fondo Educativo Interamericano. 1982. pp.
8. Chem. Abs. 77 18120 p 1972. *Bibliografía no consultada en la referencia original
9. Chumacero R.A. Termodinámica fenomenológica en sistemas cerrados y abiertos. Ed. Trillas México. 1975.
10. Fries. Polymer Science and Technology. Capitulo 3. pp.82-88.
11. Griffin Williams C. Classification of surface-active agentes by HLB. Journal of Society of Cosmetic Chemists. 1949.
12. Harkins, W. and Jordan, H. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. J. Am. Soc. 52, 1751 1930.
13. Himenez P.C. Principles of Colloid and Surface Chemistry Capitulo 11 Emulsions 2da. edition.
14. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical technology. 3th. edition. John Wiley & Sons. Vol.22 pp.360-362. 1984.
15. Kozo Shinoda and Hironobu Kunieda. Yokohama National University, Japan. Phase Properties of Emulsions: PIT and HLB, Capitulo 5. Encyclopedia of emulsion technology. pp 353-366. (Tablas) pp. 360 y 361

BIBLIOGRAFÍA

16. Labastida, C. et al. Método de análisis de aceites vegetales. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM: 1975.
17. Literatura Técnica. Speciality Chemicals. Emulsifiers for oil-in-water. edition by Imperial Chemical Industries. p.4
18. Literatura Técnica. "El sistema HLB". ICI Americas Inc. Wilmington, Delaware 9897. 1980.
19. Literatura Técnica. Productos Comerciales Canamex S.A. de C.V.
20. Maron y Pruton. Fundamentos de Fisicoquímica. Ed. Limusa. México 1990. pp.297-299.
21. Mc Nair, H. M y Bonelli, E. J. Basic Gas Chromatography Varian aerograph 1969
22. Melik, D.H. and Fogler S. Fundamentals of colloidal Stability in Quiescent Media. Departamente of Chemical Engineering, The University of Michigan, Michigan. pp.917 V.I. Encyclopedia of emulsion thecnology.
23. Myers D. Surfaces, Interfaces ans Colloids. Principles and Aplication. Capitulo 4. Long-range atracrive forces .VCH Publishers Inc. 1991
24. Norma ASTM D 1331-56. 1975.
25. Osipow L.I. Surface Chemistry. Capitulo 11. Reinhold publishing corporation USA 1964.
26. Princen H. M. Highly Concentrate Emulsions. I. Cylindrical System J. of Colloid and Interface Science, 71. No. 1 1979.
27. Salager, J-L. et al. Improving solubilization in microemulsions with additives. I. The lipophilic linker role. Francia -Venezuela. Langmuir, Vol,9, No. 3 1993
28. Salager, J.L. Surfactants in Aqueous Solution. Booklet 201. Laboratory of surface phenomena and enhanced oil recovery. Universidad de los Andes. Venezuela.
29. Salager, J.L. Intherfacial Phenomena in Dispersed Systems. Booklet 120. Laboratory of surface phenomena and enhanced oil recovery. Universidad de los Andes. pp12-15 1993. Venezuela.

BIBLIOGRAFÍA

30. Shaw W. W. Surface Interfacial Tension. Encyclopedia of Food Science and Technology. V.4. pp 2449-2451. John Wiley & Sons, Inc.
31. Swern D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol.1. 4th edition. Wiley-Interscience.
32. Tadahiro O. and Bron J. On thermodynamically Stable Emulsions. J. of Colloid and Interface Science, 69, No.1 (1978).
33. Tadros F. T. Imperial Chemical Industries PLC, Ltd., Bracknell Berkshire, England. Emulsion Stability, Capitulo 3. Encyclopedia of emulsion technology
34. The Merk Index. An Encyclopedia of Chemicals and Drugs. Ninth Edition. Merk & Co, Inc.
35. Waltra P. Formation of Emulsions. Agricultural University, Wageningen, the Netherlands. Capitulo 2. V2. Encyclopedia of emulsion thecnology.