

63
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



PROGRAMA PROFESIONALES
DE QUÍMICA

"ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA TEORÍA DE
MOMENTOS EN LA SELECCIÓN ÓPTIMA
DE EMULSIFICANTES".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
YUMIKO RAQUEL GARCÍA MACÍAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1998

259247



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUIN.

SECRETARIO: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

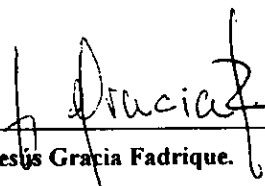
1er. SUPLENTE: Prof. VICENTE HINESTROZA LUIS ALBERTO.

2do. SUPLENTE: Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA.

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División Estudios de Posgrado.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Yumiko Raquel García Macías.

DEDICATORIA

Por su ejemplo de perseverancia, esfuerzo, apoyo y sacrificio; dedico esta tesis a mis padres:

José Luis García, quien me enseñó a luchar. Mostrándome siempre el camino difícil, pero haciendo que el mío fuera fácil.
Gracias por todo papá, y aún más por creer en mí.

Rosario Macias, por dejarme aprender de su forma de ser y por tener la sabiduría de colocar la semilla de su nobleza en el momento justo.
Gracias por todo, mamá.

Agradecimientos

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por que en ella descubri la importancia de ser profesionista, pero aún más la de ser humano.

Al Dr. Jesús Gracia F., por encaminar e impulsar mis inquietudes profesionales, compartiendo un poco de su gran conocimiento.

A mi hermano Kasuo, por el soporte técnico y apoyo en general.

A mi abuela Raquel por sus oraciones y su cariño. A mis tías Socorro y Mari por el cariño y tiempo invertido y en especial, a mi tío Jaime por haberme advertido de esta difícil pero fascinante carrera.

A mis amigas del Colegio de Ciencias y Humanidades: Celia, Aída, Eva y Maricela, porque juntas hemos vivido todo tipo de experiencias, con un principio en común; la amistad.

A Israel, por darle sentido a la palabra amigo.

A mis compañeros y amigos de la Facultad de Química, en especial al "Dream Team": Ligia, Oscar, Mario, Edgar, Chucho, Misael y el bollo, por el gran equipo que fuimos y seguimos siendo.

A mis compañeros del Laboratorio de Termofísica: Lupita, Ceci, Ana P., Alex, Juanjo, etc., por hacer grata y más provechosa la estancia.

Contenido

	pagina
Introducción	1
Nomenclatura	3
 Capítulo 1: Físicoquímica de superficies	
1.1 Tensión superficial e interfacial	4
1.2 Interfase líquido-líquido	6
1.3 Ecuación de adsorción de Gibbs	7
1.4 Ecuación de Young Laplace en curvatura	10
1.5 Agentes tensoactivos	11
1.5.1 Propiedades de los tensoactivos no iónicos etoxilados	16
 Capítulo 2: Emulsiones	
2.1 Definición y clasificación del tipo de emulsión	18
2.2 Termodinámica de formación	18
2.3 Propiedades físicas	19
2.3.1 Tamaño de partícula	19
2.3.2 Viscosidad	20
2.4 Estabilidad	23
2.5 Técnicas de emulsificación	25
2.6 El método HLB	26
2.6.1 HLBR	29
2.6.2 HLBM	30
2.6.3 Deficiencias del método HLB	31
 Capítulo 3: Teoría de momentos en la selección de emulsificantes	
3.1 Momentos en estadística	32
3.2 Momentos en mecánica	35
3.3 Analogía de momentos estadística-mecánica	36
3.4 Analogía con el método HLB en la selección de emulsificantes	37
 Capítulo: 4 Desarrollo experimental y resultados	
4.1 Selección de técnicas de emulsificación	52
4.1.1 Resultados	54
4.2 Caracterización del fluido	55

4.2.1 Método de determinación de viscosidad	55
4.2.2 Determinación del tipo de fluido	57
4.2.3 Variación de la viscosidad respecto al HLBM	59
4.2.4 Determinación del punto de inversión de fases	61
4.2.5 Abatimiento de tensoactivo	64
4.3 Teoría de momentos	67
4.3.1 Selección de tensoactivos	68
4.3.2 Fabricación de emulsiones	82
4.3.3 Pruebas de estabilidad	83
4.3.4 Resultados	86

Capítulo 5: Análisis de resultados

5.1 Técnica de emulsificación	94
5.2 Caracterización del fluido	94
5.2.1 Reología y HLBM	95
5.2.2 Ajuste de ecuaciones para la obtención de ϕ_p y otros parámetros	97
5.2.3 Abatimiento de tensoactivo	109
5.3 Teoría de momentos	111
5.3.1 Grupo 1: Brij, Span y Tween	111
5.3.2 Grupo 2: Nonil fenol etoxilados	115
Conclusiones	118
Bibliografía	119

Introducción

Gran parte de los procesos industriales y productos terminados, requieren de la incorporación de componentes inmiscibles. Los agentes emulsificantes hacen posible la mezcla de dichos componentes en una sola macrofase llamada emulsión, que es una dispersión muy fina de un líquido en forma de glóbulos, en otro con el cual es inmiscible, sin embargo, el sistema resultante es termodinámicamente inestable y sujeto a cambios todo el tiempo. Los tensoactivos como emulsificantes, forman una película interfacial alrededor de los glóbulos de la fase dispersa, a manera de retardar el rompimiento de la emulsión, lo que da mayor importancia a la correcta elección del emulsificante.

El objetivo al seleccionar un emulsificante es: satisfacer los requerimientos de la emulsión en cuanto a estabilidad y facilidad de preparación con el emulsificante, menos costoso y al menor costo posible de selección. La gran cantidad de tensoactivos disponibles, hace que el trabajo de selección por el método de prueba y error sea extenso y poco rentable, especialmente porque se sabe que la mezcla de dos tensoactivos funciona mejor que uno sólo, lo cual multiplica el número de pruebas.

El método más usado en la selección de emulsificantes no iónicos, es el de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) que es básicamente, una relación fraccional reportada con un número, entre cero y veinte, indicador del balance hidrófilo lipófilo de la molécula de tensoactivo. Otro concepto que fortalece el uso del método es el HLBR, que es el valor de HLB requerido por un tensoactivo o mezcla de ellos para ser capaces de producir una emulsión "estable" de un aceite en particular. Con dicho sistema el trabajo se reduce significativamente, sin embargo, al enfrentar un problema de emulsificación, donde el HLBR es conocido, surge la incógnita sobre

que pareja de emulsificantes emplear, en que proporción, y cuál es el valor más apropiado de HLB individual de los tensoactivos.

La teoría de momentos, semeja la escala HLB con un sistema de distribución de fuerzas, donde la posición equivale al valor de HLB, y la magnitud de la fuerza a la proporción de tensoactivo, de tal manera que: si la media aritmética es análoga mecánicamente al centro de gravedad, y la variancia es análoga al segundo momento o momento de inercia, en un sistema de distribución de fuerzas, entonces, el valor óptimo de dos tensoactivos destinados a emulsificar, será cuando las proporciones sean iguales y cuando la media o HLBR sea igual a la distancia de separación entre los HLB individuales.

El presente trabajo consiste en analizar experimentalmente la eficacia de la teoría, elaborando una serie de emulsiones (aceite mineral-agua) con la misma composición, variando únicamente el HLB y la proporción de los tensoactivos; dichas emulsiones son sometidas a pruebas de estabilidad, tales como: variación de temperatura, velocidad de formación de nata, apariencia respecto al tiempo, tamaño de partícula. Los tensoactivos ensayados son del tipo no iónicos etoxilados y pertenecen a las familias Brijs (alcoholes grasos), Span (ésteres de sorbitán), Tween (ésteres de sorbitán etoxilados) y NF-n (nonil fenol etoxilados).

En el capítulo 1 se presentan los conceptos y principios básicos de la termodinámica de superficies, así como la clasificación de los tensoactivos y sus propiedades. En el capítulo 2 se define una emulsión, aspectos de la manufactura, los procesos que conllevan a la estabilidad e inestabilidad de la misma y el método HLB. En el capítulo 3 se fundamenta y explica la teoría de momentos para, en el capítulo 4, presentar ya la parte experimental y los resultados, los cuales se analizan en el capítulo 5 con la finalidad de presentar en la conclusión, una herramienta práctica y útil en la fabricación de emulsiones en la industria.

Nomenclatura

γ	Tensión superficial
γ_{12}	Tensión interfacial
W_C	Trabajo de cohesión
W_a	Trabajo de adhesión
S	Coefficiente de extensión
T	Temperatura
P	Presión
V	Volumen
U	Energía interna
S	Entropía
μ	Potencial químico
n_i	Numero de moles de i
a	Área
Γ	Concentración superficial
$\Gamma^{(1)}$	Concentración superficial, acorde con la convención de Gibbs
b	Propiedades de bulto
s	Propiedades de superficie
X_2	Fracción de tensoactivo
A	Energía libre de Helmholtz
R	Radio o Rango
ΔP	Diferencial de presión
OE	óxido de etileno
W/O	Emulsiones agua en aceite (ag/ac)
O/W	Emulsiones aceite en agua (ac/ag)
ΔG_{form}	Energía libre de formación
η	Coefficiente de viscosidad
τ	Fuerza de cizalla o torca de un sistema
$\bar{\mu}$	Media
\bar{X}	Media aritmética
S^2	Variancia
γ^2	Variancia sin el factor $1/n-1$
X_c	Centro de masa
I	Eje de rotación
ϕ	Fracción volumétrica de la fase dispersa
ϕ_P	Fracción máxima de empaquetamiento
η_o	Viscosidad de la fase continua
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca

CAPITULO 1

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

1.1 Tensión superficial e interfacial

Entre las moléculas existen fuerzas de atracción como las de Van der Waals, éstas son las responsables de que la interfase sea una región de alta energía, al no encontrarse completamente equilibradas tienen un efecto de atracción dirigido hacia el seno del líquido, lo que causa la llamada tensión superficial (interfaces líquido-gas) y tensión interfacial (para interfaces líquido-líquido), que se define como una fuerza que actúa en dirección perpendicular sobre una línea de un centímetro de longitud⁽¹⁾ con el objeto de adquirir el estado de mínima energía, se expresa en unidades de Ergios/cm² o más comúnmente como Dinias/cm ((mN/m) y se simboliza como γ .

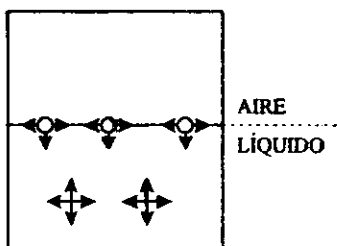


figura (1.1) tensión superficial.
las fuerzas actuan en la superficie
y en el interior del liquido.

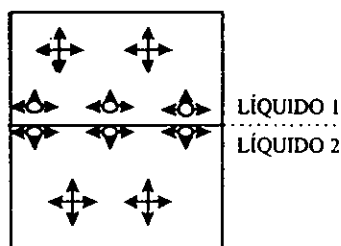


figura (1.2) tensión interfacial.
las fuerzas actuan en la interfase
y en el interior de cada liquido.

La tensión superficial de la mayor parte de los líquidos decrece a medida que aumenta la temperatura, esto es debido al incremento en la energía cinética de las moléculas que contrarresta las fuerzas de cohesión de Van del Waals, hasta que en la temperatura crítica la tensión superficial es cero.

En la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos,

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1)$$

donde, μ_i es el potencial químico del componente i en el sistema, es necesario la adición de un nuevo término, en el caso de sistemas dispersos, por el trabajo superficial que se realiza al incrementar el área del sistema:

$$dW = -PdV + \gamma da \quad (1.2)$$

el término PdV implica un trabajo de expansión por cambio de volumen que habla de solubilidad, mientras que γda es un trabajo superficial referido a la insolubilidad de las fases, por lo tanto estos términos se encuentran en competencia.

$$dU = TdS - PdV + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

de la ecuación (1.1), la definición termodinámica de tensión superficial o interfacial puede expresarse de la siguiente manera:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S, V, n_i} \quad (1.4)$$

La presencia de sustancias disueltas tiene variados efectos sobre la tensión superficial fig.(1.3), la curva I muestra una tendencia decreciente típica de los ácidos grasos, la curva II se encuentra en las soluciones de electrolitos fuertes y ciertos compuestos como el azúcar, finalmente el comportamiento de mayor interés es el del tipo III, resultado de la adición de jabones y detergentes que pertenecen a moléculas llamadas anfifílicas o tensoactivos.

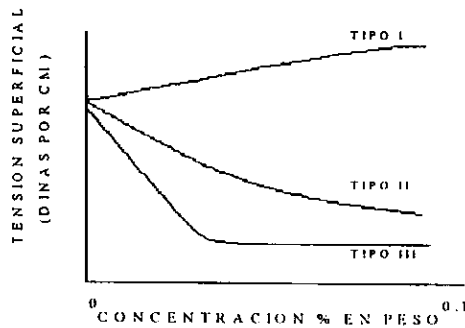


figura (1.3) efecto de sustancias disueltas.

1.2 Interfase líquido-líquido

Cuando dos líquidos “inmiscibles” se ponen en contacto, se tiene una tensión interfacial en el límite de las capas, la cual tendrá un valor intermedio entre las tensiones superficiales de ambos líquidos.⁽²⁾ Como la tensión superficial es también el trabajo necesario para crear un área superficial, si una columna de líquido puro de un centímetro cuadrado de sección transversal se divide, el trabajo realizado para la división es el trabajo de cohesión del líquido (W_c).

$$W_c = 2\gamma \quad (1.5)$$

Análogamente, si se considera una columna constituida de dos líquidos parcialmente miscibles, el trabajo realizado para separarlos, será el trabajo de adhesión dado por:

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.6)$$

Estos dos tipos de trabajo conducen a una cantidad importante en la fabricación de emulsiones; el coeficiente de dispersión o de extensión (S).

$$S_{BA} = W_a - W_{c_B} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.7)$$

S_{BA} es el coeficiente de dispersión del líquido B en la superficie de A, W_{c_B} es el trabajo de cohesión del líquido B. Si S es mayor que cero, el líquido B se puede extender en el otro; cuando S es menor que cero, el líquido B simplemente formará gotas flotantes lentiformes.

1.3 Ecuación de adsorción de Gibbs⁽⁵⁾

La tensión superficial e interfacial pueden explicarse también por la diferencia de fuerza sobre una molécula ubicada en la superficie del líquido y una molécula similar en el seno del mismo; de tal manera que las moléculas de soluto que presenten energía de interacción más baja tenderán a acumularse en la superficie .

Uno de los principales objetivos de la química de superficies, es determinar la cantidad de material adsorbido en la interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs permite mediante la relación de concentraciones superficiales y de bulto, con la tensión superficial, la determinación de éste y otros parámetros termodinámicos superficiales útiles como: área superficial y energía estándar de adsorción.

Aplicando la ecuación (1.3) para superficies:

$$dU^s = T^s dS^s - P^s dV^s + \gamma da^s + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (1.8)$$

debido a que la ecuación (1.8) es función únicamente de propiedades extensivas, puede utilizarse la forma integral:

$$U^s = T^s S^s - P^s V^s + \gamma a^s + \sum_i \mu_i^s n_i^s \quad (1.9)$$

ahora diferenciando (1.9) para la región superficial:

$$dU^s = T^s dS^s + S^s dT^s - P^s dV^s - V^s dP^s + \gamma da^s + a^s d\gamma + \sum_i \mu_i^s dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i^s \quad (1.10)$$

restando (1.10) de (1.8) y despreciando el volumen de la superficie:

$$S^s dT + a d\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (1.11)$$

a $T = \text{cte.}$

$$d\gamma + \sum_i \left(\frac{n_i^s}{a} \right) d\mu_i^s = 0 \quad (1.12)$$

donde $\frac{n_i^s}{a} = \Gamma_i$ representa la concentración del componente i en la superficie

$$d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s = 0 \quad (1.13)$$

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s \quad (1.14)$$

La ecuación (1.14) es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs. considerando un sistema binario (tensoactivo - disolvente):

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s \quad (1.15)$$

cuando el componente 1 es el disolvente y el 2 el tensoactivo, aplicando la convención de Gibbs⁶. ($\Gamma_1 = 0$).

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2^s \quad (1.16)$$

se tiene el potencial químico de una mezcla en el seno de la disolución:

$$\mu_2^b = \mu_2^{bo} + RT \ln a_2 \quad (1.17)$$

Donde μ_2^o es el potencial químico estándar del componente dos, a_2 es el coeficiente de actividad del componente dos $a = f_2 X_2$, el superíndice b indica que se refiere al bulo o seno de la disolución. En el equilibrio

$\mu_2^b = \mu_2^s$, entonces diferenciando:

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (1.18)$$

sustituyendo en (1.16)

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln X_2} \right)_T \quad (1.19)$$

o

$$\Gamma_2 = -\frac{X_2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dX_2} \right) \quad (1.20)$$

⁶ La convención de Gibbs establece a la interfase solamente como un plano geométrico de separación entre dos fases y por lo tanto el volumen es cero.

que es la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma más práctica.

1.4 Ecuación de Young Laplace en curvatura

La existencia de γ produce una diferencia de presión (ΔP) en toda superficie curva, si se tiene una burbuja de jabón de radio r fig. (1.4) en un medio β y se utiliza la energía libre de Helmholtz para describir la superficie.

$$dA = -SdT - PdV + \gamma da + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.21)$$

a $T = \text{cte.}$

$$dA = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma da + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.22)$$

En el equilibrio $dA = 0$ y para un componente en la superficie $\sum \mu_i dn_i = 0$

$$0 = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma da \quad (1.23)$$

Para un cambio en el área de R a $R + dR$, $da \neq 0$.

$$dV^\alpha = -dV^\beta = dV \quad (1.24)$$

$$(P^\alpha - P^\beta)dV = \gamma da \quad (1.25)$$

Si

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{y} \quad a = 4\pi R^2$$

entonces:

$$\Delta P 4\pi R^2 dR = \gamma 8\pi R dR \quad (1.26)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.27)$$

La ecuación (1.27) es el caso particular de la ecuación de Young-Laplace para una superficie esférica. Esto conduce a una conclusión muy importante en el fenómeno de coalescencia* que es; dado una partícula de radio R_1 y otra de radio R_2 mayor que R_1 , Figura (1.5).

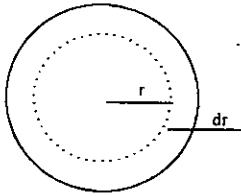


figura (1.4) expansión de gota.

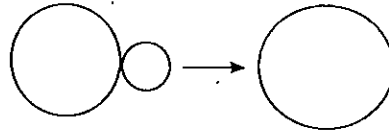


figura (1.5) coalescencia

El ΔP para R_1 será mayor que para R_2 y por lo tanto, si se encuentran unidas de alguna manera, la esfera de radio mayor terminara por absorber a la más pequeña.

El ΔP en cualquier superficie curva, con radios principales R_1 y R_2 distintos entre sí esta dado por la ecuación general de Young-Laplace ec.(1.28).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.28)$$

1.5 Agentes tensoactivos

Los tensoactivos son sustancias con una estructura molecular compuesta por dos partes; una afin al aceite o hidrófoba, normalmente un hidrocarburo de cadena larga, y una hidrófila (afin al agua) consistente en un ion o grupos fuertemente polares.

Tales moléculas con propiedades antagonicas, tienden a reunirse en la interfase con el fin de satisfacer sus naturalezas opuestas; una vez saturada la superficie, la opción ener-

* Ver sección (2.4) de estabilidad de emulsiones.

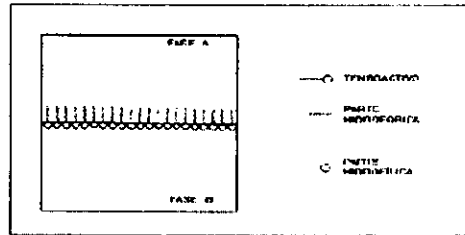


Figura (1.6) Estructura y tendencia natural de los tensoactivos.

gética es a formar agregados moleculares en el bulto de la solución; este fenómeno puede observarse de diversas maneras, la más común es cuando al determinar la tensión superficial ésta disminuye, al incrementar la concentración de anfífilo, hasta llegar al punto donde permanece constante, este punto es conocido como concentración micelar crítica (CMC) fig. (1.7), la cual es una referencia del inicio de la formación de micelas.

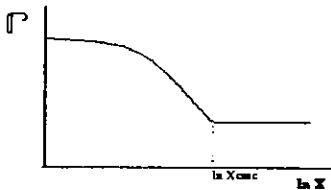


Fig. (1.7) Tendencia natural de un tensoactivo

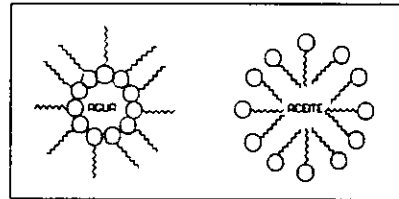


Fig.(1.8) micela invertida y micela.

Las micelas son grupos de moléculas de tensoactivo, que se forman como resultado del aumento en concentración y que posteriormente toman en cristales líquidos de forma lamelar, hexagonal o cúbicas.

Los tensoactivo se han clasificado de acuerdo con los grupos hidrófilos de la molécula de la siguiente manera⁽⁴⁾:

Tensoactivos aniónicos: son sustancias donde el grupo hidrófobo de hidrocarburo es conectado con uno o dos grupos hidrófilos. En solución acuosa la disolución ocurre; en un ion cargado negativamente (anión) y un ion cargado positivamente (catión), donde el anión es el encargado de la actividad superficial

Tensoactivos catiónicos: contienen un grupo hidrocarburo hidrófobo y uno o muchos grupos hidrófilos, se disocian en medio acuosa como anión y catión, sin embargo el catión es el encargado de la actividad superficial.

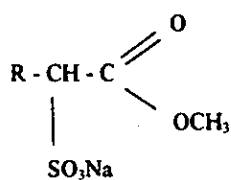
Tensoactivos no iónicos: estas sustancias no se disocian en solución acuosa, por lo que son independientes del pH y de la dureza del agua. La solubilidad de la molécula en agua proviene de grupos polares solubilizantes como óxidos de etileno y propileno, los óxidos de aminas son también clasificados como tensoactivos no iónicos.

Tensoactivos anfotéricos: Contienen en solución acuosa ambas cargas, una positiva y una negativa en la misma molécula; dependiendo de las características del medio (valor de pH) la molécula puede tener propiedades aniónicas o catiónicas.

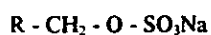
Tabla (1.1) Ejemplos de tensoactivos⁽⁴⁾

ESTRUCTURA	NOMBRE QUÍMICO	
Tensoactivos aniónicos		
$\text{R} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{\textbackslash} \text{ONa} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{10-16}$	(Jabones) Sales de sodio de ácidos carboxílicos.
$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{10-13}$	Alquil bencen sulfonatos .
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{\textbackslash} \\ \text{CH} - \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{/} \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{11-17}$	Sulfonatos de alcanos.

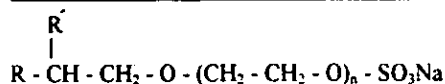
$H_3C - (CH_2)_m - CH = CH - (CH_2)_n - SO_3Na$	$n+m=9-15$	Alcan sulfonatos.
+) $n=0; 1; 2 \dots m=1; 2; 3 \dots$	
$R - CH_2 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - (CH_2)_x - SO_3Na$)	Aiquil sulfonatos.
) $R=C_{7-13} X=1; 2; 3^\circ$	α -oleofin sulfonatos.


 $R = C_{14-16}$

Ésteres metílicos
de ácidos grasos
sulfonados.


 $R = C_{11-17}$

Alquil sulfatos de alcoholes.


 a) $R' = H$

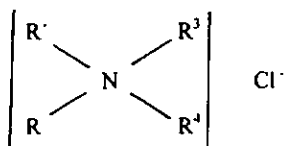
Alquil éter sulfatos

 $R = C_{10-12}$

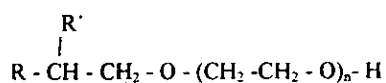
a) derivados de alcoholes grasos.

 b) $R+R' = C$
 $R' = H; C_1; C_2$

b) derivados de oxoalcohol.

 $n=1-4$
Tensoactivos catiónicos

 $R^1, R^2 = C_{16-18}$

Sales cuaternarias
de amonio
tetraalquiladas

 $R^3, R^4 = C_1$
Tensoactivos no iónicos

 a) $R = C_{6-16} R' = H$

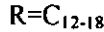
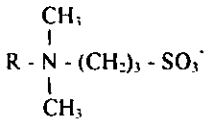
Eteres de poli-
etilenglicol.

 b) $R+R' = C_{7-13}$
 $R' = H; C_1; C_2$

a) alcoholes grasos

 $n = 3-15$

b) oxo-alcohol



alquilsulfo beteinas

1.5 Propiedades de los tensoactivos no iónicos etoxilados⁽⁷⁾

Un grupo nonil y aromático o bien un ácido graso, constituyen la parte hidrófoba de la molécula, mientras que la cadena de óxidos de etileno (OE), junto con el grupo hidroxilo, conforman la porción hidrófila; el número de unidades de OE (representado por n) puede variar desde uno hasta cien. El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen notablemente de la longitud de la cadena etoxilada. Los tensoactivos que se encuentran comercialmente disponibles, no son sustancias uniformes, esto es, son mezclas de sustancias homólogas, por lo que existirá una distribución en pesos moleculares con un peso molecular promedio que caracteriza al producto, a medida que la distribución sea menor, el tensoactivo será de mayor calidad, mayor pureza.

Solubilidad:

La solubilidad de estos tensoactivos en agua, es el resultado de la hidratación de las uniones éter pertenecientes a la cadena polioxietilénica; la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua, de aquí que un aumento en el número de OE, represente una mayor solubilidad, la cual decrece con el incremento de temperatura, pues los puentes de hidrógeno se debilitan de tal forma que a un valor determinado, la solución se separa en dos fases líquidas. A la temperatura a la cual el tensoactivo se insolubiliza en solución acuosa al 1% en peso, se le define como punto de enturbiamiento (Cloud point).

La CMC de los tensoactivos etoxilados, aumenta con el incremento de OE, esto se debe a que al aumentar la solubilidad del material, se requieren concentraciones mayores para que las moléculas inicien el fenómeno de agregación. Al incrementar la temperatura

el valor de la CMC decrece hasta alcanzar un mínimo, pero, al continuar el incremento de temperatura, la CMC aumenta; este comportamiento se debe a que al iniciar el aumento de temperatura, el efecto de ruptura de puentes de hidrógeno predomina, provocando un decremento en el valor de la CMC, al seguir incrementando la energía, el efecto cinético aumenta desfavoreciendo la micelización e incrementando el valor de la CMC.

Con los ácidos inorgánicos, las uniones éter de la cadena polietoxilada se hidratan fuertemente, efecto que redundará en una solubilidad mayor y puntos de enturbiamiento más altos. En el caso de las sales, se presenta generalmente una competencia entre la sal y el tensoactivo, lo cual produce un decremento en la solubilidad del tensoactivo, viéndose abatido el punto de enturbiamiento.

CAPITULO 2

EMULSIONES

2.1 Definición y clasificación del tipo de emulsión

Una emulsión es un sistema compuesto por dos fases líquidas inmiscibles, una dispersada en forma de glóbulos en la otra. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido roto en glóbulos, el líquido que rodea se conoce como fase continua o externa. Un agente emulsificante es un material adicionado a una o ambas fases, que promueve la facilidad de formación y la estabilidad de la emulsión, estos pueden ser sólidos finamente divididos, gomas, jabones o tensoactivos que son actualmente los agentes emulsificantes de mayor uso. En la industria, este proceso se refiere mayoritariamente al sistema agua - aceite, por lo que es aceptada la simbología ag/ac (w/o) para emulsiones de agua dispersada en aceite y ac/ag (o/w) para emulsiones de aceite dispersado en agua. Las propiedades de una emulsión dependen en gran parte de su composición y modo de preparación, por lo que estos parámetros rigen la estabilidad del sistema.

2.2 Termodinámica de formación de una emulsión

El proceso de emulsificación, es gobernado por efectos superficiales, donde la energía libre de formación de gotas en el bulto de un líquido ($\Delta G_{\text{form.}}$) esta dada por:

$$\Delta G_{\text{form.}} = \Delta a\gamma_{12} - T\Delta S \quad (2.1)$$

Δa es el incremento en área interfacial, γ_{12} es la tensión interfacial entre los líquidos y $T\Delta S$, es la entropía configuracional de los glóbulos en el bulto del líquido, para que la emulsión fuese un sistema espontáneo, $\Delta a\gamma_{12}$ tendría que ser menor que $T\Delta S$, sin embargo, el incremento en área es mucho mayor que el ordenamiento del sistema ($\Delta a\gamma_{12} \gg T\Delta S$). El abatimiento en la tensión interfacial ayuda a la disminución de $\Delta a\gamma_{12}$, por lo que, es conveniente la presencia de agentes tensoactivos.

2.3 Propiedades físicas

2.3.1 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de una emulsión depende del método de preparación, la energía suministrada, la diferencia de viscosidad entre las fases y la cantidad y tipo de tensoactivo adicionados.⁽⁹⁾ La energía suministrada es una de las variables más importantes ya que el tamaño de partícula puede disminuirse drásticamente con agitación vigorosa, también disminuye cuando la diferencia de viscosidades entre las fases es pequeña y con el uso de gran cantidad del tensoactivo adecuado; en algunos casos se puede obtener un tamaño de partícula fino por la técnica de inversión de fases.*

Una emulsión que presenta una distribución de tamaños de partícula con un máximo de gotas de diámetro pequeño, será más estable que una distribución difusa o con diámetros mayores que es una medida de inestabilidad de la emulsión. La determinación de este parámetro en la industria no es común, ya que requiere de tiempo y equipos sofisticados que implican gastos. Como alternativa, es posible asociar la apariencia de la emulsión con un tamaño determinado de las partículas componentes. Griffin⁽⁹⁾ ha aportado algunos resultados en cuanto a la relación tabla (2.1).

* Véase sección (2.5) de técnicas de emulsificación

Tabla 2.1. Efecto del tamaño de partícula en la apariencia de la emulsión.

TAMAÑO DE PARTÍCULA	APARIENCIA
Macroglóbulos	Se pueden distinguir dos fases
Mayores de 1 μ	Emulsión blanco-lechosa
1 a aproximadamente 0.1 μ	Emulsión blanco-azulada
0.1 a 0.5 μ	Gris semitransparente
0.05 μ a más pequeñas	Transparente.

La apariencia es gobernada por el tamaño de partícula, diferencia de índices de refracción, colores y presencia de sólidos.

2.3.2 Viscosidad

La viscosidad (o más correctamente el coeficiente de viscosidad η) se define como: la fuerza de cizalla (τ) ejercida sobre una área cuando existe un gradiente de velocidad por unidad de área.⁽¹⁾ Para los llamados fluidos newtonianos se puede expresar como:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dt} \quad (2.2)$$

donde τ es proporcional a dv/dt , esto es, η es independiente del gradiente de velocidad. Los fluidos que muestran una dependencia respecto al gradiente de velocidad se denominan no newtonianos, debido a que su viscosidad es una función de la proporción de la fuerza, es posible obtener series de datos de viscosidades diferentes para los fluidos no newtonianos, por lo que es usual referirse como una "viscosidad aparente". En los fluidos donde η disminuye al aumentar el gradiente de velocidad se les nombra pseudoplásticos, y cuando η aumenta con el gradiente; dilatantes⁽¹⁰⁾ fig.(2.1).

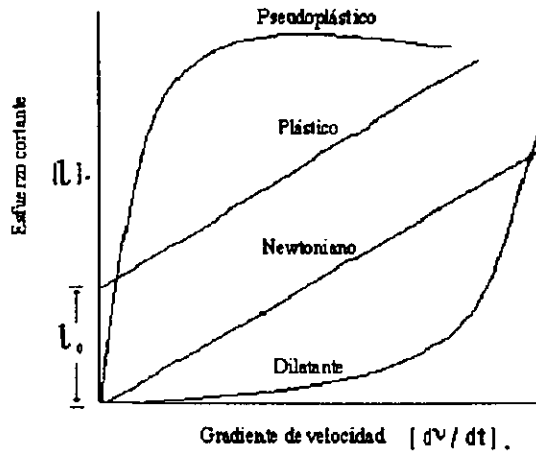


Fig (2.1) Tipos de modos que pueden presentar los fluidos.

Las emulsiones pueden ser muy espesas o diluidas, pastas o geles, dependiendo de las características de los componentes de la emulsión. Sherman señala las siguientes como las más importantes⁽¹¹⁾:

- 1.- Viscosidad de la fase externa, incluyendo aditivos, (η_o).
- 2.- Concentración de volumen de la fase dispersa (ϕ).
- 3.- Viscosidad de la fase interna (η_i).
- 4.- Naturaleza del agente emulsificante y la película interfacial formada en la interfase.
- 5.- Efecto electroviscoso.
- 6.- Distribución de tamaño de partícula.

La viscosidad de una emulsión depende de todos estos parámetros en la medida que la propia fabricación de la emulsión lo dicte, por ejemplo: si se incrementa la proporción de la fase interna más allá del cincuenta por ciento en volumen, la viscosidad se incrementa hasta un punto donde la emulsión ya no es fluida. Cuando el volumen de la fase interna excede el de la fase externa, las partículas en la emulsión comienzan a

aglomerarse y la viscosidad aparente incrementa drásticamente fig. (2.2), bajo estas condiciones el tamaño de partícula, las cargas de las partículas, la película interfacial y relaciones similares, asumen gran importancia en la determinación de viscosidad.

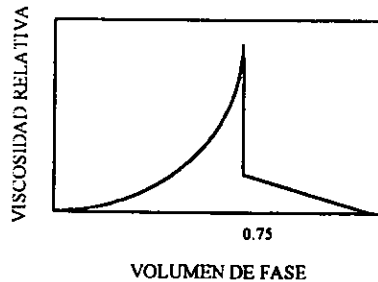


Fig. (2.2) dependencia de la viscosidad con la concentración de la fase interna.

Teóricamente, el volumen máximo que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes ($\phi_{\text{máx.}}$) como fase dispersa en una emulsión es del 74% del volumen total. A concentraciones altas de ϕ las emulsiones muestran el fenómeno de inversión; las fases continua y dispersa se intercambian y la emulsión *ag/ac* se invierte a *ac/ag* y viceversa fig. (2.3).

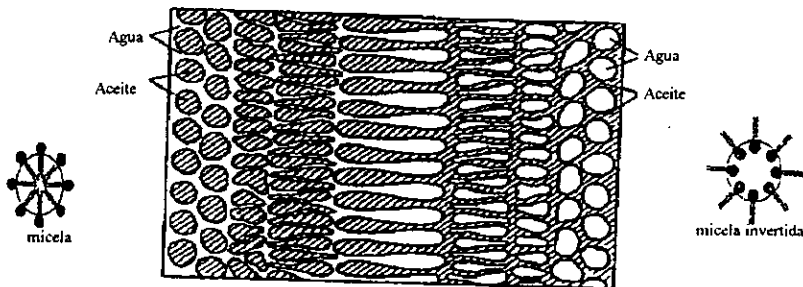


Fig. 2.3 Esquema de inversión de fases en el proceso de emulsificación

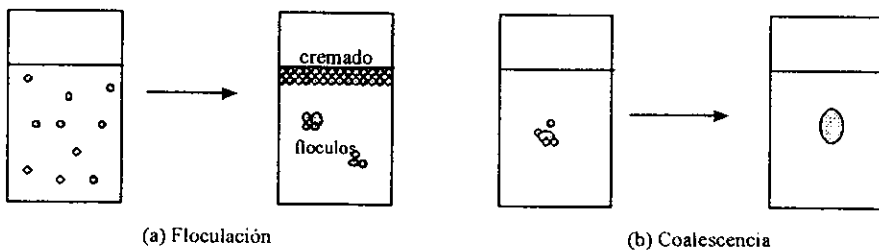
La presencia de una película interfacial puede afectar a la viscosidad de la emulsión por el efecto en la circulación interna de la gota, la película da el mismo efecto que el tensoactivo al formar agregados moleculares. Así que la variación de la viscosidad con la naturaleza del agente emulsionante, se explica por la suposición de que la película interfacial que estabiliza la emulsión juega un papel vital en la viscosidad.⁽¹⁾

Cuando las emulsiones brutas son homogeneizadas, cambiando radicalmente la distribución del tamaño de partícula, es notable el aumento en la viscosidad; esto se ha relacionado con una reducción en el tamaño de partícula, y por ende, un aumento en el área interfacial y la interacción entre los globulos.⁽¹¹⁾

2.4 Estabilidad

Una emulsión es estable sólo cuando está rota, poco agradable, sin embargo, el hecho es que hasta la emulsión más estable lleva dentro de sí la semilla de su propia destrucción.

La inestabilidad de una emulsión ocurre básicamente por los fenómenos de floculación y coalescencia.⁽¹²⁾ El fenómeno de floculación, en emulsiones llamado de cremado o de formación de nata, es la aglomeración reversible de la fase dispersa en gotas bajo la influencia de un campo gravitacional, donde las gotas conservan su integridad. Éste no es una rotura de la emulsión sino la separación de dos emulsiones, una rica en fase dispersa "nata" y la otra más pobre que la emulsión original Fig.(2.4a).



2.4. Fenómenos característicos de la inestabilidad de una emulsión.

La coalescencia representa realmente la rotura de la emulsión en fases de bulto, mediante la fusión irreversible de las gotas, reduciendo el área interfacial y por consiguiente, la energía libre interfacial del sistema fig.(2.4b). Se ha encontrado que cuanto mayor sea la rigidez de la película interfacial, mayor será la resistencia a la coalescencia, el uso de dos agentes emulsificantes uno hidrófilo y otro lipófilo, mejora la estabilidad de la emulsión con la producción de películas interfaciales complejas y de superior resistencia fig.(2.5)⁽⁶⁾.

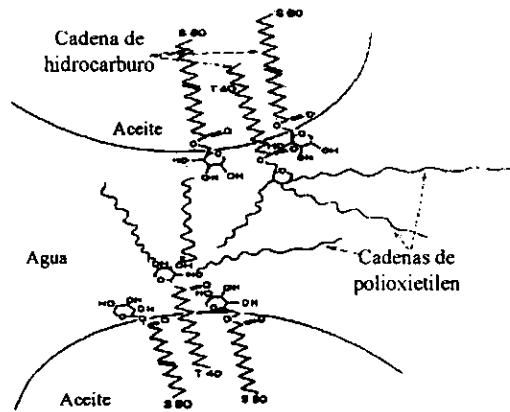
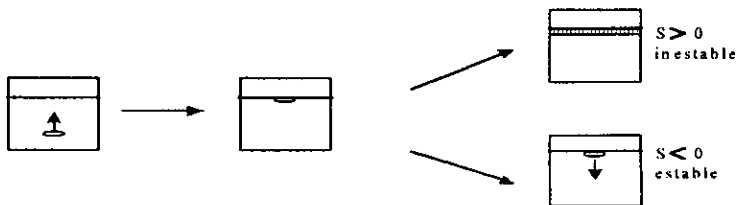


Figura 2.5. Representación esquemática de la película interfacial, en una emulsión aceite en agua, de una mezcla de tensoactivos Tween 40-Span 80.

Otros factores importantes son: el fenómeno de curvatura, la dispersión de tamaños de gota y el coeficiente de extensión. Para asegurar una mayor estabilidad de la emulsión es necesario un coeficiente de extendido negativo entre las fases fig. (2.6).⁽¹⁾



2.6. destino de una gota de aceite en una emulsión ac/ág para una gota en la superficie.

2.5 Técnicas de emulsificación

La manufactura de la emulsión, la velocidad y medios de mezcla, así como los ingredientes que la conforman, son de vital importancia en la estabilidad y tipo de emulsión deseada. En cuanto al orden de adición de agentes, se pueden considerar prácticamente cuatro métodos:

1.- Método agente en agua: el agente (o mezcla de ellos) se disuelve directamente en el agua y se agrega el aceite como segunda fase. Este método produce directamente emulsiones ac/ag, hasta antes de llegar al punto de inversión.

2.- Agente en aceite: el agente emulsionante se disuelve en la fase oleosa con dos opciones.

a) Añadir directamente la mezcla al agua, formando emulsiones ac/ag.

b) Por la adición de la fase acuosa a la mezcla, se formarán emulsiones ag/ac. Para invertir la fase de la emulsión se sigue agregando la fase inicialmente dispersada.

3.- Compatibilidad de agentes: este método es específico para mezclas de tensoactivos y se puede utilizar para preparar tanto emulsiones ag/ac como ac/ag. El tensoactivo hidrofílico se disuelve en el agua y el lipofílico el aceite. El tipo de emulsión es determinado como en el método de agente en aceite.

4.- Adición alternada: el agua y el aceite se añaden alternativamente en pequeñas porciones, al agente emulsionante.

Becher⁽¹⁾ en su recopilación de trabajos sobre técnicas de emulsificación, encontró que el método agente en agua produce normalmente emulsiones groseras, mientras que el método agente en aceite causa emulsiones más uniformes. La técnica de "jabón naciente", que es similar a la de compatibilidad de agentes mostró los mejores resultados.

Se ha encontrado que la manufactura vía inversión de fases produce emulsiones con tamaños de partícula homogéneos, esto reside en el proceso físico relacionado con la inversión, que lleva consigo la formación de gotitas filamentosas que forman una especie de red en la fase dispersa, las cuales llegan a romper la fase continua en filamentos

análogos, con la misma longitud de onda, que finalmente formarán gotas de radios similares.

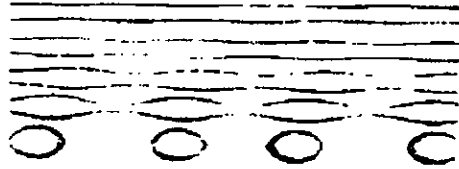


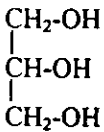
Figura 2.7. Proceso de rompimiento de la fase continua.

El sistema de mezclado y el tiempo es tan importante como el orden de adición de las fases, al definir la distribución final del tamaño de partícula. La mezcla se puede hacer por agitación (mezcladores de hélice o de turbina), homogeneización o molienda coloidal. El radio de las gotas disminuye con el aumento de velocidad de cizalladura fig. (2.7) -- la gota se distorsiona, se alarga en filamentos como hilos y se rompe en gotas más pequeñas -- una alta velocidad de corte sin turbulencia significativa, produce una distribución de tamaños de partícula bi-modal o multimodal ocasionados por el incremento de viscosidad en la zona cercana al mecanismo de corte, lo que dificulta el mezclado homogéneo en el sistema, dando como resultado emulsiones inestables. El tiempo de mezclado depende de cada sistema, sin embargo, como regla general, la agitación debe continuar después de finalizar la adición de las fases, por lo menos el mismo intervalo de tiempo que duró dicha etapa (usualmente de 10 a 20 minutos).⁽¹⁴⁾

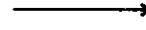
2.6 HLB

El HLB (Balance - Hidrófilo - Lipófilo) diseñado por Griffin es un método semiempírico, de alto uso industrial en la fabricación de emulsiones, que expresa la atracción simultánea de un emulsificante hacia el agua y hacia el aceite. El HLB se encuentra bien definido para ésteres de ácidos grasos de la siguiente manera:

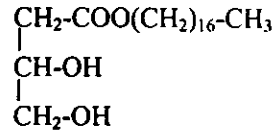
Esterificación:



+



TENSOACTIVO NO IÓNICO

Alcohol polihídrico
(GLICERINA)Ácido graso
(ÁCIDO ESTEÁRICO)Éster de ácido graso
(MONO ESTEARATO DE GLICELILO)

$$\text{HLB} = 20 * \left(1 - \frac{S}{A}\right) \quad (2.3)$$

Donde A es el número de ácido y se define como; el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para neutralizar los ácidos grasos de un gramo de muestra. El ácido graso es separado del emulsificante por saponificación con exceso de alkali, si una mol de KOH reacciona con una mol de ácido, implica que 56.11g (peso molecular del KOH) reaccionan con la cantidad en gramos de una mol de ácido (correspondiente al peso molecular del ácido).

$$A = \frac{56.11 * 10^3}{\text{PM}(\text{ácido})} \quad (2.4)$$

S es el número de saponificación del éster, comúnmente expresado como los miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de muestra del éster.

$$S = \frac{56.11 * 10^3}{\text{PM}(\text{éster})} \quad (2.5)$$

entonces

$$\frac{S}{A} = \frac{\text{PM}(\text{ácido})}{\text{PM}(\text{éster})} \quad (2.6)$$

Sustituyendo (2.6) en (2.3)

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(\acute{e}ster) - PM(\acute{a}cido)}{PM(\acute{e}ster) + PM(\acute{a}cido)} \right] \quad (2.7)$$

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(\acute{e}ster) - PM(\acute{a}cido)}{PM(\acute{e}ster)} \right] \quad (2.8)$$

finalmente

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(\text{parte hidffila})}{PM(\text{total})} \right] \quad (2.9)$$

De la relación funcional entre estos números, se demuestra que el HLB es la relación en pesos moleculares, entre la porción atractiva hacia el agua de una molécula al total del peso molecular, en una escala arbitraria de cero a veinte,⁽²³⁾ lo cual permite extender el concepto para tensoactivos no iónicos etoxilados o propoxilados, con la relación entre el peso molecular del óxido de etileno (OE), como la parte hidrofílica, y el peso molecular total.

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(OE)}{PM(\text{total})} \right] \quad (2.10)$$

$$HLB = 20 \left[\frac{n(44)}{PM(\text{total})} \right] \quad (2.11)$$

Tabla 2.2 Ejemplos de tensoactivos no iónicos etoxilados.

Nombre comercial	Nombre químico	HLB(±1)
Tergitol NP-10	Nonil fenol etoxilado (10)	13
Brij 72	polioxietilen estearil éter (2)	4.9
Tween 80	monooleato de sorbitán (20)	15

El número de HLB por si mismo, no es un índice de la estabilidad de la emulsión, sin embargo, una condición de estabilidad máxima para un sistema dado está asociado con un valor particular de HLB. Como consecuencia, el coeficiente de extensión también es función del HLB y la condición de estabilidad máxima está asociada con un valor negativo (no extendido) del coeficiente.⁽¹⁾ Existen varios factores relacionados con el HLB, debido a que finalmente es una escala de solubilidad. por ejemplo: número de carbonos, distribución entre las fases, polaridad.

Un emulsificante con un HLB bajo, será oleo-soluble y formará emulsiones ag/ac, mientras que uno con HLB alto tendrá mayor afinidad al agua y formará emulsiones ac/ag, otras funciones están relacionadas también con el número de HLB, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.3 Aplicaciones de tensoactivos por su valor de HLB

<i>HLB</i>	<i>Aplicación</i>
4-6	Emulsificantes Ag/Ac
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes Ac/Ag
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

2.6.1 HLBR

Se presenta otro concepto que justifica y fortalece el empleo del método HLB; los valores experimentales del HLBR (Balance Hidrofílico Lipofílico Requerido) que es el valor puntual o promedio de un tensoactivo o mezcla de ellos, necesario para producir una emulsión ag/ac o ac/ag de un aceite en particular; son el resultado de un extenso trabajo experimental de prueba y error de réplica de emulsificación con diferentes familias de

tensoactivos y bajo distintas proporciones y métodos, los cuales son verificados con pruebas de estabilidad como velocidad de coalescencia de gotas, dependencia de la temperatura y otros.

2.4. Ejemplos de HLBR para aceites.

<i>Material a emulsificar</i>	<i>HLBR</i>
Aceite mineral parafinico	10
Aceite de ricino	14
Tolueno	15

2.6.2 HLBM

En el caso de mezcla de tensoactivos, el HLB de la mezcla es fácilmente calculado mediante el promedio algebraico. Para una mezcla de dos tensoactivos, donde las fracciones en peso se representan por W_1 , W_2 y el HLB de cada tensoactivo como HLB_1 , HLB_2 respectivamente, el HLBM (Balance Hidrofilico Lipofílico de la Mezcla o promedio) es calculado:

$$HLBM = W_1 * HLB_1 + W_2 * HLB_2 \quad (2.12)$$

donde las siguientes condiciones están dadas y conocidas:

$$W_1 + W_2 = 1$$

$$HLB_1 > HLB_2 \quad (2.13)$$

$$HLB_1 > HLBR > HLB_2 \quad (2.14)$$

$$HLBR = HLBM \quad (2.15)$$

2.4.3 Deficiencias del método HLB

No obstante, con el método de HLB muchos tensoactivos y mezclas de ellos que no cumplan con el HLBR del aceite a emulsificar, pueden ser eliminados y considerar solamente aquellos que cumplan con el valor, una mezcla específica de emulsificantes no será la única que dé como resultado el HLB deseado y podría no ser la que diese la emulsión más estable. Así al formular una emulsión, se puede tomar cualquier par de tensoactivos y variar su HLB neto sobre la escala y oscilación donde se espera su mayor eficacia. Posteriormente probar distintos pares de agentes hasta encontrar el más eficaz, lo que resulta en un número de pruebas y error de emulsificación menor al inicial, pero aún abundante.

CAPITULO 3

TEORÍA DE MOMENTOS EN LA SELECCIÓN DE EMULSIFICANTES

El objetivo en cualquier sistema de selección de emulsificantes es; satisfacer los requerimientos de la emulsión en cuanto a facilidad de preparación y estabilidad, con el menor costo posible de selección. El HLB es actualmente una de las herramientas más valiosas para el trabajo de emulsificación, sin embargo, el número de emulsiones de prueba y error que deben realizarse, para encontrar el par de tensoactivos adecuado y los valores de HLB de cada uno de ellos, es aun muy numeroso. La teoría de momentos pretende reducir el número de pruebas haciendo una analogía con los dos primeros momentos en estadística (media y variancia) y mecánica (centro de gravedad y momento de inercia) de la siguiente manera:

3.1 Momentos en estadística

La media, que es una medida de tendencia central y la variancia, como medida de dispersión, son conocidos en estadística como los dos primeros momentos de una distribución. La media corresponde al primer momento, también conocido como esperanza matemática de X ($E(X)$); la esperanza matemática (promedio o ganancia esperada) depende de la función elegida g , por lo que se representa en general como $E(g(X))$.

$$E(g(X)) = \sum g(x_i) f(x_i) \quad (3.1)$$

donde $f(x)$ es la función de probabilidad correspondiente a X y la suma es sobre todos los valores posibles x_i . X es cualquier variable aleatoria discreta con función de probabilidades $f(x)$, y $g(x)$ cualquier función de valores reales que este definida para toda X . Si en (3.1) se escoge $g(X) = X^K$, donde $K = 1, 2, \dots$, entonces

$$E(X^K) = \sum_i x_i^K f(x_i) \quad (3.2)$$

a esta cantidad se le conoce como el K -ésimo momento de X ; si $K=1$

$$E(X) = \sum_i x_i f(x_i) = \mu \quad (3.3)$$

se tiene justamente la expresión para el cálculo de la media μ o primer momento⁽²⁴⁾, para $K=0$

$$E(X^0) = \sum_i f(x_i) = 1 \quad (3.4)$$

La media aritmética o media de un conjunto de "n" números $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ se representa por \bar{x} y se define como:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{\sum x}{n} \quad (3.5)$$

si $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ se presentan $f_1, f_2, f_3, \dots, f_K$ veces, respectivamente (es decir, con una frecuencia determinada), la media aritmética es⁽¹⁶⁾:

$$\bar{x} = \frac{f_1 x_1 + f_2 x_2 + \dots + f_K x_K}{f_1 + f_2 + \dots + f_K} = \frac{\sum_{i=1}^K f_i x_i}{\sum_{i=1}^K f_i} = \frac{\sum f x}{\sum f} = \frac{\sum f x}{n} \quad (3.6)$$

Si ahora se escoge para la ec.(3.1) $g(X) = (x-\mu)^K$, se obtendrá:

$$E\left\{[X - \mu]^K\right\} = \sum_i (x_i - \mu)^K f(x_i) \quad (3.7)$$

la ec.(3.7) representa el K-ésimo momento central de X o de la distribución correspondiente, los momentos centrales permiten comparar distribuciones diferentes indistintamente del origen, debido a que están referidos a la media. El primer momento central es cero, puesto que es el resultado de sustraer el promedio de un grupo de mediciones, de las mediciones mismas ec.(3.10), el segundo momento central corresponde a la variancia S^2 (excepto por el $1/n-1$).

$$S^2 = E\left\{[X - \mu]^2\right\} \quad (3.8)$$

La media es una medida de tendencia central de los datos, pero no dice nada acerca de la dispersión de los mismos, por lo que es necesario definir una medida del esparcimiento o variación de los valores de muestra. Sería natural pensar en medir la desviación con relación a la media \bar{x} , de tal manera que se tomen en cuenta todos los valores de la muestra, por ejemplo la suma de $x_i - \bar{x}$, lo que correspondería al primer momento central, sin embargo como ya se mencionó, esta suma resulta ser siempre cero.

$$(x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) + \dots + (x_n - \bar{x}) = 0 \quad (3.9)$$

esto es:

$$\sum x_i - \bar{x} = \sum x_i - n\bar{x} = \sum x_i - \frac{n \sum x_i}{n} = 0 \quad (3.10)$$

la suma dada por (3.9) contendrá tantos términos positivos como negativos, por lo que se usa la forma del segundo momento central, elevando al cuadrado cada término, lo que

resulta en la llamada **variancia** de la muestra; se representa como S^2 y está definida por la fórmula:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.11)$$

la ecuación (3.11) puede expresarse en términos de los dos primeros momentos, de la siguiente forma:

$$\gamma^2 = E\left[(X - \mu)^2\right] = E(X^2 - 2\mu X + \mu^2) = E(X^2) - 2\mu E(X) + \mu^2 \quad (3.12)$$

de (3.8) $E(X) = \mu$, por lo tanto:

$$\gamma^2 = E(X^2) - E(X)^2 \quad (3.13)$$

3.2 Momentos en mecánica

Sea un sistema fig.(3.1) cerrado que se puede mover libremente; sobre el cual actúa una fuerza externa total igual a cero, éste girará a una velocidad uniforme con respecto a un punto "x", dicho punto especial que no posee movimiento giratorio en ausencia de fuerzas externas, es el centro de masa (o de gravedad). La componente x del centro de masa (x_c) de un sistema de n partículas se define como:

$$x_c = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots + M_n x_n}{M} \quad (3.14)$$

donde M es la masa total de las partículas y x_1 es la componente x de R_1 la distancia a la primera partícula⁽²⁸⁾.

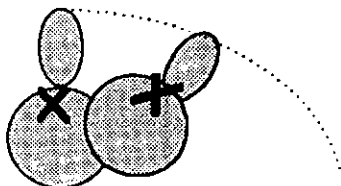


figura (3.1) Cuerpo girando libremente alrededor de su centro de gravedad, marcado (x).

En ausencia de fuerzas externas, el impulso total de un sistema permanece constante, sin embargo, ciertas fuerzas pueden perturbar el sistema. Al producto de la distancia por la componente perpendicular de la razón de impulso, es decir, la fuerza; se le llama torca τ . El sistema puede alterarse por dos fuentes: (1) las torcas ejercidas sobre las partículas del sistema por las fuerzas internas y (2) las torcas ejercidas por las fuerzas externas. Si la tercera ley de Newton se cumple, esto es, si las fuerzas entre dos partículas no sólo son iguales y opuestas, sino que también están dirigidas según la línea que las une, entonces la torca total interna es cero. Por lo tanto, únicamente queda la segunda fuente. Para un cuerpo rígido que gira con una velocidad angular ω alrededor de un eje fijo (centro de gravedad) y cada partícula del cuerpo tiene una masa m que se encuentra a una distancia r . Se puede deducir la expresión para el llamado momento de inercia respecto a dicho eje particular de rotación (I), que es justamente la respuesta a perturbaciones externas.

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (3.15)$$

3.3 Analogía de momentos estadística - mecánica⁽²⁴⁾

Existe una analogía estrictamente cuantitativa con la estadística: sean x_1, \dots, x_m los valores numéricamente diferentes en una muestra dada, y sean $\bar{f}_1, \dots, \bar{f}_m$ las frecuencias correspondientes. La analogía mecánica consiste en una distribución de m masas, la masa

\bar{f}_1 que se encuentra en el punto x_1 sobre el eje x , la masa \bar{f}_2 en el punto x_2 , etc. La función correspondiente a la frecuencia acumulada es:

$$F(x) = \sum_{x_i \leq x} \bar{f}_i \quad (3.16)$$

para cada x , ésta es la suma de las masas que se encuentran en el punto x y a la izquierda del mismo. La distribución de masa tiene su centro de gravedad en:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i \bar{f}_i}{\sum_{i=1}^m \bar{f}_i} \quad (3.17)$$

donde el primer momento respecto al centro de gravedad es cero.

El momento de inercia con respecto al centro de gravedad está dado por

$$I = \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \bar{f}_i \quad (3.18)$$

de donde se observa que la media de una muestra corresponde al centro de gravedad de la distribución de masas y que la variancia corresponde al momento de inercia.

3.4 Analogía con el método HLB en la selección de emulsificantes⁽²³⁾

Dado el HLBR para un aceite en particular que se desea emulsificar vía la mezcla de dos tensoactivos, con HLB_1 y HLB_2 respectivamente, la porción de cada uno es calculada bajo la relación de mezcla:

$$HLBM = HLB_1 \cdot W_1 + HLB_2 \cdot W_2 \quad (3.19)$$

$$\text{HLBM} = \text{HLBR} \quad (3.20)$$

donde:

$$W_1 = \frac{\text{HLBM} - \text{HLB}_2}{\text{HLB}_1 - \text{HLB}_2} \quad (3.21)$$

$$W_2 = \frac{-\text{HLBM} + \text{HLB}_1}{\text{HLB}_1 - \text{HLB}_2} \quad (3.22)$$

Las ecuaciones (3.21) y (3.22), contienen en el numerador la desviación del HLB de cada tensoactivo respecto a la media o HLBR, mientras que el denominador solo depende de los valores de HLB de cada tensoactivo o intervalo entre ellos. El intervalo (R) es estadísticamente una medida de dispersión, mientras que la media es una medida de tendencia centra, entonces, el cociente para W_i es una relación entre tendencia central y dispersión. La media aritmética o primer momento es análoga mecánicamente al centro de gravedad o resultante de un sistema de fuerzas, por lo que se puede hacer una analogía con la ec.(3.1).

$$\bar{X} = X_1 f_1 + X_2 f_2 \quad (X_i = \text{valor del dato} ; f_i = \text{frecuencia}) \quad (3.23)$$

$$\bar{F} = Y_1 F_1 + Y_2 F_2 \quad (F_i = \text{Fuerza} ; Y_i = \text{Posición}) \quad (3.24)$$

Estadísticamente, el primer momento de una distribución de frecuencias corresponde al promedio y representaría el punto sobre el eje x, en el cual una hoja de metal con el contorno del histograma se balancearía sobre una arista. Si se piensa a cada observación teniendo una masa y siendo distribuida a lo largo del eje, entonces la media esta localizada en el centroide o centro de gravedad, que en la escala de HLB representaría el HLBM y las fuerzas W_1 y W_2 ubicadas en HLB_1 y HLB_2 respectivamente. La diferencia entre cada valor de X y el promedio \bar{X} resulta

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}) = 0 \quad (3.25)$$

lo que significa que se está en el origen y que el primer momento da la información de tendencia central deseada. Con el objeto de facilitar el manejo analítico y algebraico, se usará la sig. nomenclatura.

$$\bar{X} = \text{HLBM} = \text{HLBR} \quad (3.26)$$

$$\text{HLB}_1 = X_1 \quad ; \quad \text{HLB}_2 = X_2 \quad (3.27)$$

Bajo la analogía mecánica propuesta, sin considerar estructura química o parámetros adicionales, la primera pregunta a contestar en un problema de emulsificación es: cuál es la proporción (W_i) más adecuada fig. (3.2a) y el valor de HLB de los emulsificantes o rango entre ellos a emplear fig.(3.2b).

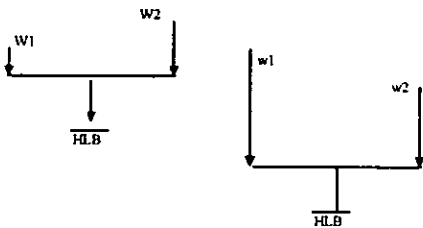


figura (3.2a)

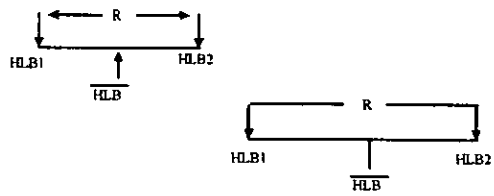


figura (3.2b)

En principio cualquier par que cumpla con la condición requerida, sin embargo, para la primera pregunta existen varios pares de tensoactivos que dan como resultado el mismo HLBM con valores totalmente diferentes.

La evaluación directa de la proporción óptima de emulsificante lleva a la solución trivial, si se optimiza en la ecuación (3.20), que es la selección de un solo emulsificante.

$$\frac{d\bar{X}}{dW_1} = X_1 - X_2 = 0 \quad (3.28)$$

$$X_1 = X_2 \quad (3.29)$$

Se procede entonces vía la consideración de áreas alrededor de la media, resultante o HLBR fig. (3.3)

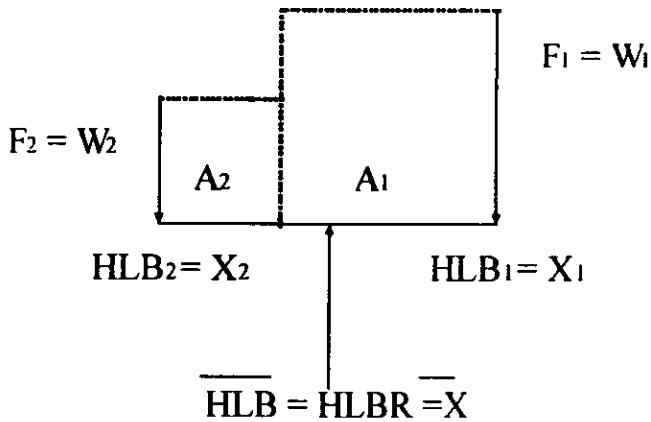


figura (3.3) Diagrama de áreas alrededor de la media.

de donde:

$$A_1 = (X_1 - \bar{X})W_1 \quad (3.30)$$

$$A_2 = (\bar{X} - X_2)W_2 \quad (3.31)$$

$$A = A_1 + A_2 \quad (3.32)$$

siendo:

$$W_1 = \frac{\bar{X} - X_2}{R} \quad (3.33)$$

$$W_2 = \frac{-\bar{X} + X_1}{X_1 - X_2} = \frac{X_1 - \bar{X}}{R} \quad (3.34)$$

sustituyendo en (3.32)

$$A = (X_1 - \bar{X}) * \frac{\bar{X} - X_2}{R} + (\bar{X} - X_2) * \frac{X_1 - \bar{X}}{R} \quad (3.35)$$

notar que A_1 es igual a A_2 .

Multiplicando y dividiendo simultáneamente la ec.(3.35) por R, se tiene

$$A = R * \frac{(X_1 - \bar{X})(\bar{X} - X_2)}{R} + R * \frac{(\bar{X} - X_2)(X_1 - \bar{X})}{R} \quad (3.36)$$

donde los coeficientes corresponden a W_1 y W_2

$$A = RW_1W_2 + RW_1W_2 \quad (3.37)$$

$$A = 2RW_1W_2 \quad (3.38)$$

si se optimiza la ecuación (3.38)

$$\frac{dA}{dW_1} = 2R - 4RW_1 \quad (3.39)$$

$$\frac{d^2A}{dW_1^2} = -4R \quad (3.40)$$

utilizando el criterio de la segunda derivada, se tiene un máximo para un R dado cuando:

$$W_1 = W_2 = \frac{1}{2} \quad (3.41)$$

La ecuación (3.41), indica que la proporción óptima de dos tensoactivos destinados a emulsificar un aceite dado cuyo HLBR es conocido, es el 50% en peso de cada uno de ellos. Del resultado anterior se tiene la condición de simetría en cuanto a razón de peso,

sin embargo, el máximo fue calculado manteniendo R constante ahora será necesario calcular el intervalo R óptimo entre el HLB de los tensoactivos fig. (3.4).

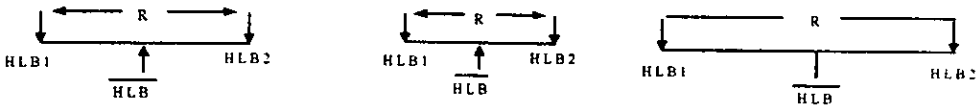


Fig. 3.4 Datos simétricos de muestras con la misma media, pero con dispersiones diferentes

El criterio es el del segundo momento central, que indica mecánicamente el grado de estabilidad de una estructura ante perturbaciones externas y estadísticamente coincide con la varianza (S^2) de una distribución.

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (X_i - \bar{X})^2 f(X_i) \quad (3.42)$$

En una distribución de probabilidad discreta, n es el número de datos, X_i los valores de la distribución, \bar{X} el valor medio y $F(X_i)$ la función de probabilidad. Aplicándola al par de tensoactivos emulsificantes:

$$S^2 = \left[(X_1 - \bar{X})^2 W_1 + (X_2 - \bar{X})^2 W_2 \right] \quad (3.43)$$

en términos de área

$$S^2 = \left[A_1 (X_1 - \bar{X}) + A_2 (\bar{X} - X_2) \right] \quad (3.44)$$

$$S^2 = \frac{R^2}{R^2} \left[(X_1 - \bar{X})^2 W_1 + (X_2 - \bar{X})^2 W_2 \right] \quad (3.45)$$

de (3.33) y (3.34)

$$S^2 = \left[R^2 W_2^2 W_1 + R^2 W_1^2 W_2 \right] \quad (3.46)$$

factorizando

$$S^2 = R^2 W_1 W_2 \quad (3.47)$$

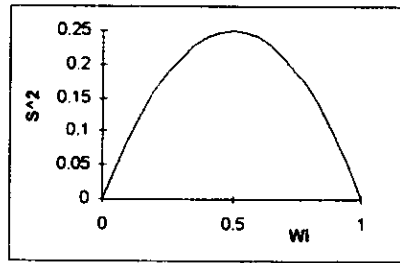


Fig. 3.5 Representación gráfica de la ecuación (3.47).

De la ecuación (3.47), fig.(3.5), se confirma que la proporción óptima de los emulsificantes es cuando $W_1 = W_2$, por lo tanto

$$S^2 = \frac{1}{4} R^2 \quad (3.48)$$

Este mismo resultado, puede obtenerse mediante el desarrollo directo de la ec.(3.43).

$$S^2 = (X_1 - \bar{x})^2 W_1 + (X_2 - \bar{x})^2 W_2 \quad (3.49)$$

$$S^2 = (X_1^2 - 2X_1\bar{x} + \bar{x}^2)W_1 + (X_2^2 - 2X_2\bar{x} + \bar{x}^2)W_2$$

$$S^2 = X_1^2 W_1 - 2\bar{x}X_1 W_1 + \bar{x}^2 W_1 + X_2^2 W_2 - 2\bar{x}X_2 W_2 + \bar{x}^2 W_2$$

donde:

$$2\bar{x}X_1 W_1 + 2\bar{x}X_2 W_2 = 2\bar{x}(X_1 W_1 + X_2 W_2) = 2\bar{x}^2 = 2E(X)^2$$

$$W_1 + W_2 = 1 = E(X^0)$$

$$\bar{x}^2 W_1 + \bar{x}^2 W_2 = \bar{x}^2 (W_1 + W_2) = \bar{x}^2$$

por lo tanto se tiene:

$$S^2 = X_1^2 W_1 + X_2^2 W_2 - \bar{x}^2 = E(X^2) - E(X)^2 \quad (3.50)$$

la ecuación anterior es el caso particular para dos componentes de la expresión (3.13), por lo que puede seguirse desarrollando:

$$\begin{aligned} S^2 &= X_1^2 W_1 + X_2^2 W_2 - (X_1 W_1 + X_2 W_2)^2 \\ &= X_1^2 W_1 + X_2^2 W_2 - X_1^2 W_1 - 2X_1 W_1 X_2 W_2 - X_2^2 W_2^2 \\ &= X_1^2 W_1 (1 - W_1) + X_2^2 W_2 (1 - W_2) - 2X_1 W_1 X_2 W_2 \\ &= W_1 W_2 (X_1^2 - 2X_1 X_2 + X_2^2) \end{aligned}$$

finalmente se tiene:

$$S^2 = W_1 W_2 (X_1 - X_2)^2 = W_1 W_2 R^2 \quad (3.51)$$

la ecuación es análoga a la ec. (3.28). La variancia y el intervalo para este caso, están relacionados por una constante, lo cual no indica los límites del intervalo, de hecho no tiene límite. Bajo esta circunstancia se tienen tres opciones:

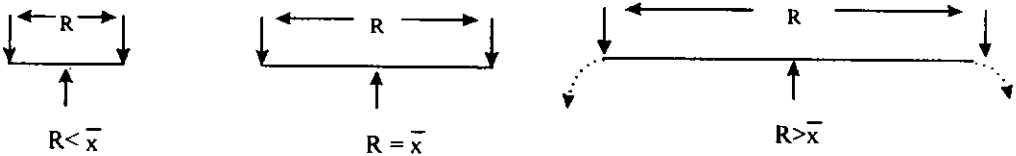


figura (3.6) diferentes posibilidades de longitud respecto al centro de masa de la barra

Cuando el intervalo es menor que la media se tiene un sistema mecánicamente inestable, al igual que cuando el intervalo es mayor. Si se piensa en un sistema compuesto

por una barra y dos pesos iguales que se colocarán alrededor del centro de la misma, el único lugar que mantendrá la barra sin perturbación es cuando $R = \bar{x}$ Fig.(3.6).

Adicionalmente y por efecto de simetría, se tiene que una función $f(X_i)$ es simétrica cuando:

$$F(X_1) = F(-X_1) \tag{3.52}$$

esto es:

$$W_1(X_1) = W_2(X_2) \tag{3.53}$$

$$W_1(\bar{X} + K) = W_2(\bar{X} - K) \tag{3.54}$$

ó

$$X_1 = \bar{X} + K \quad ; \quad X_2 = \bar{X} - K \tag{3.55}$$

sustituyendo (3.54) en (3.43) para $W_1=W_2=0.5$

$$S^2 = (\bar{X} + K - \bar{X})^2 + (\bar{X} - K - \bar{X})^2 \tag{3.56}$$

$$S^2 = K^2 \tag{3.57}$$

donde K es una constante o distancia fija de separación entre los HLB y el HLBR.

De (3.56) y (3.47) se tiene una relación general entre variancia, intervalo y desviación alrededor de la media (S^2 , R y K respectivamente)

$$S^2 = \frac{1}{4}R^2 = K^2 \tag{3.58}$$

$$S = R = 2K \tag{3.59}$$

la relación entre los indicadores (3.58) y la media es:

$$\frac{\bar{X}}{2K} = \frac{\bar{X}}{\sqrt{4S}} = \frac{\bar{X}}{R} \tag{3.60}$$

El área máxima de un rectángulo con base b y altura h se obtiene cuando b=h. Si se toma el área formada por el rectángulo cuya base es $R(HLB_1 - HL B_2)$ y la media \bar{X} ($HLBR = HLBM$)



$$\bar{X} = R \tag{3.61}$$

$$\frac{\bar{X}}{R} = 1 \tag{3.62}$$

Finalmente, la teoría indica “que la mejor proporción de tensoactivos destinados a emulsificar un aceite es del 50% en peso y que la distancia o separación o diferencia entre los HLB de los tensoactivos a emplear deberá ser igual al valor del HLBR”.⁽²³⁾

En el presente trabajo se desea preparar una emulsión de aceite mineral parafinico con un HLBR de diez, estabilizada con una mezcla de 5.4% de dos tensoactivos no iónicos etoxilados, aplicando la ecuación (3.20).

$$HLBR = HL B_1 \cdot W_1 + HL B_2 \cdot W_2$$

$$10 = \bar{X} = HLBM = HL B_1 W_1 + HL B_2 (1 - W_1)$$

de la ecuación (3.41) se tiene que $W_1 = W_2 = 0.5$

El valor de HLB de los tensoactivos a emplear se calcula con la igualdad (3.62) y (3.59)

$$R = \bar{X} = 10 = 2K \quad \text{y} \quad R = HL B_1 - HL B_2$$

de la condición de simetría ec. (3.55)

$$\text{HLB}_1 = \bar{X} + K = 15 \quad \text{y} \quad \text{HLB}_2 = \bar{X} - K = 5$$

donde

$$K = \frac{R}{2} = \frac{10}{2} = 5$$

Por lo tanto, la mejor relación para el caso particular del aceite mineral, será un 2.7% en peso de un tensoactivo con HLB de quince y 2.7% de otro tensoactivo con HLB de diez.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El objetivo del presente trabajo es evaluar la efectividad de la teoría de momentos, como herramienta en la selección óptima de emulsificantes tensoactivos, mediante la preparación de una serie de emulsiones base (agua, aceite mineral parafinico y mezcla de dos tensoactivos); con la misma composición general pero variando la proporción y HLBs de los tensoactivos individuales cuyo, valor final de HLBM cumplirá siempre con el HLBR del aceite mineral. Las emulsiones producidas deberán confrontarse bajo pruebas de estabilidad, hasta llegar a una resolución.

La formulación base es una emulsión ac/ag constituida por 15.8 % en peso de aceite mineral parafinico (tecnol 90 de PEMEX.) con un HLBR de diez, 78.8 % de agua y 5.4 % de una mezcla de dos tensoactivos (HLBM = 10), uno de ellos preferentemente hidrofílico con HLB mayor a diez y el otro lipofílico con HLB menor a diez -los emulsificantes, que son la única variable durante la experimentación, se especifican en cada sección-. Los tensoactivos empleados son de carácter no iónico y pertenecen, tanto a derivados de ácidos grasos; como la familia de los Brij (alcoholes grasos etoxilados), Span (ésteres de sorbitán), Tween (ésteres de sorbitán etoxilados), como a la familia de los nonil fenol etoxilados tabla (4.1).

El equipo de emulsificación fig. (4.1) esta conformado por un tanque con capacidad de 500 ml donde se coloca la fase inicialmente continua y una bureta graduada de 50 ml, por medio de la cual se agrega la fase a dispersar. El equipo es de vidrio y se encuentra totalmente enchaquetado debido a la necesidad de controlar

la temperatura durante todo el proceso, el líquido controlante (agua), que circula a través de todo el sistema, es previamente acondicionado en un baño HAAKE NK 27, con un sistema de calentamiento por resistencias, enfriamiento vía compresor -- sin embargo el sistema se enfría haciendo circular agua de la red-- y control magnético de temperatura. La disgregación de los líquidos se lleva a cabo mediante un dispersor de gran potencia DISPERMAT CV, 500 watt, con un rango de velocidad de cero a 20,000 r.p.m. utilizando un disco o propela de alta velocidad de 4 cm de diámetro ("high-speed disk disperser") que consiste esencialmente, en una hoja circular de acero inoxidable que se coloca horizontalmente en el centro del tanque.

Fig. 4.1 Equipo de emulsificación

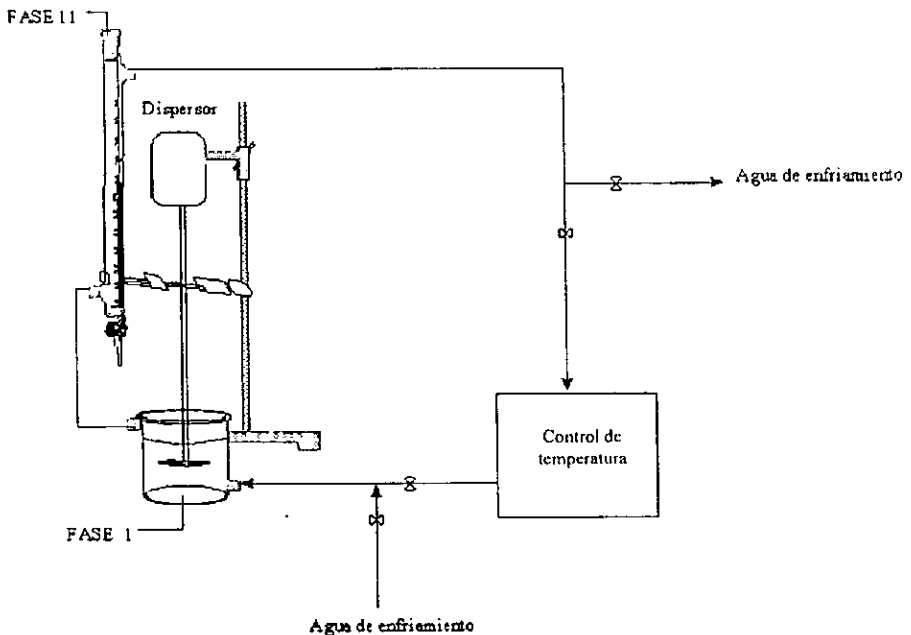


Tabla 4.1 Lista de tensoactivos utilizados en la experimentación. (30)

NOVOTEN	COMPOSICIÓN QUÍMICA	HTB	APARIENCIA	VISCOSIDAD o PUNTO DE FLUJO	SOLUBILIDAD EN AGUA	SOLUBILIDAD EN ACEITE
Brij 72	éter polioxietilen (2) esteárico	4.9	sólido blanco	43°C	I	ST
Brij 92	éter polioxietilen (2) oleico	4.9	líquido incoloro	30 cps	I	SN
Brij 52	éter polioxietilen (2) cetílico	5.3	sólido blanco	33°C	I	ST
Brij 721	éter polioxietilen (21) estearílico	15.5	sólido blanco	45°C	S	I
Brij 78	éter polioxietilen (20) estearílico	15.3	sólido blanco	38°C	S	I
Brij 98	éter polioxietilen (20) oleico	15.3	sólido crema	23°C	S	I
Brij 58	éter polioxietilen (20) cetílico	15.7	sólido blanco	38°C	S	I
Brij 56	éter polioxietilen (10) cetílico	12.9	sólido blanco	31°C	D	DT
Brij 76	éter polioxietilen (10) estearílico	12.4	sólido blanco	38°C	D	ST
Brij 30	éter polioxietilen (4) laurico	9.7	líquido incoloro	35 cs	D	S
Span 60	monoestearato de sorbitán	4.7	sólido crema	53°C	I	ST
Span 80	monooleato de sorbitán	4.3	líquido ámbar	1100cps	I	S
Span 40	monopalmitato de sorbitán	6.7	líquido crema	48°C	G	SNT
Span 20	monolaurato de sorbitán	8.6	líquido ámbar	5000cps	D	S
Tween 60	monoestearato de sorbitán (20) OE.	14.9	líquido amarillo	175 cps	S	I
Tween 65	triestearato de sorbitán (20) OE.	10.5	sólido cajeta	33°C	D	I
Tween 80	monooleato de sorbitán (20) OE.	15	líquido amarillo	480 cps	S	I
Tween 81	monooleato de sorbitán (5) OE.	10	líquido ambar	500cps	D	S
Tween 40	monopalmitato de sorbitán OE.	15.6	líquido amarillo	650 cps	S	I
Tween 21	monolaurato de sorbitán OE.	13.3	líquido amarillo	650 cps	D	I

NOMBRE COMERCIAL	COMPOSICIÓN (%)	PH	PALENA	VELOCIDAD (RPM)	VELOCIDAD (RPM)	SOLUBILIDAD	SOLUBILIDAD
NF-100	alkil aril (1) OE.	3.3	líquido amarillo	600 cps	I	S	S
NF-200	alkil aril (2) OE.	5.7	líquido amarillo	500 cps	I	S	S
NF-400	alkil aril (4) OE.	8.9	líquido amarillo	350 cps	I	I	I
NF-300	alkil aril (3) OE.	7.5	líquido incoloro	---	I	S	S
NF-10000	alkil aril (10) OE.	19	sólido crema	55°C	S	I	I
NF-4000	alkil aril (40) OE.	17.95	líquido amarillo	---	S	D	D
NF-1200	alkil aril (12) OE.	13.9	pasta blanca	280 cps	S	I	I
NF-2000	alkil aril (20) OE.	16	sólido blanco	30°C	S	I	I
NF-900	alkil aril (9) OE.	13	líquido incoloro	275 cps	S	I	I
NF-700	alkil aril (7) OE.	11.6	líquido amarillo	270 cps	D	I	I

Claves de solubilidad

- D - Dispersable
- DT - Dispersable con temperatura (+ 50 C)
- G - Gelifica
- I - Insoluble
- S - Soluble
- SN - Soluble nebuloso
- ST - Soluble con temperatura (+ 50 C)
- SNT - Soluble nebuloso con temperatura (+50)

4.1 Selección de la técnica de emulsificación

Con el objeto de determinar la mejor técnica de emulsificación para el sistema en particular, se ensayaron cuatro métodos comúnmente usados en la preparación de emulsiones ac/ag:

- I.- Agentes tensoactivos en aceite por inversión de fases (agregando la fase acuosa a la oleosa).
- II.- Agentes tensoactivos en aceite por emulsificación directa (agregando la fase oleosa a la acuosa).
- III.- Compatibilidad de agentes por emulsificación directa.
- IV.- Compatibilidad de agentes por inversión de fases.

Todo proceso de emulsificación inicia con dos fases líquidas a unir; una base agua (acuosa) y la otra base aceite (oleosa), donde la única diferencia es el orden de adición de los emulsificantes, por lo que para facilitar la descripción de las técnicas se nombrará como **fase uno (I) a la que se encuentre inicialmente en el tanque de dispersión y dos (II) a la fase que se agregará mediante la bureta**. El desarrollo de la emulsión consta de cuatro etapas fundamentales: acondicionamiento y preparación de las fases, emulsificación, enfriamiento y estabilización.

La preparación de las fases, se refiere a la incorporación de agentes tensoactivos a la fase correspondiente --en caso de ser sólidos, la fundición de los mismos-- hasta obtener una sola fase homogénea. Una vez que el equipo se encuentra a una temperatura adecuada para mantener las fases homogéneas y fluidas (tensoactivos sólidos 70°C, líquidos 50°C), se inicia la emulsificación, a flujo constante (20 ml/min), de la fase II a la fase I, donde la velocidad de dispersión, para mantener un mezclado total, dependerá del avance de la emulsión. Al terminar la adición de los líquidos, se inicia la etapa de enfriamiento, conectando el agua de la red al sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, se deja estabilizar

hasta que las características reológicas de la emulsión ya no cambien, generalmente de 15 a 20 minutos.

La mezcla de emulsificantes empleada fue: Brij 721, alcohol estearílico con 21 moles de óxido de etileno y HLB de 15.5, y Brij 72, alcohol estearílico con dos moles de óxido de etileno con un HLB de 4.9, ambos tensoactivos son sólidos a temperatura ambiente, por lo que durante la emulsificación es necesario trabajar a 70°C.

Cada una de las técnicas de emulsificación siguen el mismo desarrollo descrito, sin embargo, los constituyentes de las fases I y II las distinguen entre si. En la técnica uno, la fase II es el agua y la fase I es la mezcla del aceite mineral con los dos tensoactivos, de tal manera que la emulsificación se lleva acabo por inversión de fases, esto es, se inicia con una emulsión ag/ac y se termina con la emulsión deseada ac/ag. Al intercambiar las fases, el proceso se realiza por emulsificación directa donde se inicia y finaliza con una emulsión ac/ag, técnica dos. En la técnica tres llamada de compatibilidad de agentes, la fase I corresponde a la mezcla agua - Brij 721 (agente hidrofílico) y la fase II a la mezcla aceite - Brij 72 (agente lipofílico). La técnica cuatro es similar a la tres, solo que las fases se intercambian provocando la emulsificación por inversión de fases con compatibilidad de agentes, tabla (4.2).

Tabla 4.2 Técnicas de emulsificación.

Técnica	Fase I (tanque)	Fase II (bureta)	Emulsificación
1	Aceite+Brij 721+Brij 72	Agua	Por inversión
2	Agua	Aceite+Brij 721+Brij 72	Directa
3	Agua + Brij 721	Aceite + Brij 72	Directa
4	Aceite + Brij 72	Agua + Brij 721	Por inversión

Para determinar cuál de las técnicas proporciona la mejor emulsión en términos de estabilidad y apariencia; las emulsiones fueron sometidas a un periodo de rectificación donde se determinó; el cambio de viscosidad respecto al tiempo,

velocidad de formación de nata, apariencia general, facilidad de dispersión y resistencia a la temperatura.* Obteniéndose los siguientes resultados:

4.1.1 RESULTADOS

Tabla 4.2. resultados de estabilidad de las distintas técnicas ensayadas.

PROPIEDAD \ TÉCNICA	I	II	III	IV
Viscosidad original	3	2	1	4
Cambio después de 30 días	1	2	3	4
Formación de nata	1	2	3	4
Apariencia general	1	2	3	4
Facilidad de dispersión	4	1	3	2
Resistencia a la temperatura	1	4	2	3
PUNTUACIÓN TOTAL	11	13	15	21

La escala es del 1 al 4, acorde con el número de técnicas, donde la puntuación de 4 es asignada a la emulsión que presenta mayor estabilidad respecto a la propiedad. De acuerdo con el siguiente criterio:

- Una mayor viscosidad.
- Presente menores cambios al cabo de 30 días.
- Menor velocidad de formación de nata.
- Mayor facilidad de dispersión.
- Mayor resistencia a los cambios de temperatura.

De tal manera que la técnica más eficiente será aquella que termine con la puntuación más alta. La técnica 4 resultó con mayor puntuación, por lo que en adelante todas las emulsiones se manufacturan por el método compatibilidad de agentes por inversión de fase.

*La descripción de la técnica puede observarse con detalle en la sección (4.3.3) de pruebas de estabilidad en la teoría de momentos.

4.2 Caracterización del fluido

Con la intención de estudiar el comportamiento de la emulsión base, con relación a algunos de los parámetros de mayor relevancia en la formulación y estabilidad de una emulsión, se seleccionaron algunos pares de tensoactivos tab.(4.4), candidatos a emplear en la teoría de momentos, y se determinó: la curva característica del fluido, la viscosidad respecto al HLBM de los tensoactivos y a la fracción volumen de la fase dispersa (ϕ) para obtener el punto de inversión, se realizó también una prueba de abatimiento de tensoactivo con el par Brij 72 / Brij 78. Las emulsiones base son preparadas con la técnica de compatibilidad de agentes por inversión de fase.

Tabla 4.4. lista de tensoactivos estudiados

tensoactivos	tensoactivos
Brij 72 - Brij 721	Span 60 - Tween 60
Brij 72 - Brij 78	Span 80 - Tween 80
Brij 52 - Brij 58	

4.2.1 Método de determinación de Viscosidad

La determinación de viscosidad se realizó haciendo uso del viscosímetro "sincroelectrico" Brookfield modelo LTV fig. (4.2), del tipo rotacional, el cual permite lecturas en una amplia gama de valores. En este aparato un motor síncrono de baja velocidad --equipado con un regulador de velocidad de 0.3 a 60 r.p.m.-- impulsa una aguja (huso), de forma característica, a través del líquido; el par ejercido por la viscosidad en el huso es medido por un resorte calibrado y se reporta

en una escala de cero a cien por ciento, la viscosidad correspondiente se obtiene de multiplicar la lectura directa por un factor que depende del área del huso y la velocidad empleada durante la determinación. En el análisis de la viscosidad, la muestra se homogeneiza perfectamente, el equipo es nivelado (con ayuda de una burbuja de nivel incluida), la aguja que marca el esfuerzo cortante debe encontrarse en el cero y el huso debe estar sumergido hasta la marca indicada; para la selección del huso y la velocidad adecuados, se empieza con una velocidad baja y se va incrementando hasta que las lecturas se encuentren lo más cercano al 100, en líquidos poco viscosos se utiliza el huso de mayor área y para los más viscosos el de menor. Es importante fijar un tiempo de estabilización antes de tomar la lectura, debido a que el fluido presenta características tixotrópicas, es decir, cambia la viscosidad con respecto al tiempo de agitación, este tiempo se fijó como un minuto.

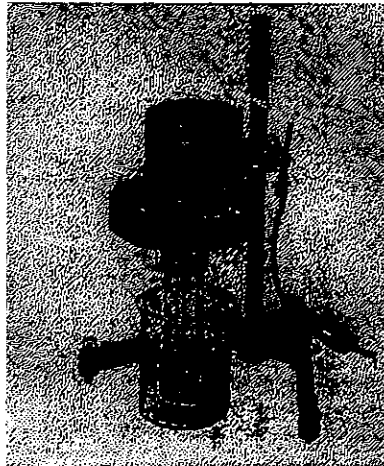


Figura 4.2 Viscosímetro de Brookfield.

4.2.2 Determinación del tipo de fluido

La curva característica del fluido, se construye trazando los distintos valores de viscosidad (η) consecuencia de la variación de la velocidad de corte (r.p.m.) con un área de contacto fija; se selecciona aquel huso, que para cada emulsión preparada con los tensoactivos de la tabla (4.4), cubra un intervalo mayor de velocidades, esto es, que permita leer con eficiencia un rango amplio de valores de viscosidad al variar la velocidad de corte. Una vez seleccionado el huso se lleva a cabo la medición de viscosidad, iniciando con la velocidad más baja y con un tiempo de estabilización de 60 segundos. Cabe mencionar que las emulsiones fueron preparadas por el método de compatibilidad de agentes por inversión, con un HLBM de ocho, ya que una disminución en el HLBM de tensoactivos, aumenta la viscosidad inicial de la emulsión y propicia que el cambio de viscosidad respecto a la velocidad de corte, sea fácilmente apreciable.

Curvas distintivas del tipo de fluido

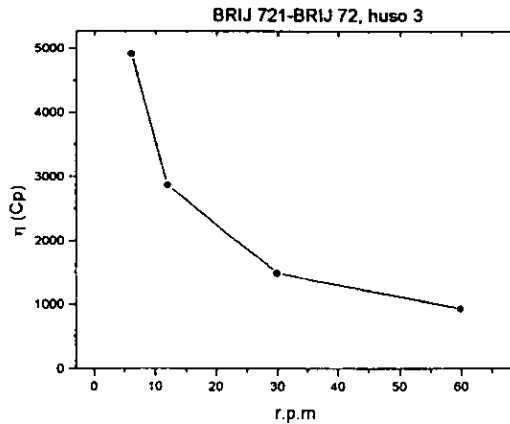


Gráfico 4.1. Viscosidad vs velocidad de corte.

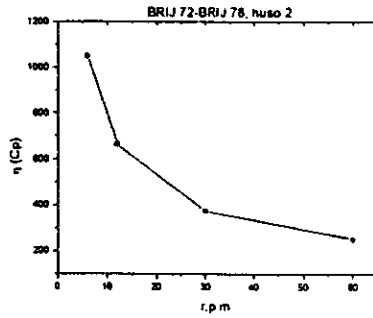


Gráfico 4.2. Viscosidad vs velocidad de corte.

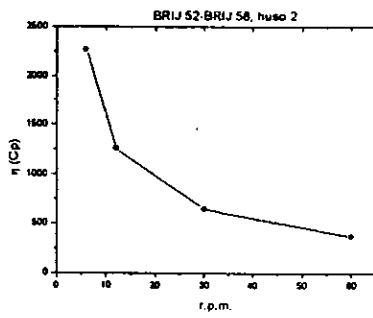


Gráfico 4.3. Viscosidad vs velocidad de corte.

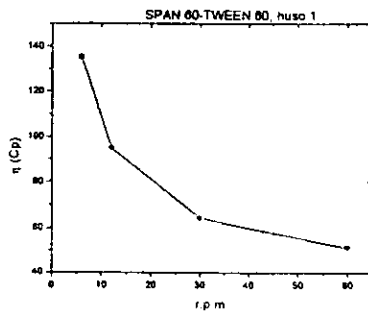


Gráfico 4.4. Viscosidad vs velocidad de corte.

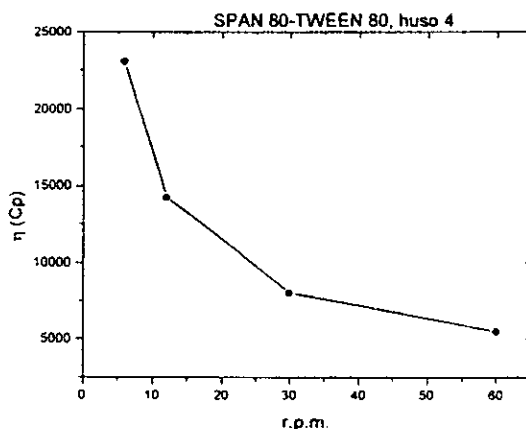


Gráfico 4.5. Viscosidad vs velocidad de corte.

4.2.3 Variación de la viscosidad respecto al HLBM

La determinación del comportamiento de la viscosidad como resultado de la variación del HLBM de los tensoactivos, requiere de la preparación de una serie de emulsiones, donde el valor de HLBM no es necesariamente igual al del HLBR para el aceite mineral. El contenido total de emulsificante se mantiene fijo en 5.4% (w/w) para todas las emulsiones, sin embargo, la relación entre los pares de tensoactivos es ajustada con el objeto de producir emulsiones con HLBM que va de 7.5 a 12. Es preciso realizar la medición de viscosidad con las mismas condiciones en el viscosímetro, es decir, se debe escoger un sistema (huso - velocidad) determinado para cada par de tensoactivos, con el cual se determine la viscosidad al variar el HLBM del par. Los resultados se representaron gráficamente con el objeto de obtener una tendencia general de la siguiente manera:

Curvas de tendencia respecto al HLBM

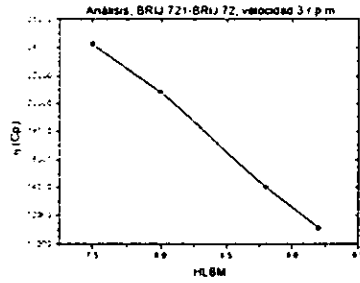


Gráfico 4.6. Viscosidad vs HLBM.

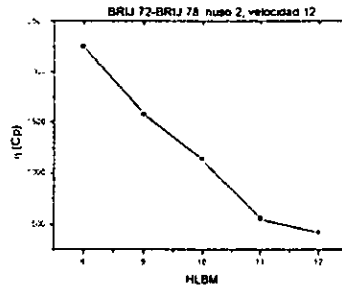


Gráfico 4.7. Viscosidad vs HLBM.

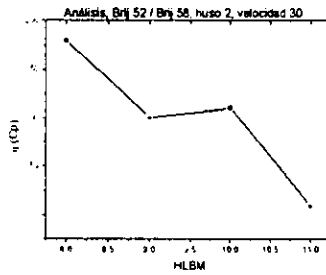


Gráfico 4.8. Viscosidad vs HLBM.

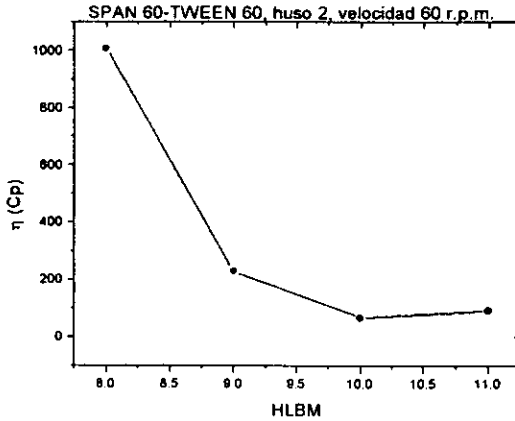


Gráfico 4.9. Viscosidad vs HLBM.

4.2.4 determinación del punto de Inversión de fases

El estudio del punto de inversión de fases resulta de gran relevancia, tanto para la manufactura, como para la estabilidad de la emulsión. En la determinación del factor de empaquetamiento (ϕ_p) o fracción volumétrica máxima de fase dispersa, soportada por la emulsión antes de invertirse, fue necesario hacer un ajuste por ecuaciones, debido a que las condiciones de operación y la técnica; no permitían hacer un seguimiento del cambio de viscosidad durante la emulsificación para determinar experimentalmente el punto de inversión de fase. Como alternativa, se tomó la emulsión final (ya invertida y a temperatura ambiente) y se diluyó desde su composición inicial de 15.8, hasta uno por cien de la fase dispersa, lo cual se logró adicionando la fase continua de la emulsión (agua) en la cantidad correspondiente a un decremento del 2 % en cada ocasión. Se determinó la viscosidad puntual con la finalidad de trazar una curva patrón, sobre la cual se extrapola el valor de ϕ_p ; los resultados directos se muestran en las siguientes curvas:

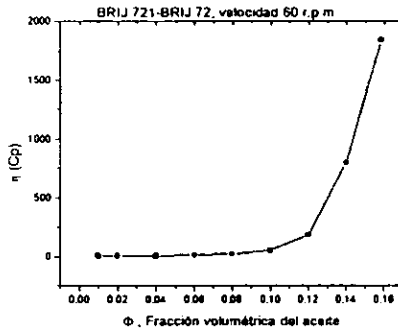


Gráfico 4.10. Viscosidad vs fracción de la fase dispersa.

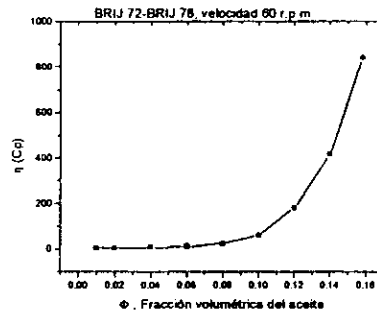


Gráfico 4.11. Viscosidad vs fracción de la fase dispersa.

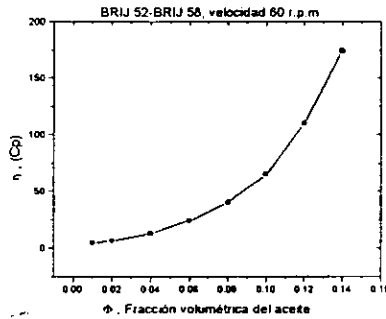


Gráfico 4.12. Viscosidad vs fracción de la fase dispersa.

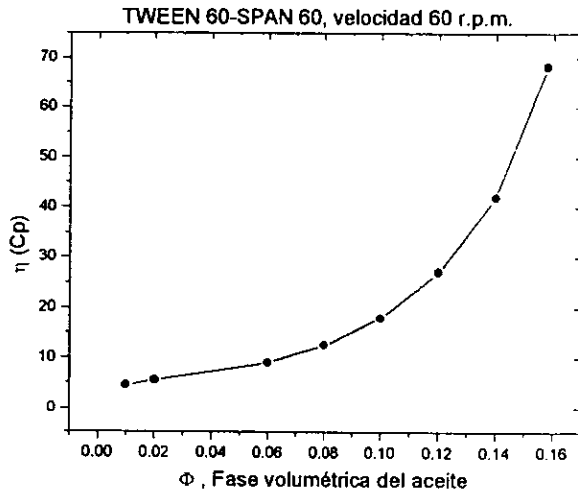


Gráfico 4.13. Viscosidad vs fracción de la fase dispersa.

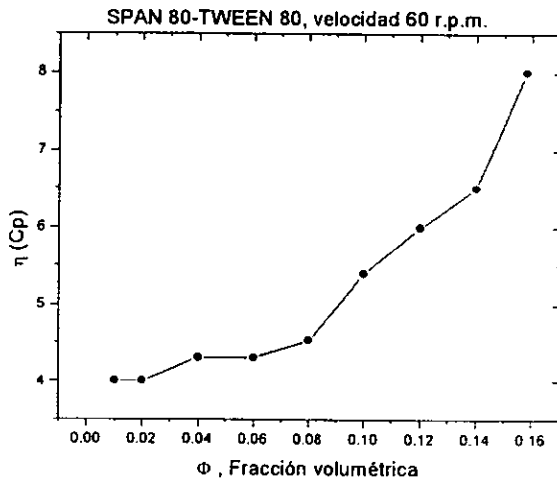


Gráfico 4.14. Viscosidad vs fracción de la fase dispersa.

El cambio de viscosidad entre los puntos extremos es bastante significativo, por lo que no fue posible realizar todas las mediciones con el mismo huso y velocidad. Se encontró que los mejores resultados se obtienen cuando se fija una velocidad (60 r.p.m.) y el huso se adapta a cada punto del sistema. Los datos producidos se emplean en la obtención de parámetros físicos importantes, tales como, ϕ_p , viscosidad de la fase continua o externa (η_o) y viscosidad intrínseca $[\eta]$ -- la viscosidad intrínseca puede entenderse como una medida de la forma y tamaño de la molécula de polímero, una fuerza de unión entre las moléculas --. El ajuste se inició con la ecuación (4.1) de Dougherty - Krieger (D-K),⁽²⁰⁾ y se fue modificando hasta obtener el mejor ajuste para una ecuación similar de forma logística (4.2) que se encontró en la herramienta de ajuste.

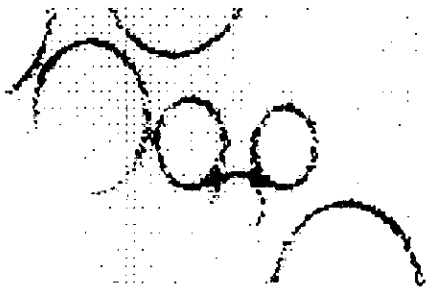
$$\eta = \eta_o \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p} \right)^{-[\eta]\phi} \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{\eta_h - \eta_l}{\left\{ 1 + \left(\frac{\phi}{\phi_p} \right)^{[\eta]\phi} \right\}} + \eta_l \quad (4.2)$$

4.2.5 Abatimiento de tensoactivo

En las emulsiones estabilizadas por tensoactivos no iónicos, la concentración del tensoactivo en la formulación total es un parámetro de vital importancia, debido a que la emulsión se estabiliza por la adsorción de la molécula en la interfase de los líquidos. Con la finalidad de observar el efecto de la variación de la cuantía de tensoactivo sobre la estabilidad de la emulsión; se selecciona un par de tensoactivos (brij 72 - brij 78) y se preparan emulsiones con distinto porcentaje total de tensoactivo, tal que la mezcla, conserve el valor del HLBR del aceite mineral. Se prepararon seis emulsiones con 6,5,4,3,2y 1 por ciento en peso de tensoactivo, por la técnica de compatibilidad de agentes por inversión de fase, las emulsiones

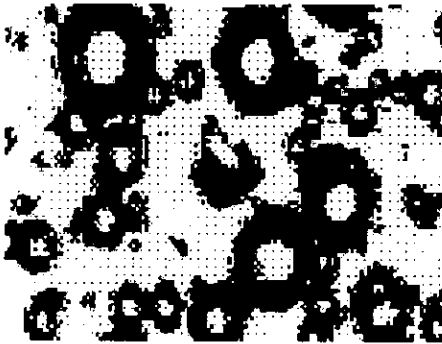
elaboradas se examinaron macroscópicamente por observación visual y microscópicamente a través de un microscopio óptico de luz invertida (CARL ZEISS ICM 405), el cual está conectado a una computadora que incluye un software BIOMED para análisis de datos e imágenes de partículas, sin embargo, está destinado principalmente para funciones bioquímicas, por lo que los resultados analíticos en cuanto a tamaño y distribución de partículas no fueron confiables, en consecuencia, el análisis se realizará por la comparación de las imágenes gravadas por el mismo software fig. (4.3). Las emulsiones con 1,2,3,4 por 100 de tensoactivo presentan el fenómeno óptico de birefringencia, los lóbulos dispersos son apreciables a simple vista; al observarlos en el microscopio presentan una triple emulsión w/o/w, esto es, una emulsión agua en aceite dispersada en agua (ag/ac/ag), donde la cantidad de material disperso dentro de los lóbulos, aumenta con el porcentaje de tensoactivo hasta llegar a 4%. Las emulsiones con 5 y 6 por cien son las de menor tamaño de partícula y no es apreciable la formación de triple encapsulación.



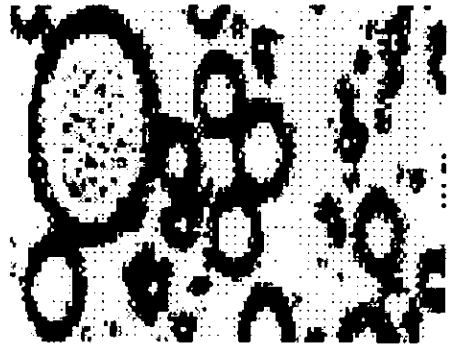
1%



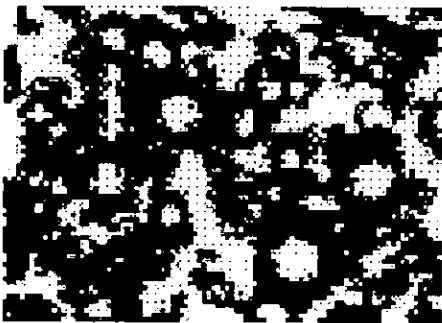
2%



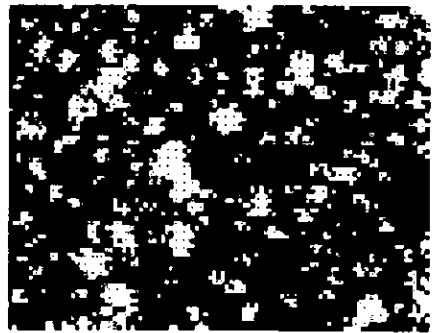
3%



4%



5%



6%

Figura 4.3 Tamaño de partícula a diferentes concentraciones de tensoactivo, Brij 72 - Brij 78

Se determina también el cambio de viscosidad con el ahorro de tensoactivo, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 4.5. Determinación de la viscosidad. Huso 2, velocidad 60 r.p.m.

Emulsión	Viscosidad η (Cp)	Emulsión	Viscosidad η (Cp)
1 %	120	4%	204.25
2 %	119.66	5%	338.75
3 %	158.5	6%	278.5

4.3 Teoría de momentos

Una vez que se indagó sobre el comportamiento de la emulsión respecto a algunos de los parámetros macroscópicos más significativos y que se ha adquirido cierta experiencia en la manufactura de las emulsiones, se adentrará en el tema central del trabajo.

Se parte de la hipótesis planteada por la teoría de momentos, la cual indica que la mejor proporción de dos tensoactivos destinados a emulsificar un aceite, es del 50 % en peso, y que la separación o diferencia entre los HLB individuales de los tensoactivos, debe ser igual al valor del HLBR. La teoría es aplicada a la emulsión base que se ha venido trabajando, esto es, se desea emulsificar un aceite mineral con un HLBR de diez, tal que, produzca una emulsión aceite en agua con un contenido de aceite del 15.8 %, estabilizada con una mezcla de dos tensoactivos no iónicos 5.4 %, de acuerdo con la teoría, uno con un HLB de cinco y el otro con HLB de quince, agregados en una proporción 1:1.

Se fabrica una serie de emulsiones base, donde los pares de tensoactivos fueron seleccionados a manera de abarcar todas las desviaciones posibles a la hipótesis planteada y otras que se aproximaran lo más posible, a ella. Se probaron básicamente cuatro grupos: la familia de los brijs, ésteres de sorbitan (Span - Tween), la familia de los nonil fenol etoxilados y un último grupo de tensoactivos

solos como referencia. La clasificación de los pares se llevó a cabo por la aplicación de la ecuación para el cálculo del HLBM o HLBR del sistema ec. (3.20). con el siguiente procedimiento:

4.3.1 Selección de tensoactivos

del modelo de momentos se tiene:

$$\begin{aligned} \text{HLMR} &= \text{HLBM} = \text{HLB}_1 W_1 + \text{HLB}_2 W_2 \\ 10 &= 10 = 5*(0.5) + 15*(0.5) \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde

$$R = \text{HLB}_2 - \text{HLB}_1 = \text{intervalo} = 10 = R_M \quad (4.4)$$

R_M , es el intervalo ideal, $R = \text{HLBR}$.

$$\frac{\text{HLBM}}{R} = 1$$

$$W_1 = W_2 = 0.5$$

De la lista de tensoactivos comerciales tabla (4.1) se seleccionan dos tensoactivos de la misma familia química, tal que, $\text{HLB}_1 < \text{HLBR} < \text{HLB}_2$ y la fracción en peso de cada tensoactivo componente de la mezcla total (constante) de 5.4 por ciento en peso, se calcula mediante la ecuación (3.21).

Ejemplo de selección (4.1).

Par	Brij 72	Brij 721
HLB	4.9	15.5

Sustituyendo en (3.20):

$$10 = 4.9(W_1) + 15.5(1 - W_1)$$

$$W_1 = \frac{10 - 15.5}{4.9 - 15.5} = 0.518$$

$$W_2 = 1 - W_1 = 0.482$$

Por lo tanto:

$$R = 15.5 - 4.9 = 10.6$$

$$W_1 = 0.52 \quad y \quad W_2 = 0.48$$

El porcentaje de error respecto a R_M se calcula:

$$\left(\frac{R_M - R}{R_M} \right) 100 = \varepsilon\% \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{10 - 10.6}{10} \right) 100 = 6\% \dots\dots\dots (\text{CERCA})$$

Ejemplo de selección (4.2).

Par	Brij 92	Brij 98
HLB	4.9	15.3

$$10 = 4.9(W_1) + 15.3(1 - W_1)$$

$$W_1 = \frac{10 - 15.3}{4.9 - 15.3} = 0.509$$

$$W_2 = 1 - 0.509 = 0.491$$

$$R = 15.3 - 4.9 = 10.4$$

$$\varepsilon = \left(\frac{10 - 10.4}{10} \right) 100 = 4\% \dots\dots\dots (\text{DENTRO})$$

Ejemplo de selección (4.3).

Par	NF-200	NF-1200
HLB	5.7	14

$$10 = 5.7(W_1) + 14(1 - W_1)$$

$$W_1 = \frac{10 - 14}{5.7 - 14} = 0.48$$

$$W_2 = 1 - 0.48 = 0.52$$

$$R = 14 - 5.7 = 8.3$$

$$\varepsilon = \left(\frac{10 - 8.3}{10} \right) 100 = 17\% \dots \dots \dots (\text{FUERA})$$

Ejemplo de selección (4.4).

Par	Span 20	Tween 21
HLB	8.6	13.3

$$10 = 8.6(W_1) + 13.3(1 - W_1)$$

$$W_1 = \frac{10 - 13.3}{8.6 - 13.3} = 0.7$$

$$W_2 = 1 - 0.7 = 0.3$$

$$R = 13.3 - 8.6 = 4.7$$

$$\varepsilon = \left(\frac{10 - 4.7}{10} \right) 100 = 53\% \dots \dots \dots (\text{EXTREMO})$$

En la tabla (4.7) se exhiben los pares de tensoactivos tratados, así como su categoría en el contexto de teoría de momentos. Se denominaron cuatro categorías: dentro, fuera, y extremo tabla (4.6):

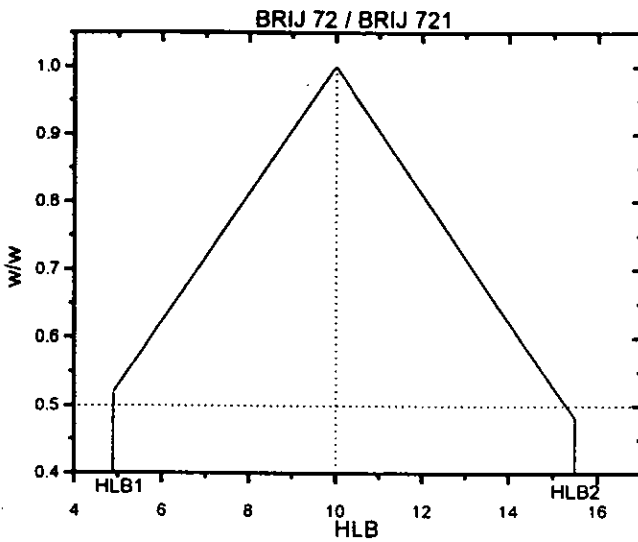
Tabla 4.6 denominación aceptada durante la experimentación con el objeto de facilitar el análisis.

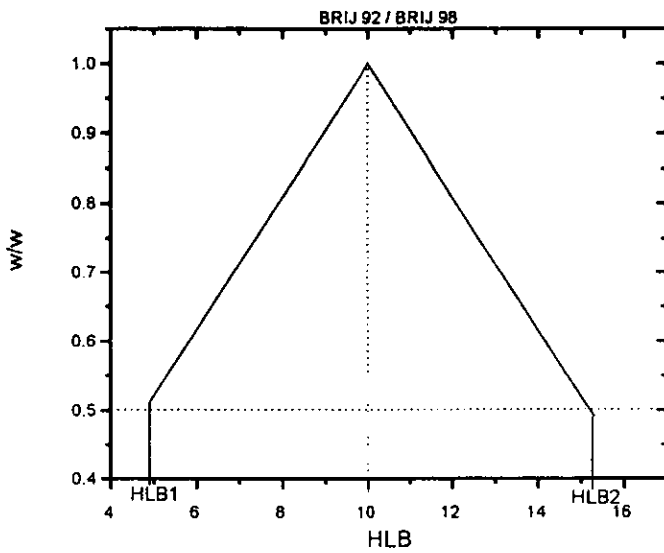
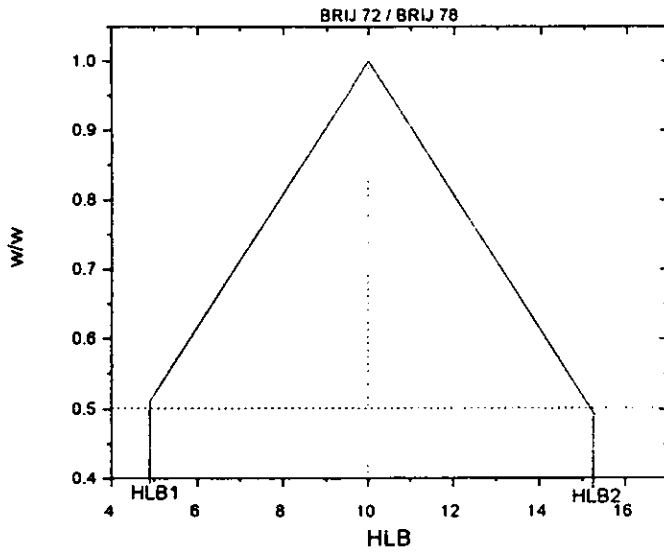
<i>Categoría</i>	<i>Intervalo de error</i>
dentro	$\varepsilon \% (0, 5]$
cerca	$\varepsilon \% (5, 10]$
fuera	$\varepsilon \% (10, 30]$
extremo	$\varepsilon \% > 30$

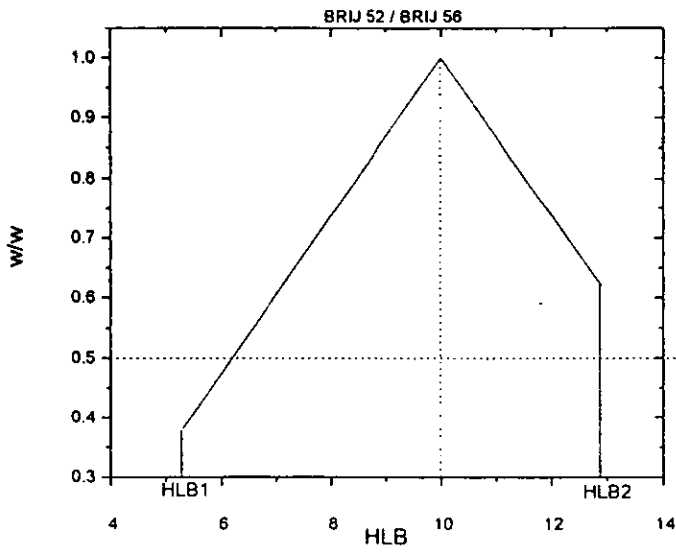
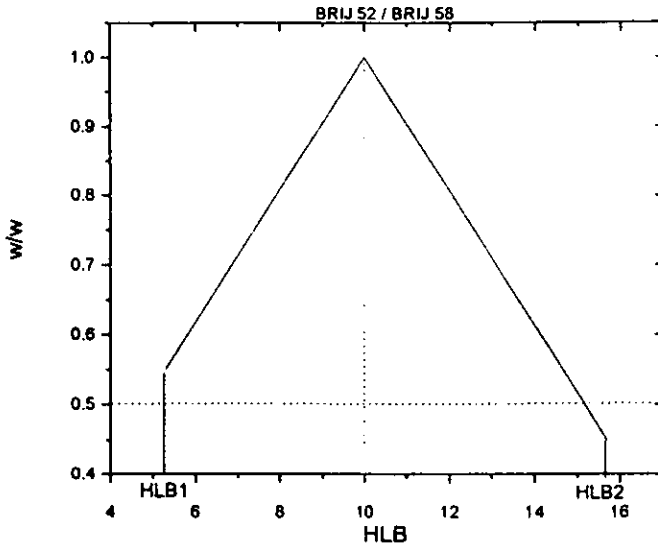
Tabla (4.7) Pares de tensoactivos seleccionados para trabajar.

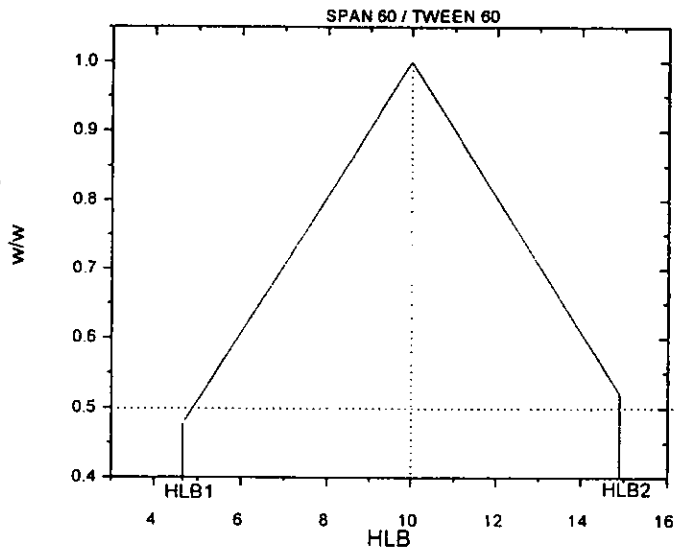
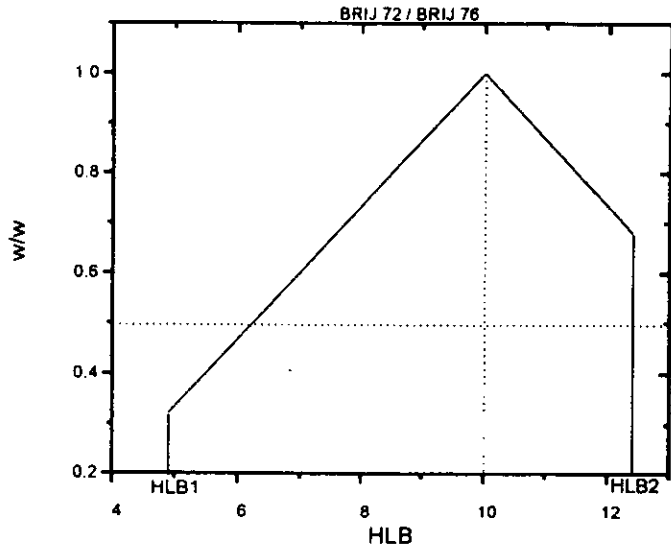
Brij 72	4.9	Brij 721	15.5	0.519	0.481	10.6	-3.76	-6	Cerca
Brij 72	4.9	Brij 78	15.3	0.51	0.49	10.4	-1.92	-4	Dentro
Brij 92	4.9	Bij 98	15.3	0.51	0.49	10.4	1.92	-4	Dentro
Brij 52	5.3	Brij 58	15.7	0.548	0.452	10.4	9.6	-4	Cerca
Brij 52	5.3	Brij 56	12.9	0.382	0.619	7.6	-23.7	24	Fuera
Brij 72	4.9	Brij 76	12.4	0.32	0.68	7.5	-36.02	25	Fuera
Span 60	4.7	Tween 60	14.9	0.48	0.52	10.2	-3.94	-2	Dentro
Span 80	4.3	Tween 80	15	0.467	0.533	10.7	-6.56	-7	Cerca
Span 40	6.7	Tween 40	15.6	0.629	0.371	8.9	25.84	11	Fuera
Span 20	8.6	Tween 21	13.3	0.702	0.298	4.7	40.42	53	Extremo
NF-1	3.3	NF-100	19	0.573	0.427	15.7	14.6	-57	Extremo
NF-2	5.7	NF-40	18	0.648	0.352	12.25	29.6	-22.5	Fuera
NF-2	5.7	NF-12	14	0.481	0.519	8.3	-3.8	17	Fuera
NF-4	8.9	NF-12	14	0.784	0.216	5.1	56.8	49	Extremo
NF-2	5.7	NF-20	16	0.582	0.418	10.3	16.4	-3	Dentro
NF-3	7.5	NF-9	13	0.545	0.455	5.5	9	45	Extremo
NF-4	8.9	NF-7	11.6	0.592	0.408	2.7	18.4	73	Extremo
NF-3	7.5	NF-20	16	0.705	0.295	8.5	41	15	Fuera

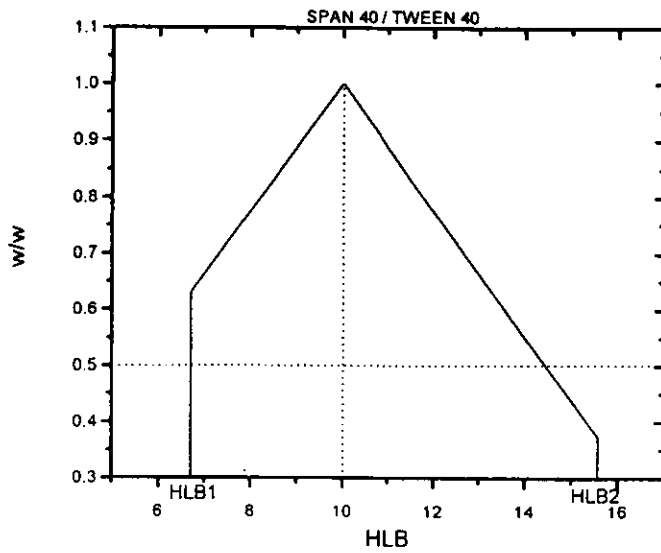
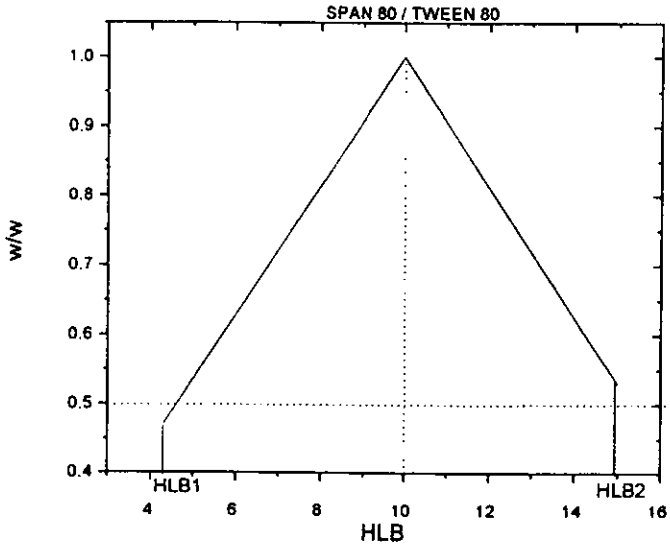
Regresando a la analogía mecánica (fuerzas sobre una viga) como herramienta en la teoría de momentos, se muestra gráficamente fig. (4.4-4.21) la correspondencia de cada sistema. Donde el eje de las ordenadas representa la posición en la escala de HLB y las abscisas, la fuerza ejercida o porcentaje en peso. Las líneas punteadas representan, verticalmente, la mezcla total de tensoactivo ubicada en el valor del HLBM o HLBR igual a R_M y horizontalmente, el valor de 0.5 deseado para cada tensoactivo en el modelo de momentos.

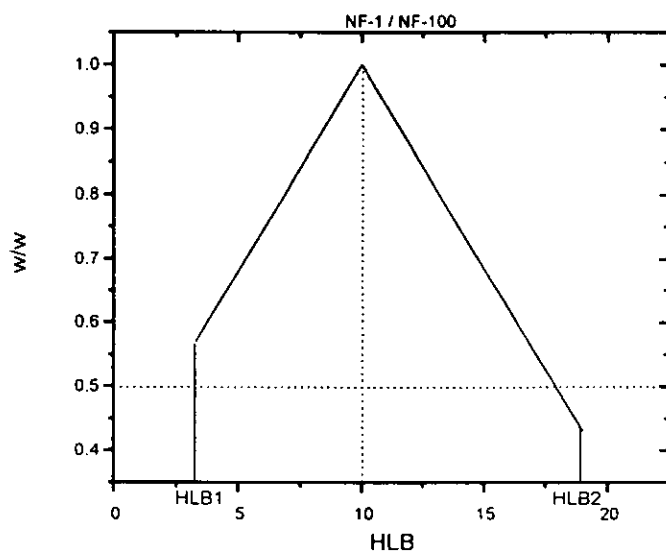
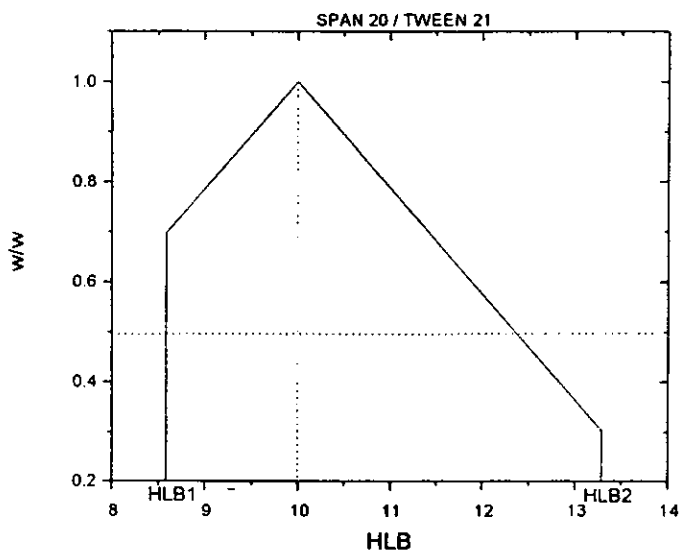


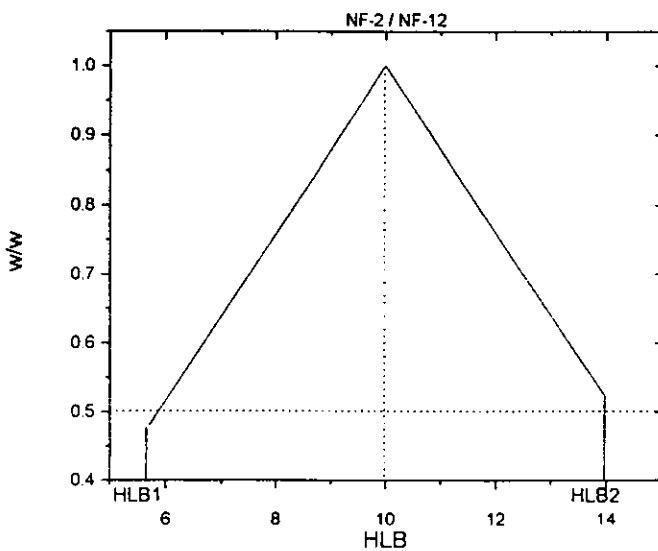
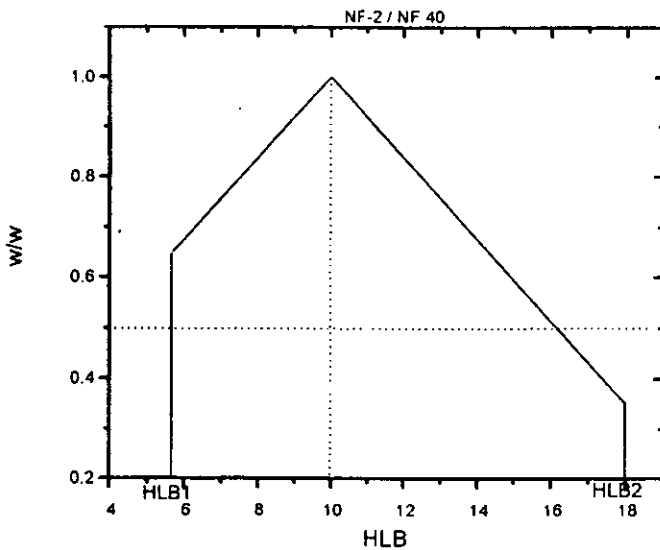




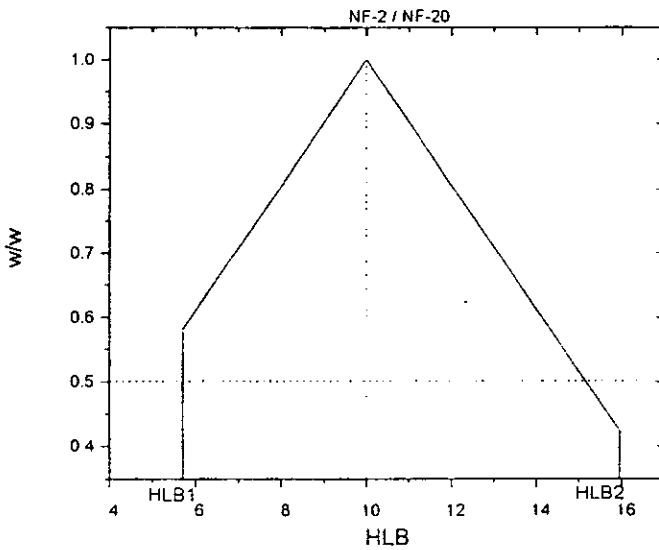
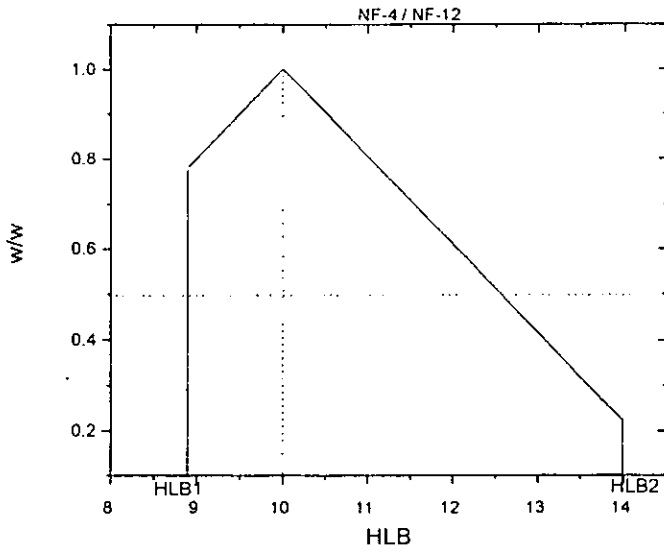


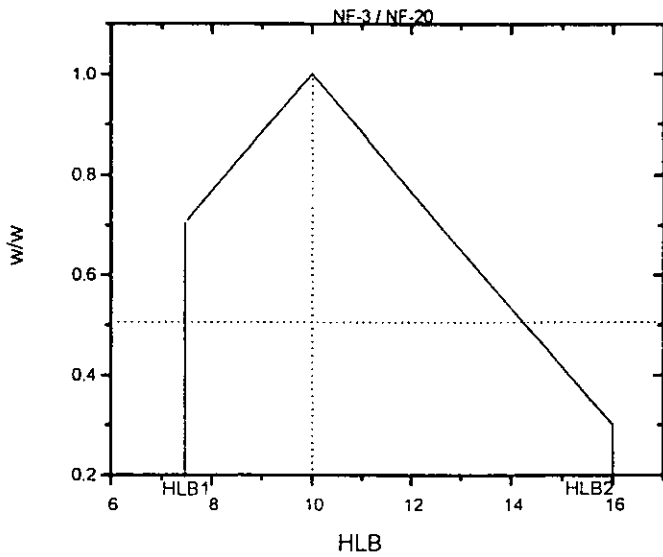
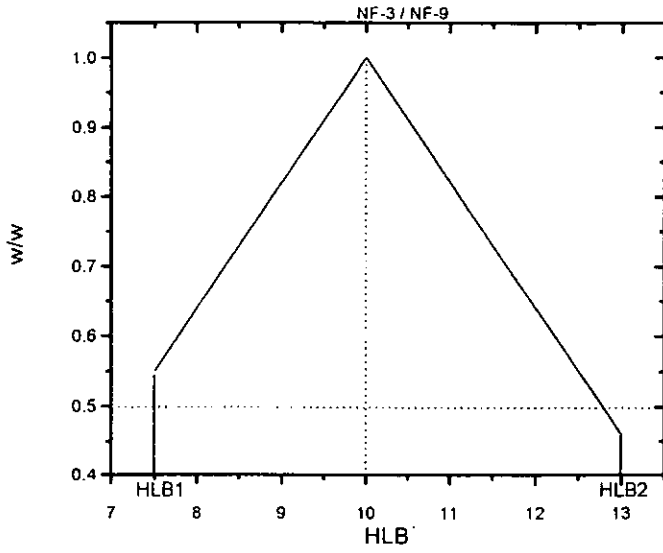






ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA





fluidas (sólidos 70°C y líquidos 50°C), posteriormente la fase oleosa es colocada en el interior del tanque de agitación y la fase acuosa se agrega mediante la bureta a un flujo constante de 20 ml/min. La velocidad de dispersión es uno de los factores determinantes en la estabilidad final de la emulsión; por desgracia, no es posible fijar un patrón de dispersión para todas las emulsiones, ya que depende específicamente del comportamiento reológico de cada emulsión, el cual varía ampliamente de un par a otro, sin embargo, esto puede controlarse manteniendo la emulsión con un mezclado homogéneo en todo momento y cuidando la no incorporación de aire en la misma; el punto de inversión de fase demanda un estricto control en las condiciones de proceso, debido al incremento progresivo de la viscosidad con la adición de agua hasta su punto crítico donde en cuestión de segundos, se invierte cambiando la viscosidad de un punto máximo, similar a un gel, a una viscosidad tan fluida como el agua, en consecuencia, la velocidad de dispersión debe pasar también de su valor máximo justo antes de la inversión, a un mínimo en el siguiente instante para evitar un derrame o la formación de espuma en el sistema. Una vez terminada la adición, se conecta el agua de enfriamiento y la emulsión es mantenida en dispersión, cuidándola de cerca, para garantizar un mezclado total, hasta llegar a la temperatura ambiente, donde ya es posible fijar una velocidad de dispersión a la que se estabiliza la emulsión por un periodo de 15 a 20 minutos.

4.3.3 Pruebas de estabilidad

Las emulsiones son sometidas a una serie de pruebas de estabilidad con la intención de hallar las más estables en un panorama universal. La emulsión original es separada en tres recipientes, un matraz de 250ml para las pruebas generales, un tubo de ensaye con tapón destinado a la prueba de abatimiento de temperatura y una probeta graduada de 50ml, donde se observa la segregación con el aumento de temperatura.

Velocidad de formación de nata:

La formación de nata o cremado en una emulsión, no significa necesariamente el rompimiento de la misma, sin embargo, es un indicio de inestabilidad mostrado por la formación de dos emulsiones; una de ellas rica en aceite, ubicada en la superficie de la muestra y la otra más pobre que la emulsión original. Es un parámetro que se determina por la observación macroscópica, cuando la división no es clara a simple vista, el matraz se inclina para observar la marca de separación entre emulsiones. La prueba se realiza a temperatura ambiente y es el resultado del envejecimiento de la emulsión.

Apariencia respecto al tiempo:

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable, tan rápido como una emulsión es preparada, se inicia el proceso de separación de la misma. La prueba de apariencia es un seguimiento visual de las características generales de la emulsión conforme avanza el tiempo; se toman en cuenta factores como: formación de flóculos, cambio en las propiedades ópticas, homogeneidad de la emulsión, cambio de viscosidad aparente, las distintas formas de segregación y rapidez. Las observaciones se llevan a cabo cada 8, 15 y 30 días; las emulsiones que permanecen estables se sigue la observación incluso hasta 365 días o más.

Temperatura:

La observación directa de las emulsiones respecto al tiempo, como índice de la vida de anaquel de un producto, es en muchas ocasiones poco práctico por el tiempo que esto representa, alternativamente las emulsiones se someten a pruebas de estabilidad acelerada, en un incremento o abatimiento de la temperatura. El aumento de temperatura se aplica a las muestras en la bureta, las cuales se introducen en una mufla Fisher Vacuum Oven (intervalo de temperatura de 0 a 100°C) a una temperatura inicial de 50°C durante una semana, las emulsiones estables se someten

a un incremento mayor durante 7 días (60°C) y finalmente a 70°C se dejan en observación hasta determinar el rompimiento de la emulsión. El abatimiento de temperatura se lleva a cabo por ciclos de enfriamiento, esto es, un grupo de muestras perfectamente empacadas en un tubo de ensaye, se introducen en un refrigerador (cooleman de cocina) a una temperatura de 10°C durante 7 días, al cabo de este tiempo se observan los resultados y se dejan alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente, completando así un ciclo de enfriamiento. Las emulsiones fueron expuestas a tres ciclos, posteriormente las emulsiones aun estables pasaron por un ciclo más a una temperatura de 0°C. Los resultados se expresan en términos únicamente de la rapidez de segregación de fases.

Tamaño de partícula:

Los métodos ópticos macroscópicos son un tanto subjetivos, dado que los resultados dependen de la apreciación del experimentador. La evaluación del tamaño de partícula es una de las herramientas de mayor utilidad, particularmente en emulsiones estabilizadas por tensoactivos no iónicos, donde el principal factor es el impedimento estérico ofrecido por la adsorción en la interfase de las moléculas de tensoactivo. La determinación del tamaño de partícula se realizó analíticamente con la observación de imágenes obtenidas del microscopio óptico de luz invertida (CARL ZEISS ICM 405), conectado a una computadora cargada con el software BIOMED, que incluye una cámara de vídeo SANYO modelo VDC 3825, la cual es colocada en el lente del microscopio para proyectar la imagen hacia un monitor de T.V. JAVELIN de donde es rastreada y grabada para su posterior análisis. La muestra de la emulsión a evaluar es colocada sobre un portaobjetos, el cual se ubica sobre la base giratoria del microscopio, se abre el diafragma, se selecciona el objetivo adecuado al tamaño de partícula y se ajusta mediante los tornillos laterales de movimientos finos. El microscopio también cuenta con un regulador de luz y un lente que la polariza en caso de birrefringencia en la emulsión (cristales líquidos).

Las imágenes figura (4.22-4.24) fueron tomadas con el lente (objetivo) plan 6.3/0.16(160-) de marca naranja perteneciente al microscopio descrito.

4.3.4 RESULTADOS

Los resultados experimentales se dividen en dos grupos, uno de ellos abarca los tensoactivos derivados de moléculas orgánicas naturales y el otro los tensoactivos sintéticos. Las pruebas de estabilidad realizadas a cada grupo fueron distintas, debido a la inestabilidad evidente de los nonil fenoles, a estos se les aplicó únicamente la prueba de estabilidad respecto al tiempo, por observación visual macroscópica, mientras el grupo restante fue sometido a todas las pruebas mencionadas.

La estabilidad de las emulsiones en relación con las pruebas, se califica: con el número 1 la emulsión menos estable y con n (n = número de emulsiones confrontadas) la emulsión más estable, de acuerdo con el siguiente criterio.

- Menor tamaño de partícula indica mayor estabilidad.
- Menor velocidad de formación de nata.
- Apariencia más uniforme con el paso del tiempo y esquema de separación menos drástico.
- Mayor resistencia a temperaturas superiores a la ambiente.
- Mayor resistencia a los ciclos de enfriamiento.
- Presente una viscosidad mayor.

Consecuentemente, la emulsión menos inestable será aquella con mayor puntuación total y la más inestable la de menor puntos, de tal manera que la estabilidad es directamente proporcional a la puntuación.

Series: Span, Tween, Brij

Tabla. 4.8 Valores de viscosidad aparente. Temperatura 22°C, tiempo de est. 1min.

Par de tensoactivos	huso	velocidad	viscosidad (Cp)
Brij72 / brij 721	3	60	930
Brij 72 / Brij 78	2	60	2525
Brij 92 / Brij 98	1	60	5.5
Brij 52 / Brij 58	1	60	29.5
Brij 52 / Brij 56	1	60	15
Brij 72 / Brij 76	1	60	49.5
Span 60 / Tween 60	1	60	20.3
Span 80 / Tween 80	1	60	6
Span 40 / Tween 40	1	60	20.2
Span 20 / Tween 21	4	60	8200
Tween 81	3	60	678
Tween 65	1	60	7.4
Brij 30	1	60	6

Tabla 4.9 Resultados de las pruebas de estabilidad para la serie, Brij.

Par de tensoactivos	tamaño de partícula	velocidad de form. de nata	apariciencia (rompimiento)	aumento de temp.	abatimiento de temp.	η (Cp)	PUNTOS TOTAL
Brij72 / brij 721	5	5	5	1	0*	5	21
Brij 72 / Brij 78	6	6	6	3	0	6	27
Brij 92 / Brij 98	4	1	2	6	-1	1	13
Brij 52 / Brij 58	3	3	4	5	0	3	18
Brij 52 / Brij 56	2	4	3	2	0	2	13
Brij 72 / Brij 76	1	2	1	4	0	4	12

* En la prueba de abatimiento de temperatura, algunas de las emulsiones se estabilizaron aún más que a temperatura ambiente, por lo que, el cero fue asignado a aquellas emulsiones que permanecieron estables después de los ciclos de enfriamiento. A la única emulsión que presentó inestabilidad se le restó un punto.

Tabla 4.10 Resultados de las pruebas de estabilidad para la serie, Span - Tween.

Par de tensoactivos	tamaño de partícula	velocidad de form. de nata	apariciencia (rompimiento)	aumento de temp.	abatimiento de temp.	η (Cp)	PUNTOS TOTAL
Span 60 / Tween 60	2	3	3	3	3	3	17
Span 80 / Tween 80	4	4	4	4	4	1	21
Span 40 / Tween 40	3	2	2	2	2	2	13
Span 20 / Tween 21	1	1	1	1	1	4	9

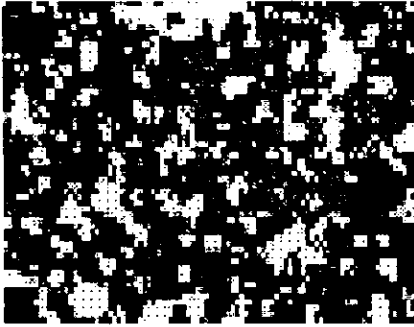
Tabla 4.11 Resultados de las pruebas de estabilidad para tensoactivos solos.

Par de tensoactivos	tamaño de partícula	velocidad de form. de nata	apariciencia (rompimiento)	aumento de temp.	abatimiento de temp.	η (Cp)	PUNTOS TOTAL
Tween 81	3	3	3	3	0*	3	15
Tween 65	2	1	2	2	0	2	9
Brij 30	1	2	1	1	-1	1	5

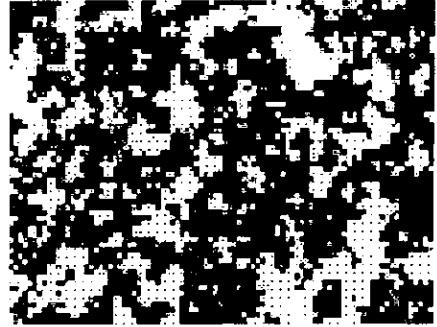
Tabla 4.12. Resultados conjuntos de las pruebas de estabilidad para el grupo de tensoactivos de origen natural.

Par de tensoactivos	tamaño de partícula	apariciencia (rompimiento)	aumento de temp.	abatimiento de temp.	η (Cp)	PUNTOS TOTAL
Brij72 / brij 721	12	12	3	7	10	44
Brij 72 / Brij 78	13	13	11	7	12	56
Brij 92 / Brij 98	11	9	13	4	1	38
Brij 52 / Brij 58	10	11	12	7 ^Δ	8	48
Brij 52 / Brij 56	8	10	10	7 ^Δ	5	40
Brij 72 / Brij 76	6	7	9	7 ^Δ	9	38
Span 60 / Tween 60	5	5	7	3	7	27
Span 80 / Tween 80	7	8	8	5	3	31
Span 40 / Tween 40	4	4	6	2	6	22
Span 20 / Tween 21	1	1	1	1	13	17
Tween 81	9	6	5	7 ^Δ	11	38
Tween 65	3	3	4	7 ^Δ	4	21
Brij 30	2	2	2	6	2	14

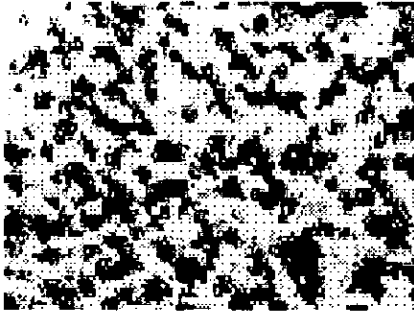
^Δ El valor 7 corresponde a las emulsiones que permanecieron estables, después de los ciclos de enfriamiento



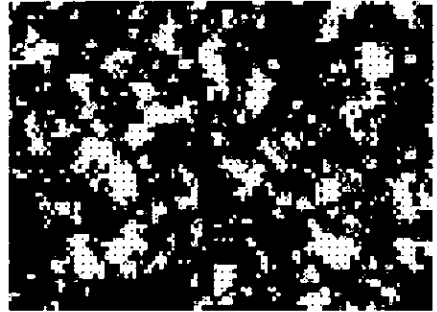
Brij 72 / Brij 721



Brij 72 / Brij 78



Brij 92 / Brij 98



Brij 52 / Brij 58



Brij 52 / Brij 56

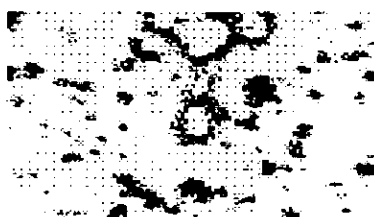


Brij 72 / Brij 76

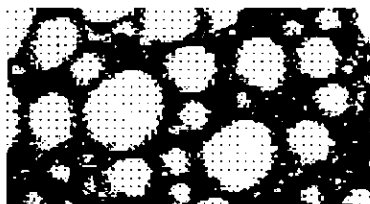
Figura 4.22 Imágenes de tamaño de partícula para la familia de los Brijs.



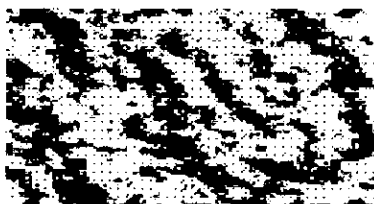
Span 60 / Tween 60



Span 80 / Tween 80



Span 40 / Tween 40



Span 20 / Tween 21

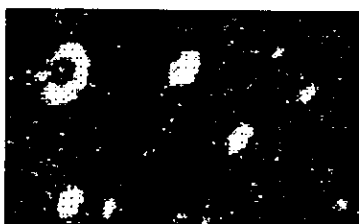
Figura 4.23 Imágenes de tamaño de partícula para los pares Span - Tween



Tween 65



Brij 81



Brij 30

Figura 4.24 Imágenes de tamaño de partícula para tensoactivos solos.

Tensoactivos sintéticos:

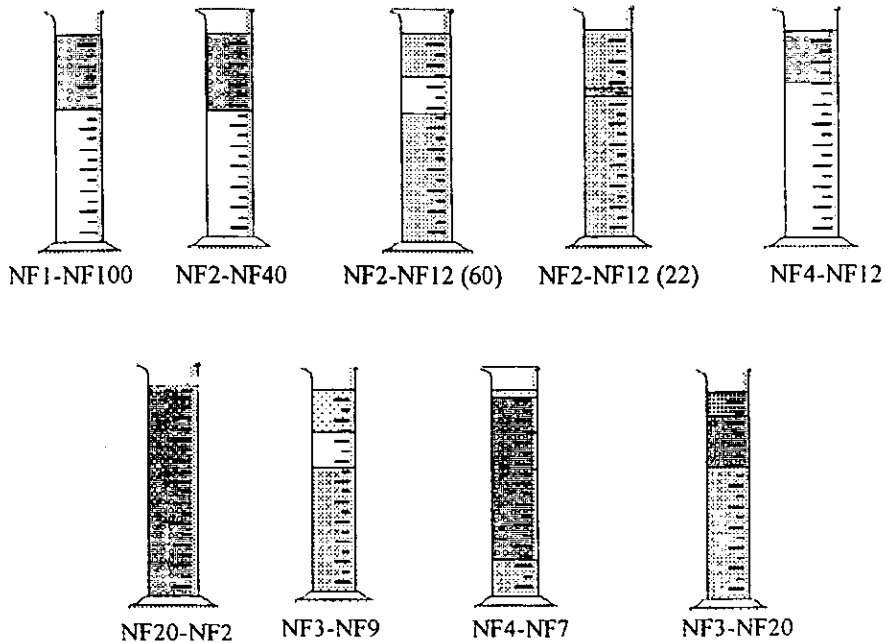
Tabla 4.13 Resultados de estabilidad para la serie de los NFX.

Par de tensoactivos	temperatura (°C)	estabilidad
NF-1 / NF-100	60	3
NF-2 / NF-40	60	1
NF-2 / NF-12	60	2
NF-2 / NF-12	22	7
NF-4 / NF-12	22	4
NF-2 / NF-20	22	9
NF-3 / NF-9	22	6
NF-4 / NF-7	22	8
NF-3 / NF-20	60	5

Tabla 4.14 observaciones durante la manufactura de las emulsiones.

tensoactivos	OBSERVACIONES
NF-1 / NF-100	La solubilidad entre fases fue extrema, es decir NF1 es totalmente soluble en aceite e insoluble completamente en agua y el NF100 viceversa. Al iniciar la emulsificación fue difícil la unión de las fases, parecían dos líquidos igualmente insolubles que antes de incorporar tensoactivo. La emulsión rompió al cesar la agitación.
NF-2 / NF-40	NF2 soluble en aceite, insoluble en agua; NF40 soluble en agua, dispersable en aceite, se observó dificultad en la dispersión inicial.
NF-2 / NF-12 (60°C)	Ambas fases son traslúcidas en el momento de la agregación, no fue claro el momento de la inversión de fase y segregó en cuanto la temperatura disminuyó.
NF-2 / NF-12 (25°C)	Es más estable que cuando se fabrica a 60 grados, sin embargo, solo permaneció durante 24hr.
NF-4 / NF-12	Los dos tensoactivos son perfectamente solubles en sus respectivas afinidades; la emulsión no fue instantánea, presentó problemas en la dispersión inicial.
NF-2 / NF-20	Las fases son traslúcidas, la viscosidad llega a ser muy alta en la producción y no se aprecia cambio en el momento de la inversión, sin embargo, después de un día la emulsión es fluida.

NF-3 / NF-9	En esta emulsión el punto de inversión es claramente detectable, ya que fue necesario variar la velocidad de 4000 a 1000 r.p.m. en cuestión de segundos.
NF-4 / NF-7	Presentó facilidad de dispersión al inicio del proceso y con la agitación, la viscosidad aumenta significativamente.
NF-3 / NF-20	Es la emulsión que presentó mayor viscosidad en la emulsificación y nunca se observa el cambio, comúnmente indicador, de la inversión de fase.



- microemulsión
- emulsión
- agua o tensoactivo
- aceite

Tabla 4.25 Esquemas de segregación, Nonilfenol etoxilados.

CAPITULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Técnica de emulsificación

No obstante el método de compatibilidad de agentes por inversión de fases (técnica 4) requiere de controles estrictos y de mayor cuidado, resulta ser el más apropiado para el sistema en particular, ya que proporciona emulsiones estables y homogéneas, como consecuencia del proceso de inversión de fase, en el cual se forma una red filamentosa y la fase, inicialmente dispersa termina como fase continua y viceversa, dejando un patrón de gotas semejantes. Además, la emulsificación se inicia con dos fases traslúcidas, indicando la completa solubilidad de cada tensoactivo en la fase correspondiente. La dispersión de los líquidos es el principal inconveniente de la técnica, puesto que se maneja un amplio intervalo de viscosidades durante la emulsificación, demandando así, un riguroso control en la velocidad de dispersión. Finalmente la aplicación de esta técnica da emulsiones con las condiciones de mayor estabilidad en la manufactura, HLBR y composición, aislando el efecto producido por la teoría de momentos.

5.2 Caracterización del fluido

El análisis del fluido resulta de gran importancia para el conocimiento de algunos parámetros, que en el desarrollo experimental pueden provocar alteraciones en el proceso; estos parámetros informan sobre la mejor opción en el manejo de las emulsiones a lo largo de la dispersión.

5.2.1 Reología y HLBM

De las gráficas (4.1) a (4.5) se observa que el fluido presenta una conducta poco lineal característica de los fluidos no newtonianos. La viscosidad (η) disminuye al aumentar el gradiente de velocidad, designando propiedades pseudoplásticas a la emulsión.

La variación del HLBM, tiene gran influencia sobre las características reológicas de la emulsión; la viscosidad disminuye drásticamente conforme aumenta el HLBM, esto es, si el balance hidrofílico - lipofílico de la mezcla de tensoactivos favorece a la parte hidrofílica, la emulsión adquiere una viscosidad semejante a la del medio continuo (agua) y cuando el balance indica mayor afinidad al aceite la viscosidad aumenta como consecuencia de la aglomeración de las gotas de aceite con el tensoactivo, adquiriendo analogía con la fase discontinua (aceite). En los siguientes gráficos se aplicó un ajuste a los datos, con el objeto de encontrar la magnitud del cambio y tendencia de la viscosidad de la emulsión gráficos (5.1-5.4).

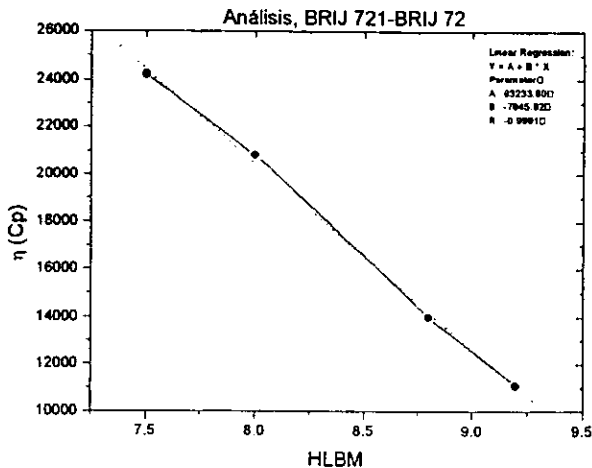


Gráfico 5.1. Regresión lineal para el sistema Brij 72 - Brij 721, con una pendiente de -7845.80.

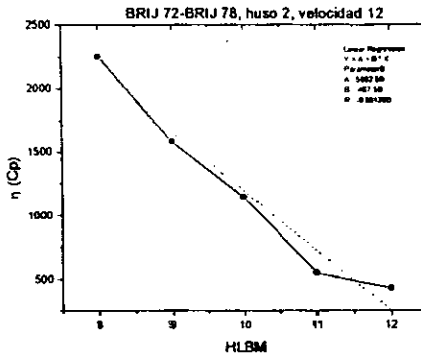


Gráfico 5.2 Regresión lineal para el sistema Brij 72 - Brij 78, con una pendiente de -467.5.

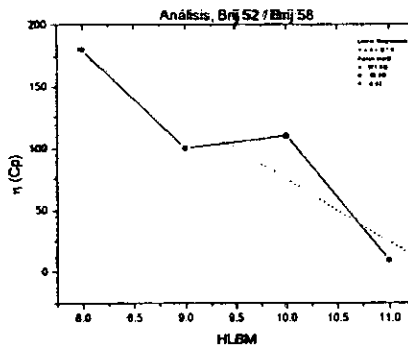


Gráfico 5.3 Regresión lineal para el sistema Brij 52 - Brij 58, con una pendiente de -50.3.

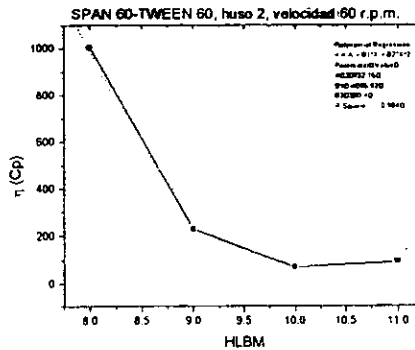


Gráfico 5.4 Regresión polinomial para el sistema Span 60 - tween 60, con una pendiente de -4096.92.

La mayoría de los ajustes resultaron ser líneas rectas ($Y = A + B.X$) con pendientes grandes y negativas. El anterior análisis permite observar la importancia de un balance hidrofílico lipofílico adecuado en la manufactura, así como la manipulación de la viscosidad de la emulsión sin modificar composición o agregar terceros componentes. Como ejemplo, resalta el par Brij 721 - Brij 72 que modifica la viscosidad de 24,200 cp con un HLB de 7.5 a 11,100 cp para un HLB de 9.2, representando un descenso en viscosidad de 13,100 cp.

5.2.2 Ajuste de ecuaciones para la obtención de ϕ_p y otros parámetros

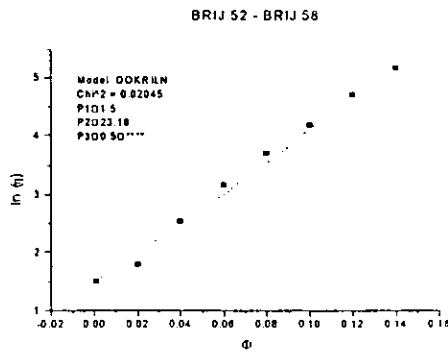
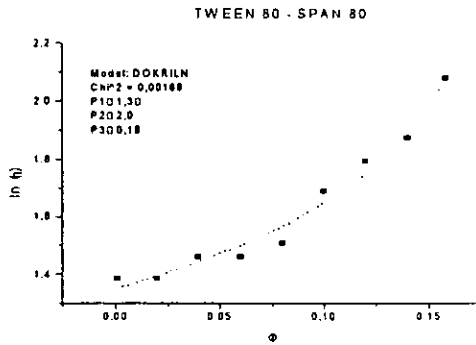
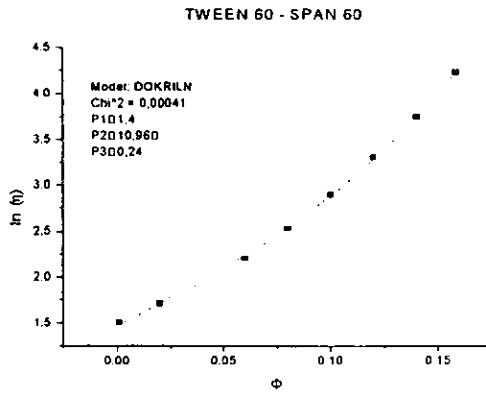
Entre las ecuaciones existentes la ecuación de Dougherty-Kruger ec. (5.1) resultó especialmente atractiva, ya que contiene parámetros físicos importantes, tales como, la fracción máxima de empaquetamiento (ϕ_p), viscosidad de la fase continua o externa (η_o) y viscosidad intrínseca $[\eta]$. La ecuación es de la forma:

$$\eta = \eta_o \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p} \right)^{-[\eta]\phi_p} \quad (5.1)$$

linearizando:

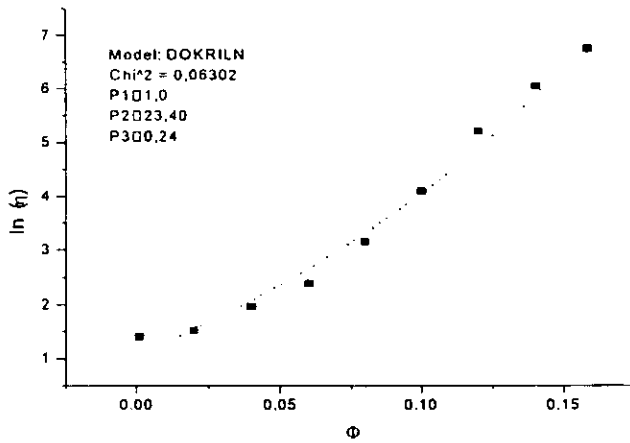
$$\ln(\eta) = \ln(\eta_o) - [\eta] \cdot \phi_p \cdot \ln\left(1 - \frac{\phi}{\phi_p} \right) \quad (5.2)$$

En el ajuste de parámetros, se utilizó una hoja de cálculo (Origin 3.0 para Windows) con un algoritmo de rectificación no - lineal, basado en el método de mínimos cuadrados. Las gráficas correspondientes a cada sistema - que consisten casi siempre en las representaciones del logaritmo natural de la viscosidad V/s la concentración de la fase volumétrica y sus variaciones - se muestran a continuación.

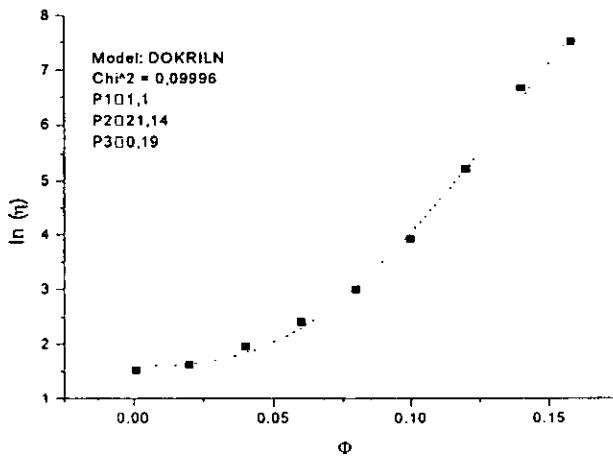


Gráficas 5.5-5.9. Ajuste para la obtención de parámetros directos de la ecuación 5.2 (los datos aquí logrados sirvieron de base en las gráficas posteriores).

BRIJ 72 - BRIJ 78



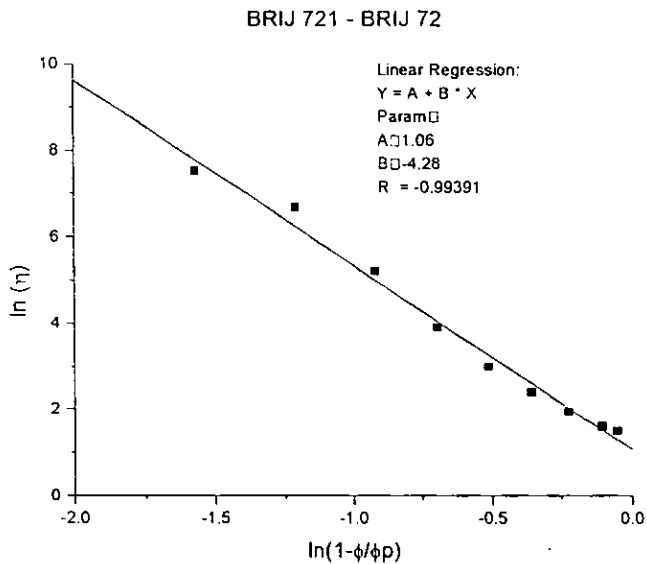
BRIJ 721 - BRIJ 72

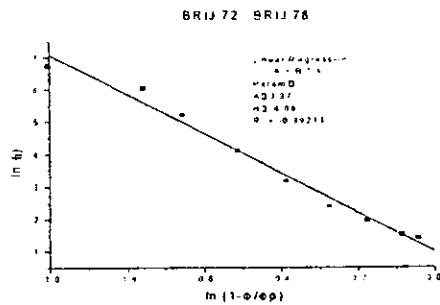
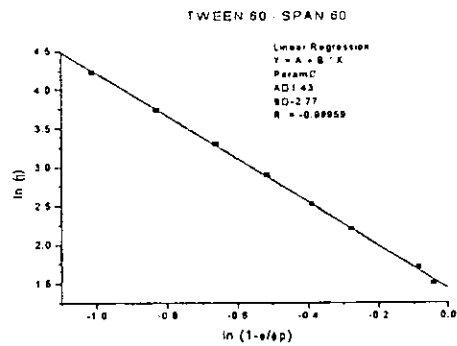
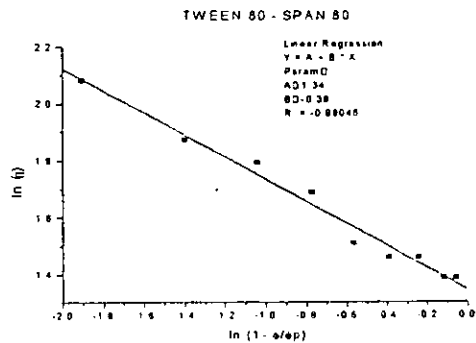


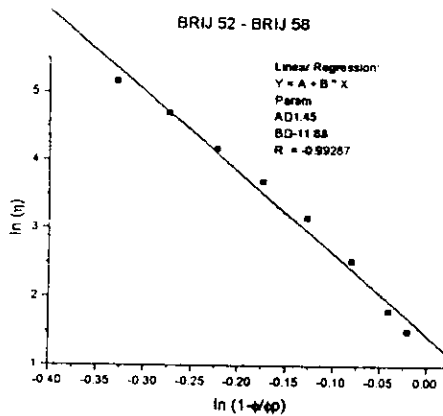
Gráficas 5.5-5.9. Ajuste para la obtención de parámetros directos de la ecuación 5.2 (los datos aquí logrados sirvieron de base en las gráficas posteriores).

El parámetro P1, corresponde al $\ln \eta_0$, P2 a la viscosidad intrínseca y P3 a ϕ_p ; los resultados se muestran en las tablas (5.1-5.5). Con el objeto de facilitar el análisis de resultados, se tomaron los valores de ϕ_p del ajuste iterativo de la ecuación (5.2) directa, gráficos (5.5-5.9) y se representaron mediante la ecuación (5.2) en forma de línea recta, donde la ordenada del origen corresponde a η_0 y la pendiente, al producto entre la viscosidad intrínseca y ϕ_p gráficas (5.10-5.14).

Gráfica 5.10 Ajuste de la ecuación 5.2 lineal, $\phi_p = 0.1996$



Gráfica 5.11 Ajuste de la ecuación 5.2 lineal. $\phi_p = 0.2495$ Gráfica 5.12 Ajuste de la ecuación 5.2 lineal. $\phi_p = 0.2482$ Gráfica 5.13 Ajuste de la ecuación 5.2 lineal. $\phi_p = 0.1857$ 

Gráfica 5.14 Ajuste de la ecuación 5.2 lineal, $\phi_p = 0.5$ 

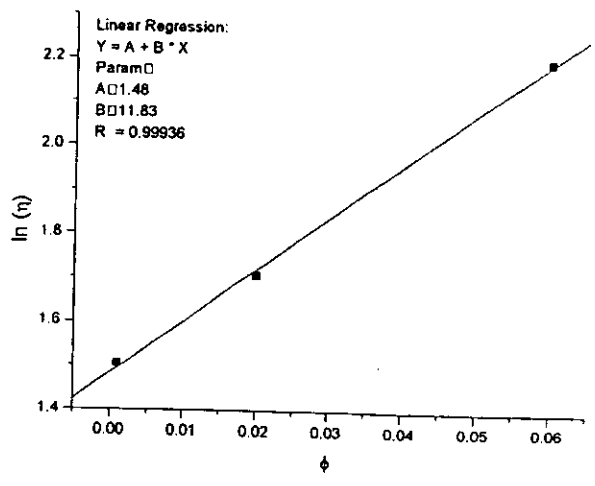
De esta manera se hace familiar la interpretación de los resultados, que si bien es cierto, siguen la tendencia propuesta por Dougherty-Kruger, conduce a predicciones erróneas; los valores de ϕ_p son pequeños e inconsistentes con la práctica experimental.

Si se toma el límite a dilución de la ecuación (5.2), esto es, cuando ϕ tiende a cero:

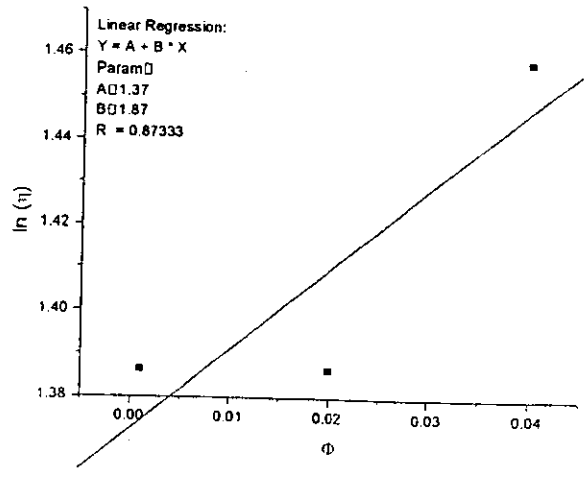
$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \ln \eta = \ln \eta_0 - [\eta] \cdot \phi \quad (5.3)$$

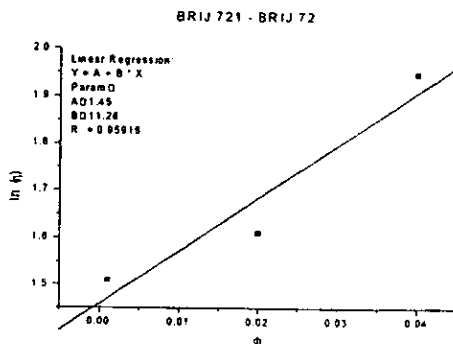
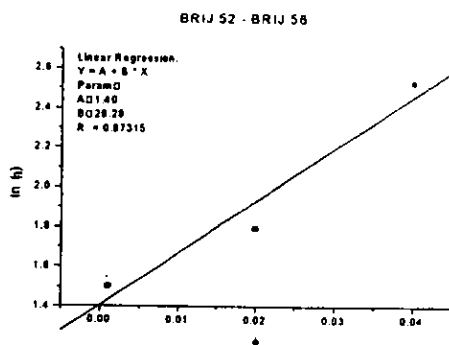
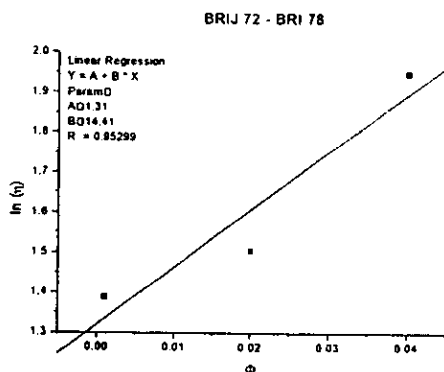
la pendiente a dilución infinita, corresponde precisamente a la viscosidad intrínseca. Para la ecuación (5.3), se trazaron los tres primeros puntos de cada sistema considerándolos dilución infinita gráficas (5.15-5.19) y se confrontaron con los resultados de $[\eta]$ obtenidos anteriormente.

TWEEN 60 - SPAN 60



TWEEN 80 - SPAN 80





gráficas 5.15-5.19 ajuste de la ecuación 5.3. obtención de $[\eta]$.

Se compara, de la mejor representación (Tween 60 - Span 60), el valor de $[\eta]$ de 10.96 – resultado de la regresión de la serie de puntos completa—y el valor de 11.84 del límite a dilución infinita, obteniéndose una diferencia de 0.88 unidades, un resultado aceptable. La ecuación de D-K ajusta de manera correcta los parámetros para soluciones diluidas, desafortunadamente ϕ_p se localiza a concentraciones mucho mayores. Si se toma ahora el límite de la ecuación (5.2) cuando ϕ tiende al valor de ϕ_p , se tiene:

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_p} \ln \eta = \infty \quad (5.4)$$

la ecuación diverge justamente en el valor de ϕ_p . Se llegó a la conclusión de que la ecuación propuesta por Dougherty-Kruger no es adecuada dado que los valores de ϕ_p son muy bajos, tomando en cuenta los antecedentes de valores de empaquetamiento de hasta 0.74 y la ecuación diverge en uno de sus límites, como consecuencia, se buscó un modelo que representara con mayor precisión a los datos. Dentro de la misma herramienta de ajuste se modificó una ecuación llamada Logística ec. (5.5) de forma similar a la propuesta por Dougherty-Kruger.

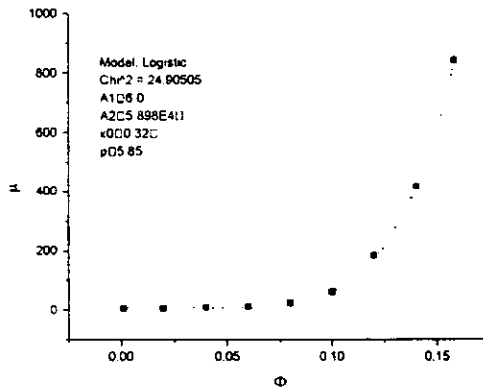
$$\eta = \frac{\eta_\infty - \eta_k}{\left\{ 1 + \left(\frac{\phi}{\phi_p} \right)^{1/\eta_k} \right\}} + \eta_k \quad (5.5)$$

Se aplicó el modelo a los datos y se logró un ajuste inicialmente bueno, con la ventaja de que la función no diverge en sus límites, sino que está acotada por los valores de la viscosidad de la fase continua, en su límite a dilución, y la viscosidad mayor que puede presentar el sistema, como el límite a saturación. Matemáticamente:

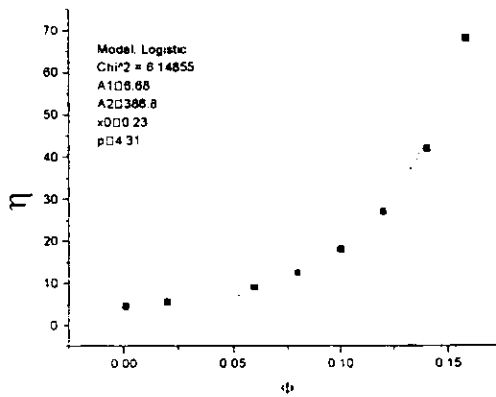
$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \ln \eta = \eta_0 \quad (5.6)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_p} \ln \eta = \eta_f \quad (5.7)$$

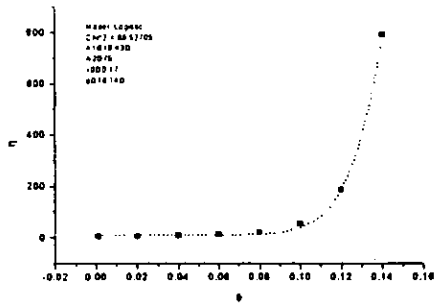
BRIJ 72 / BRIJ 78



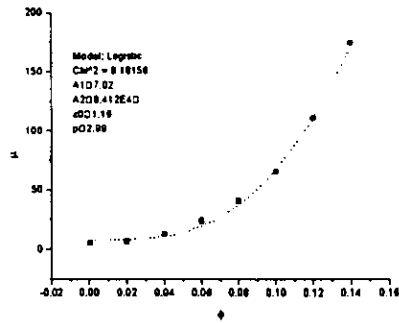
TWEEN 60 / SPAN 60



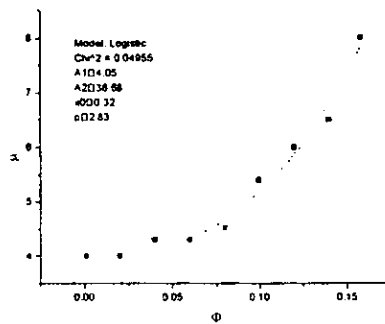
Brij 721 / Brij 72



BRIJ 52 / BRIJ 58



TWEEN 80 / SPAN 80



Gráficas 5.20-5.24 ajuste de datos aplicando el modelo logístico

Tabla 5.1 resultados del ajuste de datos aplicando diferentes regresiones al sistema Tween 60 -Span 60

GRÁFICAS	ECUACIÓN	$[\eta]$	ϕ_p	$\eta_{0.5}$
5.5	(5.2) directa	10.96	0.248	4.35
5.12	(5.2) Lineal	11.18	0.248	4.21
5.15	(5.3)	11.84	--	4.40
5.21	(5.4)	5.18	0.2329	6.36

Tabla 5.2 resultados del ajuste de datos aplicando diferentes regresiones al sistema Tween 80 -Span 80

GRÁFICAS	ECUACIÓN	$[\eta]$	ϕ_p	$\eta_{0.5}$
5.6	(5.2) directa	2.06	0.186	3.86
5.13	(5.2) Lineal	2.09	0.186	3.84
5.16	(5.3)	1.87	--	3.94
5.24	(5.4)	8.76	0.324	4.05

Tabla 5.3 resultados del ajuste de datos aplicando diferentes regresiones al sistema Brij 52 - Brij 58'

GRÁFICAS	ECUACIÓN	$[\eta]$	ϕ_p	$\eta_{0.5}$
5.7	(5.2) directa	23.18	0.5	4.57
5.14	(5.2) Lineal	23.77	0.5	4.27
5.18	(5.3)	26.29	--	4.08
5.23	(5.4)	2.57	1.162 ⁺	7.02

Tabla 5.4 resultados del ajuste de datos aplicando diferentes regresiones al sistema Brij 72 - Brij 78

GRÁFICAS	ECUACIÓN	$[\eta]$	ϕ_p	$\eta_{0.5}$
5.8	(5.2) directa	23.41	0.249	2.88
5.11	(5.2) Lineal	24.38	0.249	2.64
5.17	(5.3)	14.42	--	3.74
5.20	(5.4)	17.94	0.326	6.0

Esta emulsión presentó especial dificultad en el ajuste, por lo que no deberá tomarse en cuenta como parámetro de comparación.

Tabla 5.5 resultados del ajuste de datos aplicando diferentes regresiones al sistema Brij 721 - Brij 72

GRÁFICAS	ECUACION	$ \eta $	ϕ_p	η_{sp}
5.9	(5.2) directa	21.14	0.199	3.095
5.10	(5.2) Lineal	21.14	0.199	2.912
5.19	(5.3)	11.26	--	4.301
5.22	(5.4)	58.47	0.173	10.43

En las gráficas (5.20-5.24) del modelo Logística; A1 representa η_{∞} , X_0 la fracción máxima de empaquetamiento, A2 la viscosidad final o máxima del sistema y P el producto de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ con ϕ_p , los resultados pueden examinarse en las tablas (5.1-5.5). La ecuación Logística esta acotada en sus límites, no diverge como la de D-K, pero los valores de ϕ_p predecidos, siguen sin ser congruentes con los antecedentes teóricos ni con la experimentación, de lo que puede deducirse que los datos no son suficientes. El valor máximo de ϕ accesible como punto experimental es de 0.16, se encuentra al inicio de la curva de inversión fig. (2.2), los resultados, con cualquiera de las ecuaciones, son mayores a 0.16 pero no lo suficiente, debido a que se trabajó con emulsiones diluidas, donde la curva proporcionada no refleja la curva total del sistema. Sería necesaria la obtención de datos con valores de fase dispersa mayores, tales que trazaran una curva más representativa.

5.2.3 Abatimiento de tensoactivo

Las emulsiones estabilizadas por tensoactivos no iónicos, dependen en gran medida de la cantidad de material adsorbido en la interfase. La viscosidad aumenta significativamente con el aumento en porcentaje de tensoactivo, esto puede justificarse con el estudio del tamaño de partícula, el cual disminuye y se torna homogéneo a medida que aumenta la concentración de tensoactivo, provocando una

mayor densidad de población de partículas en el sistema, y por ende un incremento en la viscosidad aparente.

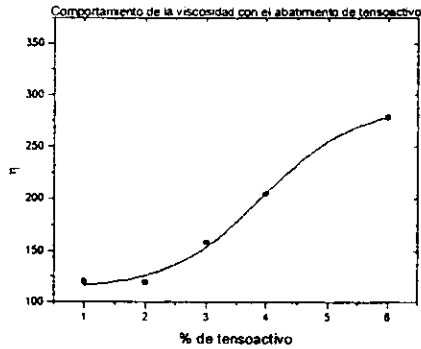


Gráfico 5.24 comportamiento de la viscosidad al cambiar la cantidad de tensoactivo.

El tamaño de partícula fig. (4.3) cambia fuertemente de la emulsión preparada con 1% de tensoactivo a la de 6%, pero esta diferencia disminuye cuando el tamaño de los lóbulos es pequeño, como en el caso de 5 y 6 por ciento, lo cual permite la optimización del porcentaje total de la mezcla de tensoactivos en la fabricación de la emulsión, siendo un buen valor el de cinco por ciento para la emulsión en estudio.

5.3 Teoría de momentos

5.3.1 Grupo I: Brij, Span y Tween

En las tablas (5.6 y 5.7), se ordenaron los datos de mayor a menor estabilidad, tomando en cuenta la puntuación total y algunas observaciones generales, cuando existen dos o más emulsiones con el mismo número de puntos.

Tabla 5.6. Análisis de resultados por orden de estabilidad, para la serie Brij, con base en un máximo de 30 puntos.

No.	Tensoactivos	Estabilidad Total	Teoría de momentos
1	Brij 72 - Brij 78	27	Dentro
2	Brij 72 - Brij 721	21	Cerca
3	Brij 52 - Brij 58	18	Cerca
4	Brij 92 - Brij 98	13	Dentro
5	Brij 52 - Brij 56	13	Fuera
6	Brij 72 - Brij 76	12	Fuera

La emulsión que fuese estable en todas las pruebas, podría alcanzar 30 puntos como máximo. El resultado más cercano es precisamente la emulsión obtenida a partir de la aplicación correcta de la teoría de momentos, las siguientes tres emulsiones se encuentran cerca y dentro de la misma, quedando como las más inestables las que no cumplen con la regla. Puede advertirse que la diferencia de puntos entre las emulsiones uno y seis de la tabla (5.6) es de 15 puntos, lo que en términos de estabilidad, indica que la emulsión uno es estable y la seis inestable. La serie de tensoactivos Brij arrojó las emulsiones con mejor apariencia en general.

Tabla 5.7. Análisis de resultados por orden de estabilidad, para la serie Span-Tween, con base en un máximo de 24 puntos totales.

No	Tensoactivos	Estabilidad Total	Teoría de momentos
1	Span 80-Tween 80	21	Cerca
2	Span 60-Tween 60	17	Dentro
3	Span 40-Tween 40	13	Fuera
4	Span 20-Tween 21	9	Extremo

Los resultados para los emulsificantes Span-Tween, destacan la efectividad de la teoría de momentos, así como, la fragilidad de la misma en cuanto al origen químico de los tensoactivos. Las dos emulsiones más estables cumplen dentro y cerca con la hipótesis; aun cuando, el sistema S60-T60 debería ser más estable que S80-T80. Existen estudios⁽²²⁾ que señalan al monooleato de sorbitan (S80-T80) como integrador de películas interfaciales más condensadas que el monoestearato (S60-T60), lo cual resulta en una mayor fortaleza interfacial. Las siguientes dos emulsiones cumplen perfectamente la tendencia esperada, siendo el par S20-T21 el que propicia la dispersión más inestable, de hecho, no fue posible la inversión de las fases aunque la viscosidad se quedo en el máximo; la emulsión segregó tan rápido como la agitación cesó.

Se tiene la potencialidad de comparar los resultados de estabilidad por puntuación total con cada una de las pruebas ensayadas, sin embargo, las propiedades de los tensoactivos etoxilados son de gran importancia en algunas de ellas. Las pruebas del tamaño de partícula, velocidad de formación de nata y apariencia general a temperatura ambiente (secuencia de rompimiento), corresponden de manera aceptable con el resultado de estabilidad final y la propuesta inicial tabla (5.8), debido a que las pruebas dependen básicamente de fenómenos de curvatura, floculación y posterior coalescencia, donde las

características de la película interfacial constituida por la mezcla de tensoactivos, juegan el papel principal y con ella la teoría de momentos y el valor adecuado del balance hidrofílico - lipofílico.

Tabla 5.8 Comparación de resultados de apariencia general con la teoría de momentos y la estabilidad total.
Ordenados de mayor a menor estabilidad.

No	Tensoactivos	Apariencia	Teoría	Est. Total
1	Brij 72 - Brij 78	6	Dentro	27
2	Brij 72 - Brij 721	5	Cerca	21
3	Brij 52 - Brij 58	4	Cerca	18
4	Brij 92 - Brij 98	2	Dentro	13
5	Brij 52 - Brij 56	3	Fuera	13
6	Brij 72 - Brij 76	1	Fuera	12
1	Span 80 - Tween 80	4	Cerca	21
2	Span 60 - Tween 60	3	Dentro	17
3	Span 40 - Tween 40	2	Fuera	13
4	Span 20 - Tween 21	1	Extremo	9

Las variaciones que pueden advertirse, son producto de la estructura química y otros factores relacionados, dado que la teoría de momentos implica un equilibrio "mecánico", pero no contempla las interacciones formadas por la química del tensoactivo (interacciones agua-aceite-tensoactivo).

La temperatura afecta en varias formas las emulsiones, incluyendo: cambios en la viscosidad de los líquidos, solubilidad, reparto de los componentes en las dos fases, fusión o solidificación de los tensoactivos. La estabilidad de las emulsiones, con el aumento de temperatura, esta ligada a la competencia: entre el abatimiento de tensión interfacial con el aumento de la energía cinética en las moléculas y el rompimiento de puentes de hidrógeno como enlaces en la película, restando efecto a la teoría de momentos. El abatimiento de temperatura, redunda en el aumento de la

estabilidad, cuando existen materiales sólidos como componentes de la emulsión, estos se solidifican y aumentan la viscosidad y el impedimento estérico. La mayoría de las emulsiones preparadas con Brijs, contienen al menos un emulsificante sólido, a diferencia de la serie Span-Tween, donde la mayoría de los tensoactivos son líquidos y fue posible distinguir una modificación en la estabilidad.

Tabla 5.9. comparación de resultados, analizando todas las emulsiones del grupo uno, con base en un máximo de 59 puntos.

No	Tensoactivos	Puntos totales	Teoría
1	Brij 72 - Brij 78	56	Dentro
2	Brij 52 - Brij 58	48	Cerca
3	Brij 72 - Brij 721	44	Cerca
4	Brij 52 - Brij 56	40	Fuera
5	Brij 92 - Brij 98	38	Dentro
6	Tween 81	38	Sólo
7	Brij 72 - Brij 76	38	Fuera
8	Span 80 - Tween 80	31	Cerca
9	Span 60 - Tween 60	27	Dentro
10	Span 40 - Tween 40	22	Fuera
11	Tween 65	21	Sólo
12	Brij 30	14	Sólo
13	Span 20 - Tween 21	17	Extremo

Las emulsiones más estables por series de emulsificantes ensayados, cumplen o se encuentran cerca de la hipótesis planteada, la estabilidad va disminuyendo, en la mayoría de los casos, conforme se alejan de la misma; sin embargo, al confrontar todas las emulsiones, la influencia de la estructura química es evidente Tabla (5.9).

La teoría de momentos continúa ocupando los primeros lugares de estabilidad, a pesar de la diferencia entre las emulsiones estabilizadas con

tensoactivos de la serie Brij y las de Span-Tween. Los tensoactivos Brijs originan emulsiones de mayor estabilidad que los Span-Tween, y estos a su vez, más duraderas que las fabricadas con un sólo tensoactivo.

No obstante la influencia de otros parámetros, da cabida inclusive, a que la emulsificación con un solo tensoactivo (Tween 81) sea una buena propuesta, La hipótesis de equilibrio en peso (0.5/0.5) y valores de HLB ($HLB_1 - HLB_2 = HLBR$), arroja los mejores resultados.

5.3.2 Grupo 2: Nonilfenol etoxilados

Tabla 5.m5. análisis de resultados del grupo 2, confrontados con la teoría de momentos.

No.	Tensoactivos	Puntos totales	Teoría
1	NF 2 - NF 20	9	Dentro
2	NF 4 - NF 7	8	Extremo
3	NF 2 - NF 12 (22°C)	7	Fuera
4	NF 3 - NF 9	6	Extremo
5	NF 3 - NF 20	5	Fuera
6	NF 4 - NF 12	4	Extremo
7	NF 1 - NF 100	3	Extremo
8	NF 2 - NF 12 (60°C)	2	Fuera
9	NF 2 - NF 40	1	Fuera

La inestabilidad mostrada por los nonilfenol etoxilados, provocó que se estudiara únicamente el comportamiento a temperatura ambiente y en el ámbito de la segregación. La única emulsión estabilizada con una mezcla de tensoactivos acorde con la regla de la teoría de momentos, resultó ser la menos inestable (emulsión No 1) y el resto no parece tener congruencia alguna.

El análisis de los problemas enfrentados durante la emulsificación, ayuda al entendimiento de la inestabilidad de las emulsiones. La emulsificación se inicia con dos fases traslúcidas en la mayoría de las dispersiones; sin embargo, la incorporación de las fases se torna difícil, pareciera que la dispersión agua-aceite, se llevara a cabo sin la ayuda de agentes tensoactivos. Si la agitación se para en el momento que la agregación de la fase II apenas inicia, la segregación de los líquidos en dos fases es inmediata, el fenómeno disminuye con el aumento de la fase volumétrica.

El valor de HLB de los tensoactivos utilizados, se localiza en los extremos de la escala (0-20), o bien muy cercano a diez, lo cual conduce a la posible explicación de que los tensoactivos son más solubles en su fase afin de lo requerido, es decir, en vez de hacer el papel de un emulsificante, éste se incorpora al solvente y pierde sus propiedades superficiales, provocando la segregación. Otro factor que fortalece el argumento es que el momento de inversión de fases no es palpable; en algunas emulsiones se observa el incremento drástico de viscosidad sin descenso, y en otras, la inversión parece suceder en los primeros instantes, por el exceso de solubilidad de alguno de los tensoactivos en la fase congruente. De la figura (4.25) se observa la separación drástica de las emulsiones NF1-NF100 y NF2-NF40, donde, tanto el NF-100 como el NF-40, tienen valores de HLB totalmente hidrofílicos (19 y 18 respectivamente), ocasionando que la muestra se rompa en una emulsión rica en aceite, como fase superior y una mezcla agua-tensoactivo como fase inferior, estas emulsiones son precisamente las que presentaron ruptura inmediata, al igual que NF4-NF12. Contrariamente NF3-NF9 son tensoactivos también de carácter hidrofílico, pero no lo suficiente para formar parte del solvente como en el caso anterior, aunque debilitando la película interfacial que encapsula al aceite, por lo que la separación de los líquidos, comienza con la migración paulatina del aceite a la superficie, similar al par NF3-NF20 con una capa superior de emulsión basta en aceite y NF4-NF7.

El efecto del diagrama de fases y el punto de enturbiamiento, característico de los tensoactivos etoxilados, se manifiesta en las emulsiones estabilizadas con NF2-NF12, que fueron preparadas a dos temperaturas distintas (60 y 22 grados Celsius). La emulsión preparada a 60 grados es probable que se hallara arriba del punto de enturbiamiento, a juzgar por la fase intermedia, que sería el tensoactivo insoluble; mientras que a 22 grados se observa una distribución de emulsión y microemulsión en la prueba, donde el tensoactivo está incorporado en ambas fases.

Finalmente, la emulsión menos inestable resulta ser la estabilizada en forma congruente con la hipótesis de momentos.

Conclusiones

Al emplear una pareja de emulsificantes, hidrófilo y lipófilo, para la emulsión de un aceite determinado, se logra el máximo efecto con una relación completamente determinada de la mezcla, lo cual resalta la dependencia del HLB con la fracción en peso de los componentes. La teoría de momentos precisa; que conociendo el HLBR del aceite, la mejor proporción de dos tensoactivos, destinados a emulsificarlo, es del 50 % en peso, por condiciones de equilibrio, y los valores de HLB individual, son, por simetría, $HLB_1 = HLBR + \frac{HLBR}{2}$ y $HLB_2 = HLBR + \frac{HLBR}{2}$..

La propuesta planteada por la analogía mecánica en la teoría de momentos, es una herramienta eficaz, que fortalece y simplifica el uso del método HLB; reduciendo el número de ensayos por prueba y error hasta en un 90 %. Siendo así, una apoyo más en la fabricación de emulsiones a los departamentos de investigación y desarrollo de nuevos productos en la industria, quienes requieren de operativas que respondan a demandas inmediatas con costos menores de selección.

Bibliografía

- 1.- Paul Becher, *Emulsiones Teoría y Práctica*, Blume, Madrid 1972.
- 2.- Maron & Pruton, *Fundamentos de Fisicoquímica*, Limusa, México 1975.
- 3.- María Teresa Toral, *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, URMO, 1973.
- 4.- S. Falbe, *Surfactant in Consumer Products Theory, Thechnology and aplication*, Springer-Verlag, New York 1987.
- 5.- Cristobal Aviña, *Ecuaciones de Estado No Empíricas en Superficies Fluidas*, Tesis de licenciatura (Ingeniería Química), UNAM., 1995.
- 6.- Arthur W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1982.
- 7.- Alejandro Barragán - Dora Vale, *Nonilfenol Etoxilado Propiedades Superficiales y de Bulto*, Tesis de licenciatura (Ingeniería Química), UNAM., 1988.
- 8.- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol 8, John Wiley & Sons Inc., New York, Second Editon.
- 9.- W.C. Griffin, *Emulsion Atlas Chemical Industries*, Inc. Wilmington, Delaware 1989.
- 10.- B. Bird et all, *Fenómenos de transporte*, REPLA, 1987.
- 11.- Sherman P., *Research* (London)8, 396, 1955.
- 12.- John L. Cavallo, David L. Chang, *Emulsion Preparation and Stability*, Chemical Engineering Progress, 54-59, June 1990.
- 13.- Jurgen-Lohmann, *Kolloidz.* 124, 41, 4951.
- 14.- Kenneth A. Kasprzak, *A Guide to Formulating Water in Silicon Emulsions with Dow Corning 3225C Formulation Aid*, Dow Corning Corporation, 1997.
- 15.- Bernard Idson, *Stability Testing of Emulsions*, DCI, December 1988.
- 16.- Alain, Barakat, *Emulsion Stability and Phase Behavior for Ethoxylated Nonyl Phenol Surfactants*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 89, No. 1, September 1982.
- 17.- Eric Dickinson, *Thermodynamic Aspects of Emulsion Phase Inversion*, Journal of Colloid and Interface Science Vol. 8, No. 2, June 1982.

- 18.- Kozo Shinoda, *The Correlation Between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant*, Journal of Colloid and Interface Science Vol 24, 1967.
- 19.- Antonio Alcón, *El Equilibrio Hidrofilico-Lipofilico en la Selección de Emulsificantes*, Ingeniería Química, 31-39, Febrero 1963.
- 20.- Thadros, Th. F., *Solid / Liquid Dispersions*, Academic Press, 1984.
- 21.- Luis G. Torres, Edmundo Brito et all, *Viscous Behaviour of Xanthan Solutions from a Variant Strain of Xanthomonas Campestris*, J. Ferment. Bioeng. Vol. 75, 58-60, 1993.
- 22.- Dahms-Ludwing, *Prediction of the Performance of Water in Oil Emulsifiers and Emulsions from the Measurement and Understanding of Phisicochemical Prperties*, ICI Speciality, Symposium Formulating Better Cosmetics, March 1985.
- 23.- Gracia Jesús, *Teoría de Momentos en la Selección Óptima de Emulsificantes*, J. Com. Esp. Deterg, Vol 24 pag. 259 -278, 1993.
- 24.- Erwin Kreyszig, *Introducción a la Estadística Matemática*, Limusa, México 1982.
- 25.- Murray R. Spiegel, *Estadística*, Mc Graw-Hill, México 1975.
- 26.- J. Dixon-J. Massey Jr., *Introduction to Statistical analysis*, Mc Graw-Hill, New York 1957.
- 27.- Paul G. Hoel, *Estadística Elemental*, Contiental, México, Nueva edición.
- 28.- Jay Orear, *Física Fundamental*, Limusa, México 1966.
- 29.- Irving H. Shames, *Ingeniería Mecánica: Estática*, Prentice Hall Internacional, 1979.
- 30.- ICI Americas Inc., *Guide to ICI Surfactants Using the HLB System*, U.S.A., 1989.
- 31.- ICI Americas Inc., *El Sistema HLB*, U.S.A., 1980.
- 32.- ICI Surfactants, *A time - Saving Guide to Emulsifier Seletion*, U.S.A., 1997.