



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Homomorfismo Aceite -Tensoactivo en la
Estabilidad de Emulsiones

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

Andrea Díaz Fernández



MÉXICO D.F.



2002

EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

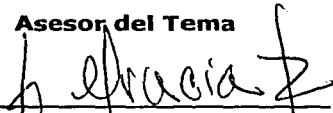
JURADO ASIGNADO:

Presidente: NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES.
Vocal: JESÚS GRACIA FADRIQUE.
Secretario: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.
1er. Suplente: EDMUNDO BRITO DE LA FUENTE.
2do. Suplente : MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

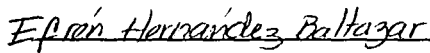
Laboratorio de Superficies
Departamento de Física y Química Teórica
Facultad de Química.
Ciudad Universitaria.

Asesor del Tema



Dr. Jesús Gracia Fadrique

Supervisor Técnico


M en C. Efrén Hernández Baltazar

Sustentante



Andrea Díaz Fernández

Hoy me encuentro aquí en la explanada,
en pie de guerra por un mejor mañana;
mi arma secreta es mi historia (mi familia);
mi guía es la esperanza de reencontrar a las
amistades forjadas, en estas paredes de
piedra volcánica y en otras galaxias.

Andrea Díaz Fernández

Mayo del 2002

Gracias:

A mi alma matter la U.N.A.M.

**A la H. H. Facultad de Química, en especial a sus maestros;
por transmitirme tantos conocimientos y vivencias.**

**Al Dr Jesús Gracia Fadrique;
por enseñarme tantas cosas, ser mi tutor académico y tenerme
tanta paciencia.**

**A los integrantes del Laboratorio de superficies en especial;
a Efrén, Lupita, Glinda Memo y el Chino.**

Le dedico este trabajo y le doy las gracias

A mis padres; por darme la vida y enseñarme a ser feliz.

A Zazu; por ser mi hermana, una mujer admirable.

A mi abuela; por heredarme su pasión y su gran corazón.

A Pablo; por el pasado, el presente y el futuro.

A Gerardo Díaz de León por ser mi guía aunque no se haya dado cuenta.

A mis amigos de la prepa, de la Facultad de Química (Fobachupe®) y a los que he encontrado en el camino; por marcar mi vida.

Índice

Introducción	1
1 Físicoquímica de superficies	4
1.1 Fenómenos de superficie	4
1.2 Tensión superficial e interfacial	5
1.2.1 Comportamiento de la tensión en presencia de otro componente	7
1.2.2 Dependencia de la tensión con la temperatura	8
1.2.3 Métodos de medición para determinar la tensión superficial	8
1.3 Propiedades termodinámicas	9
1.3.1 Termodinámica de superficies	9
1.4 Ecuación de adsorción de Gibbs	12
1.5 Ecuación young-laplace	15
1.5.1 Efecto de curvatura sobre el tamaño de partícula y el fenómeno de coalescencia	17
2 Agentes emulsificantes	19
2.1 Agentes emulsificantes	19
2.2 Tensoactivos	19
2.2.1 Formación de micelas	20
2.3 Clasificación de los tensoactivos	22
2.3.1 Tensoactivos aniónicos	22
2.3.2 Tensoactivos catiónicos	23
2.3.3 Tensoactivos Anfóteros	24
2.3.4 Tensoactivos no iónicos	25
2.3.4.1 Propiedades de los tensoactivos no iónicos	25
2.4 Métodos de selección de emulsificantes	27
2.4.1 HLB	28
2.4.2 HLBR y HLBM	31
2.4.3 Teoría de momentos	32
2.4.4 Temperatura de inversión de fases (PIT)	34
2.4.5 Homomorfismo aceite-tensoactivo	35
2.5 Solubilidad	37
3 Sistemas dispersos	39
3.1 Emulsiones	39
3.2 Energía libre de formación	40
3.3 Tipo de emulsiones	40
3.4 Propiedades de las emulsiones	42
3.4.1 Viscosidad	44
3.4.1.1 Viscosidad de la fase externa (η_0)	47
3.4.1.2 Viscosidad de la fase interna (η_i)	47
3.4.1.3 Agente emulsificante	47
3.4.1.4 El efecto electroviscoso	47

INDICE

3.4.1.5	Distribución del tamaño de partícula.....	48
3.4.1.6	Concentración de la fase dispersa.....	48
3.4.2	Tamaño de partícula.....	50
3.5	Emulsificación.....	52
3.5.1	Técnicas de Emulsificación.....	52
3.5.1.1	Inversión de fases.....	54
3.5.2	Equipo.....	55
3.5.2.1	Emulsificación espontánea.....	56
3.6	Estabilidad de las emulsiones.....	56
3.6.1	Ruptura de las emulsiones.....	57
3.6.2	Factores relacionados con la estabilidad de las emulsiones.....	59
3.6.3	Pruebas de estabilidad.....	63
4	Desarrollo experimental.....	65
4.1	Definición de los sistemas de trabajo.....	65
4.1.1	Selección de emulsificantes.....	67
4.2	Manufactura de las emulsiones.....	74
4.2.1	Equipo.....	74
4.2.2	Método de emulsificación.....	76
4.3	Pruebas de estabilidad.....	77
4.4	Diagramas ternarios.....	78
5	Resultados.....	82
5.1	aceite mineral / HOSE / H ₂ O (<i>Sistema A</i>).....	82
5.2	Aceite mineral / C ₁₃ E ₆ / Agua (<i>Sistema B</i>).....	88
5.3	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ / Agua (<i>Sistema C</i>).....	89
5.4	Aceite mineral / NF ₁₂ +NF ₂ / Agua (<i>Sistema D</i>).....	89
5.5	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ + C ₁₆ E ₂ / Agua (<i>Sistema E</i>).....	90
5.6	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ + C ₁₈ -E ₂ / Agua (<i>Sistema f</i>).....	93
5.7	Nujol / C ₁₈ -E ₂₁ + C ₁₈ -E ₂ / Agua (<i>Sistema g</i>).....	96
5.8	Nujol / C ₁₈ E ₂₁ + C ₁₈ -E ₂ / Agua (<i>Sistema h</i>).....	100
5.9	Alcohol tridecílico / C ₁₃ E ₆ / Agua (<i>Sistema I</i>).....	104
5.10	Alcohol tridecílico / C ₁₃ E ₆ + C ₁₂ E ₂₃ / Agua (<i>Sistema J</i>).....	105
5.11	Alcohol tridecílico / C ₁₃ E ₁₀ / Agua (<i>Sistema k</i>).....	107
	Conclusiones.....	112
	Simbología.....	114
	Bibliografía.....	116

Introducción

En los últimos cuarenta años los sistemas dispersos han ido tomando mayor relevancia, principalmente en el área de las espumas, emulsiones y suspensiones, gracias a su amplia gama de aplicaciones.

Las emulsiones se han transformado a través de los años. Las más antiguas son las cosméticas, seguidas por las insecticidas (pulverizadores en emulsión). En la actualidad las emulsiones tienen mayor importancia en el área de los alimentos; pero también son indispensables en la industria farmacéutica y textil.

Una emulsión se encuentra constituida por dos líquidos inmiscibles, donde uno de ellos está disperso en el otro por medio de un agente emulsificante. Los emulsificantes son sustancias que reducen la tensión interfacial entre los líquidos de tal manera que permiten la elaboración de una emulsión al formar una película interfacial alrededor de las gotas de la fase dispersa, la cual evita el rompimiento de la emulsión.

La fabricación de una emulsión tiene como reto principal la elección adecuada del agente emulsificante. Este debe de satisfacer los requerimientos de la dispersión en cuanto a estabilidad y facilidad de preparación. La gran cantidad de tensoactivos disponibles, hace que el trabajo de selección por medio del método de prueba y error sea inadecuado, debido a su tiempo de ejecución y costo.

El método más usado en la selección de emulsificantes no iónicos, es el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) que en conjunto con el HLB del aceite por dispersar, logra reducir significativamente el trabajo experimental. Cuando se emplea una mezcla de tensoactivos la herramienta de selección utilizada es el HLBM. La teoría de momentos es un método de selección que determina la proporción del tensoactivo a utilizar y el

valor más apropiado de HLB. La temperatura de inversión de fases (PIT), nos permite elegir el emulsificante adecuado al relacionar el comportamiento de los tensoactivos disueltos en agua con respecto al efecto de la temperatura.

Los métodos de selección de emulsificantes anteriores definen que tensoactivo emplear para fabricar una emulsión estable en función del valor del HLB. Pero como ninguno considera la estructura química (forma y tamaño) de los diferentes tipos de tensoactivos, surge la necesidad de desarrollar un nuevo método de elección. *El homomorfismo aceite-tensoactivo* es una herramienta para determinar cual es el emulsificante adecuado en base a la similitud estructural entre la parte hidrofóbica del tensoactivo y el aceite.

El presente trabajo tiene como objetivo comprobar que el *homomorfismo aceite-tensoactivo* es un nuevo método de selección de emulsificantes y demostrar que a mayor parecido en tamaño y forma entre la parte hidrofóbica del tensoactivo y el aceite a emulsificar más estable será la emulsión.

El primer capítulo aborda los principios de la termodinámica de superficies, así como los conceptos de tensión superficial e interfacial. Se postulan algunos parámetros fisicoquímicos de importancia para la fabricación de emulsiones estables.

El segundo capítulo abarca temas vinculados con los agentes emulsificantes; clasificación, concentración micelar crítica, solubilización entre otros. Con el objeto de explicar los diversos métodos de selección de tensoactivos, e incluir el argumento central de este trabajo, *homomorfismo aceite-tensoactivo*.

INTRODUCCIÓN

El tercer capítulo habla de las emulsiones; tipo, propiedades, manufactura y estabilidad. Al conocer el comportamiento teórico sobre las emulsiones, se justifica el tipo de experimentación que se realizó.

El cuarto capítulo muestra los diferentes sistemas con los que se trabajó, el desarrollo experimental ejecutado, así como los detalles que conlleva cada experimento.

Los resultados obtenidos se encuentran en el capítulo cinco junto con su análisis correspondiente, finalmente las conclusiones muestran que el método de selección *homomorfismo aceite-tensoactivo* es una herramienta que reduce el trabajo experimental y que aumenta las posibilidades de formar una emulsión estable.

1 Fisicoquímica de superficies

El aumento en área que acompaña un proceso de emulsificación, hace necesaria la descripción termodinámica de la región superficial, y de fenómenos como la tensión superficial e interfacial que se explican en términos de las fuerzas de atracción entre las moléculas, así como las propiedades termodinámicas de la superficie asociadas al interior del líquido.

1.1 FENÓMENOS DE SUPERFICIE.

La *fisicoquímica de superficies* es la rama destinada al estudio de las diferentes fuerzas intermoleculares que se presenta entre el límite entre fases y genera fenómenos como la adsorción, tensión superficial y tensión interfacial.

La *interfase o región interfacial* es la zona de contacto entre moléculas de dos diferentes fases homogéneas. Es una frontera, una región geométrica aparentemente bidimensional con espesor de unas cuantas moléculas, se caracteriza por ser de alta energía gracias a las fuerzas de atracción como las de Van der Waals.

Clasificación de las interfases

(m.c.)	
Sólido	- Sólido
Líquido	- Sólido
Gas	- Sólido
Líquido	- Líquido
Líquido	- Gas

Las interfases en fase líquida presentan especial importancia para el estudio de la humectación, detergencia y emulsificación, entre otros fenómenos.

1.2 TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL.

Debido a las diferentes interacciones moleculares, los átomos de una superficie presentan un balance de fuerzas distinto, a los del interior de un sólido o de un líquido. Para ejemplificar esto en la **figura 1.1** el punto "A" representa una molécula que se encuentra en el seno del líquido sometida a fuerzas de atracción y repulsión en todas direcciones en relación con las moléculas a su alrededor. El punto "B" ejemplifica una molécula que se encuentra en la superficie del líquido, la cual presenta interacciones débiles con las moléculas de gas en comparación con las del bulto del líquido; el punto "C" es una molécula en contacto con el líquido y con las paredes del recipiente que la contiene, lo que ocasiona interacciones con átomos del líquido y del sólido que la rodean; la partícula en el punto "D" experimenta fuerzas de atracción y repulsión ya que se encuentra en contacto con el líquido, el gas y el sólido.

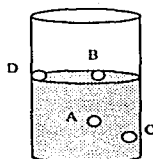
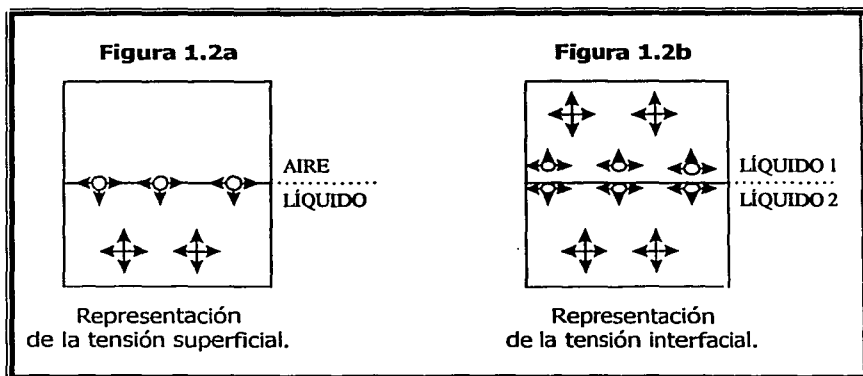


Figura 1.1 Representación de las interacciones moleculares que actúan en el interior y en la superficie de un líquido.

La energía superficial que surge por las fuerzas de atracción intermoleculares en la interfase líquido-gas se le denomina *tensión superficial* (σ), la cual está representada en la **figura 1.2a**. La tensión superficial también se puede definir como la energía requerida para incrementar el área de la superficie de un líquido en una unidad, por lo tanto sus unidades son en el sistema inglés Ergios /cm² o dinas/cm, en el sistema internacional son newton por metro, pero es más común el uso de un submúltiplo (mN/m).

En una interfase líquido-líquido existen dos monocapas interfaciales distintas, cada una tiene una tensión superficial diferente y la *tensión interfacial* (σ) medida es la suma de las tensiones, en otras palabras, es la fuerza que se requiere aplicar para romper la superficie entre dos líquidos no miscibles, (**figura 1.2b**).



La energía de una molécula de superficie, es mayor que la de una del interior; por lo cual es necesario suministrar energía para llevar una molécula del interior a la superficie o para aumentar el área, el trabajo que se lleva a cabo sobre el sistema es:

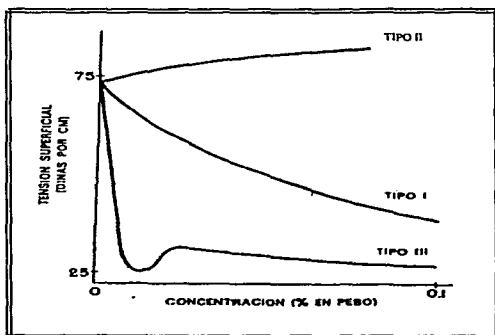
$$dW = \sigma da \quad (1)$$

donde (W) es el trabajo, (a) es el área y (σ) es la tensión superficial o interfacial.

1.2.1 Comportamiento de la tensión en presencia de otro componente.

La presencia de sustancias disueltas tiene varios efectos sobre la tensión superficial. La **figura 1.3**, muestra los tres tipos de comportamientos posibles. La curva tipo I muestra un decremento de la tensión superficial, aunque generalmente no es grande, tal tendencia es típica de los ácidos grasos. En la curva II hay un ligero incremento en la tensión, comportamiento que presentan los electrolitos fuertes y ciertos compuestos del azúcar como sacarosa en agua. La disminución brusca de la tensión superficial por la concentración de soluto en la superficie esta representada en la curva tipo III, comportamiento que corresponde a soluciones acuosas de alcoholes o son el resultado de la adición de jabones y detergentes que pertenecen a moléculas llamadas anfifílicas o tensoactivas

Figura 1.3



1.2.2 Dependencia de la tensión con la temperatura.

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos decrece a medida que aumenta la temperatura, como consecuencia de un incremento en la energía cinética de las moléculas y de la disminución de las fuerzas de cohesión de Van der Waals. El incremento de la movilidad de la superficie a consecuencia del aumento de temperatura se ve reflejado en el incremento total de la entropía de superficie y en la disminución de la energía libre, es decir, el trabajo necesario para crear más superficie disminuye con la temperatura.

A lo largo de los años se han propuesto varias ecuaciones empíricas que explican la dependencia que existe entre la tensión superficial con la temperatura. La más sobresaliente es la desarrollada por Van der Waals y Guggenheim.

$$\sigma = \sigma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2)$$

Donde σ es la tensión superficial, T es la temperatura en turno, T_c es la temperatura crítica del sistema y n es un exponente crítico universal, para la mayoría de los líquidos orgánicos tiene un valor de 11/9. Cuando la temperatura, se aproxima a la temperatura crítica, la tensión superficial tiende a cero porque la interfase desaparece.

1.2.3 Métodos de medición para determinar la tensión superficial

Existe un gran número de métodos experimentales para medir tensión superficial, entre los cuales destacan los siguientes:

1. Gota pendiente: Las gotas de un líquido tienden adoptar una forma esférica, a la cual se le realiza un análisis geométrico, que permite determinar el valor de la tensión superficial.
2. Volumen de gota: se determina el volumen de gota al desprenderse de un capilar de diámetro conocido, a partir del cual se calcula la tensión superficial.
3. Ascenso capilar: se mide la longitud de desplazamiento de diferentes líquidos por las paredes de un tubo capilar y con estos datos se determina el valor de la tensión superficial.
4. Método del anillo: se basa en principio en determinar la fuerza necesaria para desprender un anillo metálico de la superficie de un líquido, y a partir de este dato se calcula la tensión superficial.

1.3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las propiedades termodinámicas de la interfase como la energía interna y la entropía, cambian drásticamente con respecto a las del interior de la fase. La termodinámica establece relaciones matemáticas de un sistema macroscópico en equilibrio, al correlacionar las propiedades intensivas (potenciales químicos, temperatura y presión) con las extensivas (entropía, volumen y número de moles) que lo describen.

1.3.1 Termodinámica de superficies

La superficie es una fase condicionada por las fases volumétricas que la determinan; su descripción termodinámica puede definirse como una fase aislada y abierta o puede incluir la participación de las fases volumétricas adjuntas. En el primer caso, la

descripción referida únicamente a la región superficial, es para cada uno de los potenciales termodinámicos como:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad (3)$$

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad (4)$$

$$dA^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad (5)$$

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad (6)$$

Donde (*) se refiere a la región superficial, (U^*) es la energía interna por unidad de área, (H^*) entalpía superficial, (A^*) energía libre de Helmholtz por unidad de área, (G^*) energía libre de Gibbs, (S^*) entropía superficial, (V) volumen, (T) temperatura absoluta, (P) presión, (σ) tensión superficial o interfacial, (μ_i) es el potencial químico del componente i y (n_i) número de moles del componente i . En el caso de tener más de una fase será necesario incluir en las **ecuaciones 3, 4, 5 y 6** la sumatoria sobre todas las fases presentes en el sistema.

Para sistemas en donde variaría la curvatura tenemos:

$$dU^* = \sum_{\phi} TdS^* - \sum_{\phi} PdV^* + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (7)$$

$$dH^* = \sum_{\phi} TdS^* + \sum_{\phi} V^*dP + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (8)$$

$$dA^* = -\sum_{\phi} S^*dT - \sum_{\phi} PdV^* + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (9)$$

$$dG^* = \sum_{\phi} S^* dT + \sum_{\phi} V^* dP + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (10)$$

donde (λ_1) y (λ_2) son las posiciones iniciales en relación a los radios principales de la curvatura (c_1) y (c_2) representan las curvaturas máximas.

A partir de cada potencial termodinámico (ecuaciones 3, 4, 5 y 6) es posible obtener la definición formal de la tensión superficial (σ) . Así que cuando la interfase tiene un contenido de composición, un volumen y una entropía constante, la tensión se define en términos de la energía interna como:

$$\sigma = \left(\frac{dU}{da} \right)_{S^*, V^*, n_i^*} \quad (11)$$

Para la entalpía, la tensión superficial se define como:

$$\sigma = \left(\frac{dH}{da} \right)_{S^*, P, n_i^*} \quad (12)$$

Cuando T , V y n_i permanecen constantes la expresión de la tensión en función de energía libre de Helmholtz es:

$$\sigma = \left(\frac{dA}{da} \right)_{T, V^*, n_i^*} \quad (13)$$

La definición de tensión superficial más común es la que esta en función de la energía libre de Gibbs, porque es la energía necesaria para aumentar en una unidad la superficie cuando P , T y n_i son constantes.

$$\sigma = \left(\frac{dG}{da} \right)_{T,P,n_i} \quad (14)$$

En el momento que $\sigma \leq 0$ y la energía interna tiende a un mínimo (U) y el área de todo sistema disperso tiende a un mínimo.

1.4 ECUACIÓN DE ADSORCIÓN DE GIBBS

Gibbs logro cumplir con uno de los principales objetivos de la química de superficies al desarrollar una ecuación que relaciona la cantidad de material que se absorbe en la interfase, la tensión superficial y la actividad de bulo del adsorbato.

La variación de la energía interna total de un sistema abierto y multicomponente se puede expresar, incluyendo el término de superficie como:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad (15)$$

Utilizando su forma integral, debido a que este potencial es únicamente función de propiedades extensivas, nos queda la ecuación anterior (15) de la siguiente manera:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma a + \sum \mu_i dn_i^* \quad (16)$$

La diferencial de la ecuación anterior para la región superficial, es:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^* + n_i^* d\mu_i \quad (17)$$

Al restar la ecuación (17) de la (15) y desprestigiar el volumen de la superficie obtenemos:

$$S^*dT + ad\sigma + \sum n_i^* d\mu_i = 0 \quad (18)$$

Si la temperatura es constante, la ecuación (18) se reduce a:

$$ad\sigma + \sum n_i^* d\mu_i = 0 \quad (19)$$

Al dividir la ecuación (19) entre el área:

$$-d\sigma = \sum \frac{n_i^*}{a} d\mu_i \quad (20)$$

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

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (21)$$

La ecuación (21) representa la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs (la cantidad en exceso por unidad de área de superficie). Para un sistema binario, tensoactivo-disolvente, en equilibrio; a temperatura, presión y área superficial constante; la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (22)$$

Donde el subíndice 1 en Γ corresponde al disolvente y el 2 al soluto. En el caso de soluciones diluidas el exceso de la superficie del disolvente se puede definir como $\Gamma_1=0$, lo que reduce la ecuación (22) a:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (23)$$

El término Γ_2 se conoce la adsorción relativa del soluto.

La definición del potencial químico de la solución (B), en términos de la actividad (a_2), referida al componente 2 es:

$$\mu_2^B = \mu_2^{0B} + RT \ln a_2 \quad (24)$$

Donde μ_2^{0B} es el potencial químico estándar del componente 2 en la solución y X_2 es su fracción mol, el superíndice B indica que se refiere al seno o al bulto de la solución. En el equilibrio, este potencial será igual al potencial del mismo componente en la superficie, $\mu_2^B = \mu_2$. En soluciones diluidas la actividad (a_2) puede ser sustituida por la concentración (X_2) entonces:

$$d\mu_2^B = RT \ln X_2 \quad (25)$$

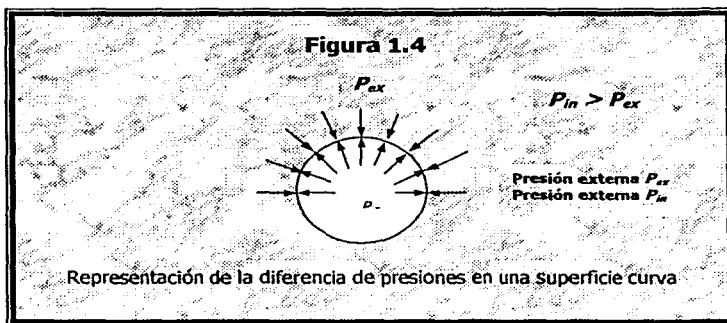
Y la ecuación de adsorción queda:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln X_2} \right) \quad (26)$$

Se ha señalado anteriormente que el fenómeno de tensión superficial (e interfacial) puede explicarse sobre una base molecular por lo que a la creación de una superficie estable le corresponde siempre una energía libre de formación positiva, lo cual ocasiona que los sólidos y los líquidos tienden a minimizar su superficie formando planos o esferas según sea el caso, con la finalidad de mantener el mayor número de moléculas en el interior de la fase, razón por la cual las gotas son esféricas.

1.5 ECUACIÓN YOUNG-LAPLACE.

Cuando existe una diferencia de presión a través de la interfase esta se curva, generando una gota (**figura 1.4**). Entre más pequeña sea la esfera la diferencia entre la presión interna y la externa será mayor. A menor radio de curvatura mayor la delta de presiones.



En la **figura 1.5** podemos observar una gota, de radio r , sobre la cual se ejerce una fuerza de adentro hacia afuera ($4\pi r^2 P_{in}$), y otra a la inversa del exterior al interior provocada por la presión externa (P_{ex}) y la tensión superficial (σ); por lo tanto la expresión que describe un aumento en la superficie es: ($\sigma da = 8\pi r \, dr$); pero esta

expansión conlleva un trabajo de oposición ($4\pi r^2 P_{in} dr - 4\pi r^2 P_{ex} dr$). La ecuación que describe el fenómeno de expansión y compresión es:

$$4\pi r^2 P_{in} dr - 4\pi r^2 P_{ex} dr = \sigma 8\pi r dr \quad (27)$$

Simplificando la ecuación anterior obtenemos, la *ecuación de Young-Laplace*

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = \sigma 8\pi r dr \quad (28)$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (29)$$

A partir de la cual, Laplace demuestra que la presión dentro de una superficie curva es siempre mayor que la presión en el exterior, pero la diferencia se anula a medida que el radio de curvatura se hace infinito. ⁽⁶⁾

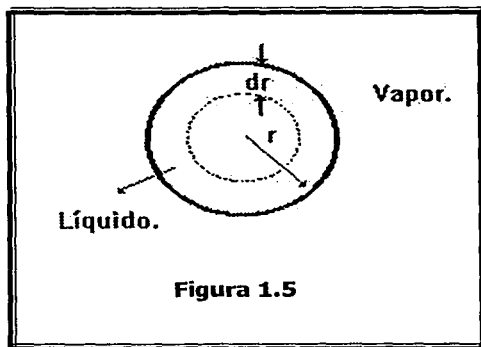
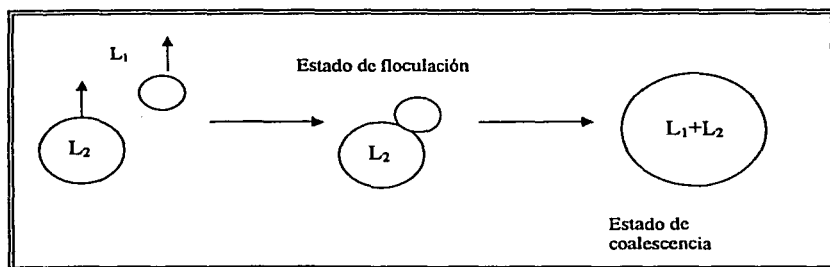


Figura 1.5

1.5.1 Efecto de curvatura sobre el tamaño de partícula y el fenómeno de coalescencia.

La ecuación (29) es el caso particular de la ecuación de *Young-Laplace* para una superficie esférica, la cual nos ayuda a comprender la relación que existe entre el tamaño de partícula de una emulsión y el fenómeno de coalescencia (capítulo III). En el proceso de emulsificación generalmente se forman gotas de diferentes tamaños. Una esfera pequeña presenta una diferencia de presión mayor que una grande; al estar en contacto, la gota de mayor tamaño absorbe a la chica por la disminución de la tensión interfacial, (figura 1.6).

Figura 1.6 Representación del proceso de coalescencia

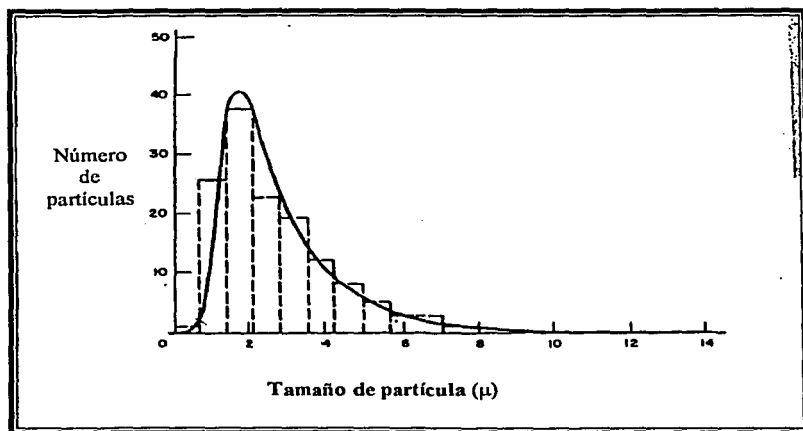


Por esto la diferencia en el tamaño de partícula favorece la coalescencia. El tener una emulsión con un tamaño de partícula del tipo uniforme (monodispersa), en la cual el radio de la mayoría de las gotas de la fase dispersa es igual, genera que no exista una diferencia de presión y que la emulsión sea más estable. Si además de tener un tamaño de partícula homogéneo se posee un máximo de gotas de diámetro pequeño la emulsión tiende a la máxima estabilidad. Cuando la oscilación del tamaño de glóbulo es

una dispersión difusa y los radios de las gotas son grandes la emulsión se romperá fácilmente.

La **figura 1.7** representa la distribución del tamaño de partícula. Para un estado de máxima estabilidad, se requiere un comportamiento con poca dispersión (monodisperso) y con un diámetro pequeño.

Figura 1.7 Distribución del tamaño de partícula



2 *Agentes emulsificantes*

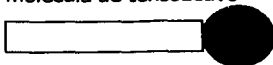
El objetivo de este capítulo es explicar el funcionamiento de los tensoactivos, sus propiedades y clasificación. Desarrollar los diferentes métodos de selección del agente emulsificante, incluyendo el propuesto en este trabajo, *homomorfismo aceite-tensoactivo*.

2.1 AGENTES EMULSIFICANTES.

Los *emulsificantes* son sustancias que reducen la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles, de tal manera que permiten el mezclado de ambos y promueven la formación de una emulsión, estos pueden ser: iónicos, polímeros o tensoactivos cada tipo varía en su efectividad y en su modo de acción. Los agentes emulsificantes más importantes son los *tensoactivos*.

2.2 TENSOACTIVOS.

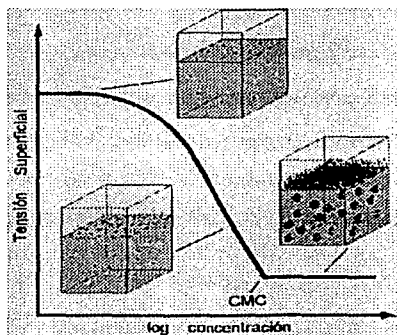
Los tensoactivos deben sus propiedades a su estructura molecular que es de carácter dual; una parte *hidrofóbica o lipofílica* (afín al aceite) y una *hidrofílica* (afín el agua). La sección repelente al agua y soluble en aceite es la *hidrofílica*, generalmente constituida por un hidrocarburo de cadena larga. La región *hidrofílica* se caracteriza por ser polar y en consecuencia soluble en el agua. Los tensoactivos se representan por el símbolo de la **figura 2.1** donde la porción circular del símbolo representa la "cabeza" *hidrofílica* de la molécula y el rectángulo representa la "cola" *hidrofóbica*

Figura 2.1 Representación de una molécula de tensoactivo

Los tensoactivos son materiales, que en solución presentan una concentración mayor en la superficie con relación al bulto. Incluso en concentraciones bajas son capaces de alterar drásticamente la energía libre del sistema; al reducir la tensión superficial e interfacial al adsorberse en la interfase; donde las moléculas forman una barrera esteárica o monocapa orientada de tal manera que los grupos lipofílicos se encuentran en la fase gaseosa u oleosa y la sección hidrófila permanece en el líquido polar. Este reparto es asociado con las características del tensoactivo.

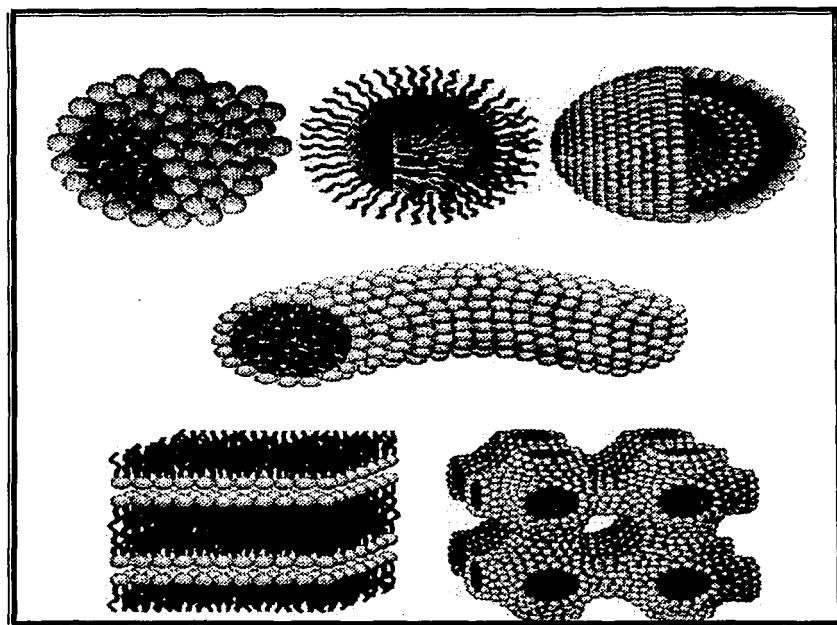
2.2.1 Formación de micelas.

La disminución de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante (**figura 2.2**) facilita el proceso de mojado, *emulsificación* y espumación.

Figura 2.2 Reducción de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante.

A concentraciones bajas las moléculas de los tensoactivos reaccionan como entidades aisladas, en la interfase hasta saturarla; en el momento que las moléculas ya no pueden adsorberse comienzan a concentrarse en el interior del líquido formando aglomerados o agregados que se conocen con el nombre de *micelas*. Estos grupos de moléculas antagónicas se acomodan de tal manera, que la parte hidrófoba tiene un área de contacto mínima con la fase acuosa (en el caso de emulsiones o/w). Las micelas pueden ser de forma esférica, laminar, hexagonal, cúbicas, etc. (**figura 2.3**).

Figura 2.3 Diferentes tipos de micelas



Cuando la superficie es saturada por las moléculas de tensoactivo y empieza la formación de micelas, se dice que se tiene una *concentración micelar crítica (c.m.c)*. La tensión superficial disminuye al aumentar la cantidad del anfifilo hasta llegar a un valor constante, punto conocido como *concentración micelar crítica*.

La *c.m.c* de los tensoactivos etoxilados, aumenta con el incremento de óxidos de etileno (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 *c.m.c* decrece hasta alcanzar un mínimo.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS TENSOACTIVOS.

Los tensoactivos se han clasificado basándose en su uso, sus propiedades físicas o su estructura química; la última clasificación es la más utilizada y se divide en cuatro grandes grupos: Aniónicos, catiónicos, anfóteros y no-iónico.

2.3.1 Tensoactivos aniónicos

Su estructura contiene una parte polar con carga negativa como, los sulfatos (ROSO_3^-), el grupo sulfonato (RSO_3^-), el grupo fosfato (OPO_3^{2-}), o el carboxil (RCOO^-) y otra parte no polar generalmente cadenas lipofílicas (ésteres de ácidos grasos). En la tabla siguiente podemos observar algunos ejemplos.

Tabla 2.5 Ejemplos de tensoactivos aniónicos

$\text{R-CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{10-16}$	(Jabones) Sales de ácidos carboxílicos
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{10-13}$	Alquil bencen sulfonatos
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array} \text{-SO}_3\text{Na}$	$\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{11-17}$	Sulfonatos de alcanos
$\text{R}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_{14-16}$	Esteres metálicos de ácidos grasos sulfonados
$\text{R-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$	$\text{R} = \text{C}_{11-17}$	Alquil sulfonatos de alcoholes

2.3.2 Tensoactivos catiónicos

Su uso principal es como bactericidas, desinfectantes, inhibidores de corrosión y como agentes suavizadores en textiles. Sin embargo, en años recientes se han empleado en la formulación de emulsiones cosméticas, especialmente de aquellas que permanecen en contacto prolongado con la piel, por su eficiencia en condiciones de dureza y pH bajo.

La mayoría de esta clase de tensoactivos son sales de amonio cuaternarias. Están conformados por dos partes: una polar con carga positiva (generalmente aminas y derivados) y otra parte no polar (cadena de hidrocarburos saturados e insaturados).

Tabla 2.6 Ejemplos de tensoactivos catiónicos

$\left[\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \begin{array}{c} R^3 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R^4 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	$R^1, R^2 = C_{16-18}$ $R^3, R^4 = C_1$	Sales cuaternarias de amonio tetra alquiladas
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$	Bromuro de cetil trimetil amonio (sal cuaternaria típica)	

2.3.3 Tensoactivos Anfóteros

Son productos completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos, son esenciales en el área cosmética, también tiene aplicación en la formulación de limpiadores alcalinos, puesto que son compatibles con otros agentes. Se caracterizan por contener grupos aniónicos y catiónicos en su parte molecular hidrofílica. Poseen una carga positiva y otra negativa en la misma molécula; dependiendo de las características del medio (pH). Un ejemplo de esta clase de agentes tensoactivos son los ácidos alquilamínicos (**tabla 2.7**).

Tabla 2.7 Ejemplos de tensoactivos anfotéricos

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad // \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	R = C ₁₂₋₁₆	Sales Cuaternarias de amonio (Alquil betainas)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	R = C ₁₂₋₁₈	Alquilsulfo beteinias

2.3.4 Tensoactivos no iónicos

Este es el grupo más extenso e importante de agentes emulsificantes, conformado principalmente por los derivados polioxietilenados, polioxipropilenados, anhídridos del sorbitan, alcanos amidas grasas. Los tensoactivos no iónicos se preparan mediante la adición de etileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles mercaptanos grasos, aminas grasas y polioles; el óxido de etileno se adiciona al radical hidróxilo al momento en que se rompe el anillo y se regenera el grupo hidróxilo. La parte hidrofóbica de esta clase de tensoactivos está constituida por un grupo nonil y aromático o bien un ácido graso, mientras que la porción hidrófila esta conformada por la cadena de óxidos de etileno (OE) y el grupo hidroxilo. El número de unidades de OE puede variar desde uno hasta cien.

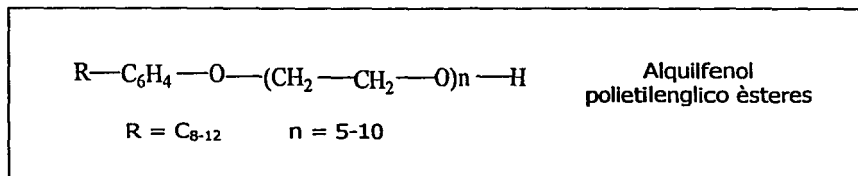
2.3.4.1 Propiedades de los tensoactivos no iónicos

Los tensoactivos que se encuentran generalmente disponibles, no son sustancias uniformes; son mezclas de sustancias homólogas, lo que nos indica que existirá una

distribución en pesos moleculares con un peso molecular promedio que caracteriza al producto. Los tensoactivos no iónicos se consideran estables porque toleran el calcio o la dureza del agua, al igual que una amplia gama de pH ya que no se ionizan o se disocian en soluciones acuosas.

El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen de la proporción molar de la cadena etoxilada. Por ejemplo; la *solubilidad* es directamente proporcional a la cantidad de OE, es decir, entre más grande sea el número de moles de oxido de etileno mayor será la solubilidad debido a que la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua. La concentración micelar critica también es una función directa de la cantidad de óxidos de etileno. Si existiera un incremento en la temperatura los puentes de hidrógeno se debilitarían 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*.

Tabla 2.8 Ejemplos de tensoactivos no iónicos.



$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{cases} (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H} \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H} \end{cases}$	$\text{R} = \text{C}_{11-17}$ $n = 1; 2$ $m = 0; 1$	Alcanol amidas de ácidos grasos
$\text{R}'-\overset{\text{R}'}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	Éteres de polietilenglicol	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OOC}\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Monoestearato de glicerilo	

2.4 METODOS DE SELECCIÓN DE EMULSIFICANTES

La selección de emulsificantes debe satisfacer los requerimientos de una emulsión en cuanto a facilidad de preparación y estabilidad con el menor costo posible. Uno de los métodos más utilizados es el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB), pero el número de emulsiones prueba y error que se tienen que realizar es muy alto. La teoría de momentos es otra metodología de selección de emulsificantes que reduce considerablemente la cantidad de pruebas por elaborar para obtener una emulsión estable; al definir la proporción de cada tensoactivo.

Con los métodos de selección existentes podemos definir que tensoactivo emplear y su proporción en base al HLB, HLBR y la teoría de momentos; pero lo que no sabemos es que tipo de emulsificantes es más adecuado. El *homomorfismo aceite-tensoactivo* es el

método de selección propuesto en este trabajo y tiene la finalidad de disminuir aún mas la labor experimental, al determinar el tipo de tensoactivo por utilizar y con ello originar una emulsión mas estable.

2.4.1 HLB

Griffin introdujo un parámetro empírico, llamado el *Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)*, con la finalidad de proporcionar un método sistemático para la selección de un emulsificante. El **HLB** es un equilibrio de fuerzas, entre los grupos con afinidad al agua y los que no la tienen. Este sistema asigna a cada emulsificante un valor, en el caso de los tensoactivos no iónicos la escala varía de 0-20; si el valor de HLB es bajo, entonces el tensoactivo es más lipófilico que hidrófilico y viceversa.

El **HLB** es una propiedad aditiva que se encuentra bien definido para ésteres de ácidos grasos por la ecuación (30) desarrollada por Griffin

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (30)$$

donde S es el índice de saponificación del éster (cantidad requerida de hidróxido de potasio en miligramos para saponificar 1000 mg de grasa o mezcla de ácidos grasos) y A es el número de ácido (cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar el ácido libre contenido en un gramo de grasa o ácidos grasos). "S" y "A" se definen como:

$$S = \frac{56.11 \cdot 100}{PM(A)} \quad (31)$$

56.11 = peso molecular del hidróxido de potasio.

PM(A) = peso molecular del ácido graso

$$A = \frac{56.11 \cdot 100}{PM(E)} \quad (32)$$

PM(E) = peso molecular del éster saponificado

Sustituyendo las ecuaciones (31) y (32) en (30), obtenemos:

$$HLB = 20 \left(\frac{PM(E)}{PM(E)} - \frac{PM(A)}{PM(E)} \right) \quad (33)$$

quedando el HLB expresado en términos de los pesos moleculares del ácido graso y del éster del ácido. Al factorizar la ecuación (33):

$$HLB = 20 \left(\frac{PM(E) - PM(A)}{PM(E)} \right) \quad (34)$$

obtenemos, finalmente la ecuación (35):

$$HLB = 20 \left(\frac{PM \text{ de la parte hidrofílica}}{PM \text{ de la molécula}} \right) \quad (35)$$

Con base en lo anterior se demuestra que el **HLB** es una relación de pesos moleculares, lo cual nos permite extender este concepto para tensoactivos no iónicos etoxilados o polietoxilados, por medio de la relación entre el peso molecular del óxido de etileno (OE) y el peso molecular total.

$$HLB = 20 \left(\frac{PM(OE)}{PM(total)} \right) \quad (36)$$

Tabla 2.9 Ejemplos de tensoactivos no iónicos etoxilados

Nombre comercial	Nombre químico	HLB
HOSE	Hexaoleato de sorbitol con 40 moles de óxido de etileno.	10.2
C ₁₈ E ₂₁	Alcohol estearílico con 21 moles de óxido de etileno.	15.5
C ₁₈ E ₂₀	Alcohol oléico con 20 moles de óxido de etileno.	15.3
C ₁₈ E ₂	Alcohol oléico con 2 moles de óxido de etileno.	4.9
C ₁₈ E ₂	Alcohol estearílico con 2 moles de óxido de etileno.	15.3
C ₁₆ E ₂	Alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno.	5.3
C ₁₂ E ₂₃	Alcohol láurico con 23 moles de óxido de etileno.	16.9
C ₁₃ E ₆	Alcohol tridecílico con 6 moles de óxido de etileno.	11.4

Para una estructura dada, el número **HLB** se calcula sustituyendo los números de grupo en relación, ecuación (37). Cada uno de los cuales realiza una contribución (negativa o positiva) al número de **HLB**.

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{número de grupos hidrofílicos}) - \Sigma(\text{números de grupos lipofílicos}) \quad (37)$$

El número de **HLB** que posee cada agente tensoactivo, se relaciona mediante una escala según sus aplicaciones, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.10 Escala de HLB y sus aplicaciones

Intervalo HLB	Aplicación
3-6	Emulsificante w/o
7-9	Agente de mojado
8-18	Emulsificante o/w
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

2.4.2 HLBR y HLBM

El *Balance Hidrofílico-Lipofílico Requerido (HLBR)* es un valor empírico confiable, porque se obtiene experimentalmente, probando con diferentes proporciones y familias químicas de tensoactivos, mediante distintos métodos. El HLBR es una herramienta muy valiosa en el proceso de selección de emulsificantes porque es el valor puntual o promedio de un tensoactivo o mezcla de ellos, necesario para producir una emulsión o/w ó w/o de un aceite en particular.

Tabla 2.11 Ejemplos de HLBR para aceites

Material a emulsificar	HLBR
Aceite mineral	10
Aceite de ricino	14
Alcohol tridecílico	14
Tolueno	15

Por lo general una mezcla de tensoactivos es mucho más eficiente, en el proceso de emulsificación, que uno solo; por lo tanto en el caso de hacer uso de más de un tensoactivo en el proceso de emulsificación el *Balance Hidrofílico-lipofílico* de la mezcla (**HLBM**) se puede calcular mediante un promedio algebraico.

$$\sum HLB_i X_i = HLBM \quad (38)$$

donde HLB_i , corresponde a cada uno de los valores de **HLB** de los tensoactivos utilizados en la mezcla, y X_i son sus correspondientes fracciones en peso. Si se conoce el **HLBR**, la porción de cada tensoactivo se formula sabiendo que la suma de las

fracciones es igual a uno ($\Sigma X_i = 1$) y que el valor de **HLBR** se encuentra entre los valores de **HLB** de los tensoactivos usados ($HLB_1 > HLBR > HLB_2$). Por lo que

$$HLBM = HLBR \quad (39)$$

Dado el **HLBR** de un aceite en particular que se desee 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 la mezcla:

$$HLBM = HLB_1 * X_1 + HLB_2 * X_2 \quad (40)$$

Donde:

$$X_1 = \frac{HLBM - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2} \quad (41)$$

$$X_2 = \frac{HLBM - HLB_1}{HLB_2 - HLB_1} \quad (42)$$

Para ilustrar la relación aditiva, supongamos que se tiene una mezcla que contiene 30% de "Span 80" y 70% de "Tween 80", el **HLBM** sería $0.3 * 4.3 + .7 * 15 = 11.8$. Sin embargo, esta mezcla de agentes tensoactivos no es la única que da como resultado el **HLB** deseado, y ciertamente podría no ser la que origine la emulsión más estable.

2.4.3 Teoría de momentos.

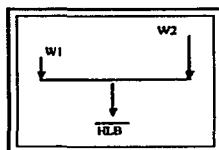
El concepto de **HLB** no dice nada acerca de la proporción del emulsificante a emplear, razón por la cual es necesario aplicar otros métodos de selección. La *teoría de momentos* precisa; que conociendo el **HLBR** del aceite, la concentración ideal para

lograr emulsificarlo es del 50% en peso; por condiciones de equilibrio los valores individuales de HLB son por simetría

$$HLB_1 = HLBR + \frac{HLBR}{2} \quad (43)$$

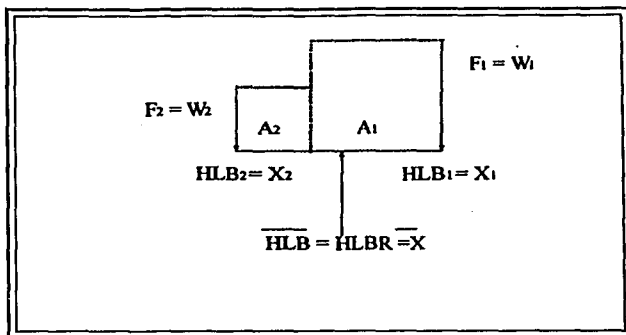
$$HLB_2 = HLBR - \frac{HLBR}{2} \quad (44)$$

Figura 2.12 Escama de la distribución de fuerzas



La *teoría de momentos*, semeja la escala HLB como un sistema de distribución de fuerzas, donde la posición equivale al valor 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 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. ⁽¹⁷⁾

Diagrama 2.13



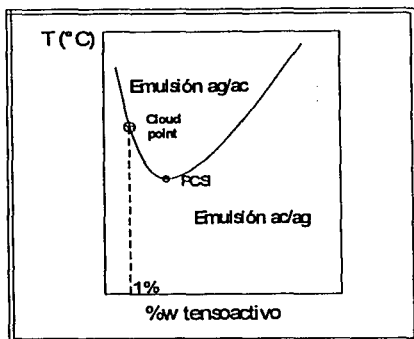
2.4.4 Temperatura de inversión de fases (PIT)

El **PIT** nos permite seleccionar el emulsificante adecuado; al relaciona el comportamiento de los emulsificantes, especialmente los no iónicos, disueltos en agua con respecto al efecto de la temperatura. Los tensoactivos etoxilados presentan un *punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)* porque forman puentes de hidrógeno entre el óxido de etileno y el disolvente. Sin embargo, estos enlaces se debilitan al aumentar la temperatura. Es por eso, que los tensoactivos etoxilados presentan un punto crítico de solubilidad inferior (**Figura 2.14**).

La capacidad de los emulsificantes para favorecer y estabilizar emulsiones o/w y w/o puede cambiar en un intervalo pequeño de temperatura. La temperatura a la cual una emulsión se invierte se definió como *temperatura de inversión de fases*. Las emulsiones o/w son estables por abajo del **PIT**, contrariamente las emulsiones w/o son estables por

arriba del PIT. Sin embargo, en las vecindades del PIT la emulsión es inestable, ya que en ese punto coexisten tres fases (agua – aceite – tensoactivo).

Figura 2.14 Punto crítico de solubilidad inferior



2.4.5 Homomorfismo aceite-tensoactivo

Hildebrand propuso la teoría de las disoluciones regulares apartir de la cual en colaboración con Scatchard postuló la siguiente ecuación, que se utiliza para calcular la energía libre en exceso

$$U^E = (x_1\nu_1 + x_2\nu_2)\phi_2\phi_1[\delta_1 - \delta_2]^2$$

Donde δ_i es el parámetro de solubilidad de los líquidos 1 y 2, el cual es una medida de la energía requerida para separar moléculas de la misma especie por unidad volumen, U^E es la energía en exceso del sistema, ϕ_i son las fracciones volumétricas de ambos líquidos y el primer término entre paréntesis representa el volumen molar promedio.

Si consideramos que no hay cambio de volumen de mezclado $\Delta V_m = 0$ y la entropía de exceso es igual a cero, la energía libre de Gibbs de exceso es igual a energía interna de exceso, de acuerdo con las simplificaciones de Van Laar.

La diferencia $\delta_1 - \delta_2$ es una medida de la solubilidad de los líquidos. Entre mas pequeña sea esta diferencia la solubilidad de las especies será mayor.

Hansen propuso descomponer el parámetro de solubilidad de Hildebrand en tres diferentes contribuciones; como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\delta_i^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2$$

Donde δ_h corresponde a la contribución de puentes de hidrogeno, δ_p es la contribución de los grupos polares y δ_d es la contribución de fuerzas de dispersión, que se estima en función de las semejanzas estructurales (*homomorfismo*).

En el presente trabajo, por primera vez en la literatura, se extrapola la relación de la similitud estructural de las sustancias con su comportamiento en un sistema disperso.

Para que una emulsión sea estable la energía libre de Gibbs tiene que ser menor o igual a cero, si analizamos la ecuación para la energía libre de Gibbs en exceso presentada, una emulsión será mas estable a una mayor similitud en los parámetros de solubilidad. Para estos sistemas, una manera directa de disminuir esta diferencia es al manipular la magnitud de las fuerzas de dispersión, al controlar las características estructurales entre tensoactivos y aceites.

Homomorfismo aceite-tensoactivo es un método de selección de emulsificantes que esta en función de la semejanza que existe entre la parte hidrofóbica del tensoactivo el

aceite. Químicamente un homomorfo se define por la semejanza en tamaño y forma de una o más moléculas. Muchas propiedades de los *homomorfos* pueden predecirse conociendo las propiedades de uno solo. Por ejemplo el *homomorfo* de una molécula polar es una molécula no polar que tenga forma y tamaño similar. Bondi y Simkin establecieron que el *homomorfo* de una molécula polar es el hidrocarburo cuya estructura es la misma que la molécula polar y se caracteriza por tener el mismo volumen molar que el compuesto polar y una estructura con mayor similitud. El *homomorfo* del decanol o del alcohol duodecilico es el dodecano.

2.5 SOLUBILIDAD

La *solubilidad* de una sustancia consiste en la capacidad de formar espontáneamente una dispersión homogénea a nivel molecular sin que exista reacción química. La *solubilidad* esta ligada con la polaridad, lo que hace evidente que la parte polar de un compuesto (tensoactivo) sea altamente soluble.

El HLB de un emulsificante esta relacionado con la *solubilidad*. Si el valor de HLB es bajo, entonces es oleo-soluble y por consiguiente más hidrofóbico. Por el contrario, si el valor de HLB es alto, le confiere al tensoactivo el carácter hidrofílico (acu-soluble). Sin embargo, dos tensoactivos pueden tener el mismo HLB y mostrar diferentes características de *solubilidad*.

Tabla 2.12 Solubilidad y HLB

Magnitud del HLB	Tipo de emulsificante	Soluble en
HLB < 9	Lipófilico	Aceite
9 < HLB < 11	Intermedio	Aceite y/o agua
HLB > 11	Hidrófilico	Agua

Una aproximación inconveniente del valor HLB se puede obtener, gracias a la solubilidad en agua del agente. Por medio de los datos de Griffin (**tabla 2.13**). Se conocen excepciones a estas relaciones, pero sirven como método apresurado para determinar la oscilación del HLB.

Tabla 2.13 Aproximación del valor del HLB por solubilidad de agua

No dispersable en agua	1-4
Dispersión pobre	3-6
Dispersión lechosa después de fuerte agitación.	6-8
Dispersión estable lechosa (la parte superior casi translúcida)	8-10
Dispersión de translúcida a clara	10-13
Solución clara	+13

La temperatura también se relaciona con la solubilidad del emulsionante; por lo general al elevarse la temperatura la solubilidad de una sustancia aumenta, sin embargo existen algunos sistemas donde la solubilidad disminuye.

3 *Sistemas dispersos*

Un *sistema disperso* surge cuando se rompe una superficie en partículas. Las cuales constituyen lo que conocemos como fase dispersa, que se caracteriza por estar en un estado coloidal. El *estado coloidal* tiene lugar cuando un material puede ser finitamente dividido y dispersado sin perder su entidad como partícula. Se llama *dispersión* a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra dispersa dentro de otra.

Tabla 3.1 Sistemas dispersos

Fase continua	Fase dispersa	Sistema que forma
Gas	Gas	No se forma
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

3.1 EMULSIONES.

Una *emulsión* es un sistema heterogéneo que contiene dos fases líquidas inmiscibles o parcialmente miscibles; una de ellas se encuentra dispersa en la otra en forma de glóbulos o gotas, cuyo diámetro suele ser mayor de 0.1μ . El líquido disgregado se denomina fase interna, discontinua o dispersa; mientras que él circundante se conoce como fase continua o externa. Estos sistemas poseen una estabilidad mínima ya que son termodinámicamente inestables, pero pueden alcanzar un estado de metaestabilidad por medio de terceros componentes.

3.2 ENERGIA LIBRE DE FORMACIÓN.

La emulsificación es un proceso regido por los efectos superficiales, donde la energía libre de formación de gotas en el bulto de un líquido (ΔG_{form}) es muy elevada en comparación con la energía libre de las fase por separado.

$$\Delta G_{form} = \sigma_{12} \Delta a - T \Delta S \quad (45)$$

Donde; Δa es el incremento en el área interfacial, (σ_{12}) es la tensión interfacial entre los líquidos, ΔS es la entropía de formación de los glóbulos en el bulto del liquido y (ΔG_{form}) como lo indica el subíndice es la energía libre de formación de la emulsión.

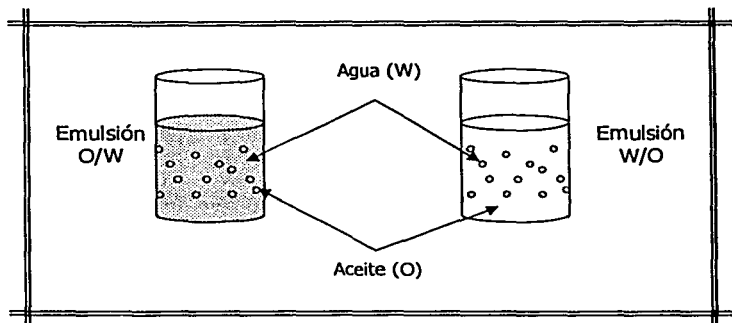
Por medio de la **ecuación 45** podemos apreciar que (ΔG_{form}) puede tener un valor positivo o negativo. En la mayoría de los casos la (ΔG_{form}) es positiva, lo que significa que se requiere de energía externa para formar un sistema emulsificado. Para que la emulsión sea un sistema espontáneo debe cumplirse que ($dG_{form} \leq 0$), y para esto $\sigma_{12}\Delta a$ tendría que ser menor que ($T\Delta S$), sin embargo el incremento en el área es mucho mayor que el ordenamiento del sistema ($\Delta a\sigma_{12} \gg T\Delta S$). El abatimiento en la tensión interfacial ayuda a la disminución de $\Delta a\sigma_{12}$, por lo que es conveniente la presencia de agentes tensoactivos.⁽¹⁷⁾

3.3 TIPO DE EMULSIONES.

Las emulsiones se pueden clasificar de acuerdo al papel que desempeña cada líquido, que la conforma; por un lado tenemos una fase homogénea de carácter lipofílico, que puede estar constituida de uno o más aceites, grasas ceras o cualquier compuesto no soluble en agua; mientras que por otro, se posee un líquido de tipo hidrofílico formado por compuesto soluble en agua. Por lo general las dispersiones son de dos tipos: **aceite**

en *agua* con la siguiente simbología ac/ag (**o/w**) y *agua en aceite* ag/ac (**w/o**), aunque también existen las emulsiones duales o múltiples, en las cuales coexisten ambos tipos de emulsiones (o/w ó w/o). En el primer caso el aceite es la fase dispersa y el agua la fase continua, en el segundo es a la inversa; en otras palabras, si la emulsión contiene gotas de aceite (o), dispersas en agua (w) se obtendrá una emulsión o/w y si la fase interna es el agua (w) entonces se tendrá una emulsión w/o. En las emulsiones múltiples, una gota de aceite puede estar suspendida en una fase acuosa la cual a su vez contiene una gota de agua, esto se podría considerarse como una emulsión w/o/w.

Figura 3.2 Tipos de emulsiones



En este trabajo se utilizarán las abreviaturas de "w" (water) para el agua y de "o" (oil) para el aceite.

El tipo de emulsión que se desea obtener depende en gran medida de la proporción y orden en que se añaden sus ingredientes, al igual que del tipo y cantidad de emulsificante empleado. No hay que olvidar que si el tensoactivo es soluble en agua, existirá una tendencia para formar emulsiones del tipo o/w y ocurrirá lo contrario si es hidrofóbico (soluble en aceite). Por lo regular la fase que tenga una mayor afinidad por el emulsificante será la continua. Para obtener una emulsión del tipo w/o en la mayoría

de los casos se añade el agua al aceite; pero para lograr la formación de una dispersión de aceite en agua es necesario hacer lo contrario. Esto no implica que siempre se obtenga el tipo de emulsión deseado, simplemente favorecerá su elaboración.

Para identificar si una emulsión es aceite en agua o agua en aceite existen varias pruebas:

- **Conductividad eléctrica:** Si la emulsión conduce electricidad es o/w, de lo contrario será una emulsión w/o.
- **Solubilidad en agua:** Al agregar un poco de agua a la emulsión; si esta se mezcla la dispersión es de tipo o/w, si esto no sucede entonces se tiene una emulsión del tipo w/o.
- **Solubilidad del colorante:** Se agrega un tinte soluble en aceite a la emulsión, si esta se colora quiere decir que la fase continua es el aceite y por lo tanto se tiene una dispersión del tipo w/o.

Tabla 3.3 Características de las emulsiones

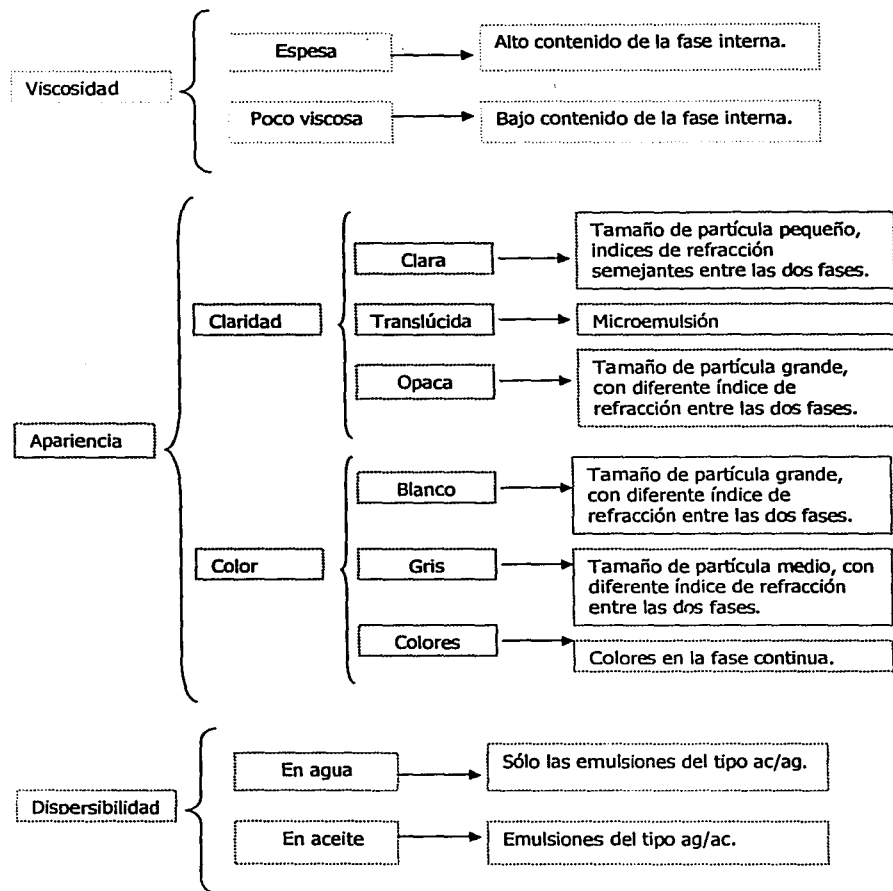
Aceite en agua (o/w)	Agua en aceite (w/o)
Textura cremosa	Tacto graso
Soluble en agua	Soluble en aceite
Conductividad eléctrica mayor	Conductividad eléctrica menor.

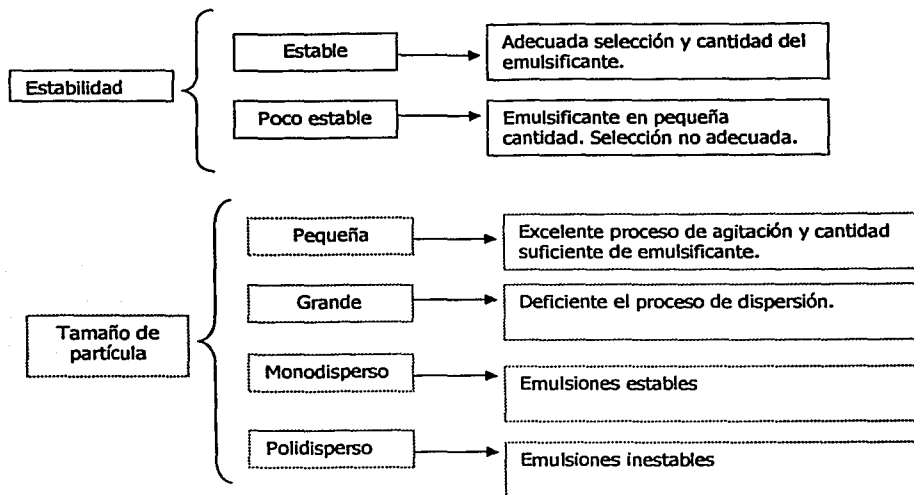
3.4 PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.

Las propiedades físicas de las emulsiones dependen en gran medida de su composición y de su modo de preparación.

W. Griffin hacen una relación, **tabla 3.4**, de las características generales que presentan las emulsiones y sus posibles causas.

Tabla 3.4 Características de las emulsiones



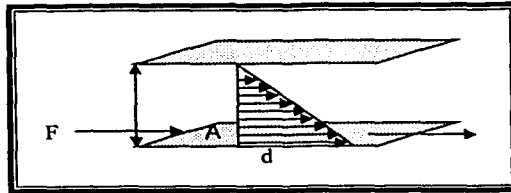


Fuentes: W. Griffin (1989) y Enciclopedia Kirk-Othmer (1996)

3.4.1 Viscosidad.

Una de las propiedades físicas más importante es la resistencia al flujo o viscosidad. La viscosidad es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante que se le aplica. Si observamos la relación entre la fuerza F necesaria para mover un plano de área A , cierta distancia d , respecto a otro plano se ha encontrado que la fuerza es proporcional al área del plano e inversamente proporcional a la distancia ($F \propto A/d$); para hacer una relación directa, se introduce un factor de proporcionalidad que se llama coeficiente de viscosidad ($F = \eta (A/d)$).

Figura 3.5



La viscosidad puede ser considerada como medida de la resistencia de un material a fluir. De hecho, el inverso de la viscosidad se conoce como fluidez. En un material conforme aumenta la oposición al flujo, aumenta su viscosidad. La viscosidad ha sido reportada usando varias unidades. En el sistema CGS la unidad utilizada es el poise ($\text{dina}\cdot\text{seg}/\text{cm}^2$), otra unidad ampliamente usada es el Pascal ($\text{N}\cdot\text{seg}/\text{cm}^2$).

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

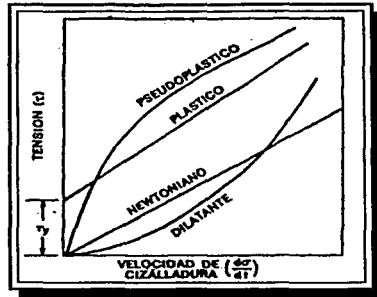
$$\tau = \eta(dv/dt) \quad (46)$$

donde τ es proporcional a dv/dt y por lo tanto η es independiente del gradiente de velocidad. En sistema *no newtonianos* (plásticos) la viscosidad es una función de la proporción de la fuerza, es decir los gradientes muestran una dependencia con respecto al factor de velocidad.

A los fluidos donde la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad se les denomina *pseudoplásticos*. El fluido *dilatante* es el opuesto al pseudoplástico ya que el coeficiente de viscosidad aumenta con la velocidad de corte.

La **figura 3.6** muestra los cuatro tipos de conducta de fluidez: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos y dilatantes.

Figura 3.6



Además de los tipos de fluidos previamente definidos, existen sistemas llamados *tixotrópicos* y *reopéticos*, en los cuales las propiedades de fluidez no dependen solo de la velocidad de corte sino también del tiempo en el que se está aplicando la fuerza de corte en la fluidez tixotrópica la viscosidad disminuye con el tiempo, y viceversa para la reopética.

El que una emulsión sea espesa o diluida, según Sherman, depende de los siguientes aspectos, en la medida que la propia fabricación lo dicte.

- ⇒ Viscosidad de la fase externa.
- ⇒ Viscosidad de la fase interna.
- ⇒ Emulsificante.
- ⇒ El efecto electroviscoso.
- ⇒ Distribución del tamaño de partícula.
- ⇒ Concentración de la fase dispersa.

3.4.1.1 Viscosidad de la fase externa (η_0)

La mayor parte de las ecuaciones indican una proporcionalidad directa entre la viscosidad de la emulsión con la de la fase externa, la cual se puede expresar:

$$\eta = \eta_0(x) \quad (47)$$

donde (x) representa la suma de todas las demás propiedades que pueden afectar la viscosidad y (η) es la viscosidad de la emulsión. En muchas emulsiones el emulsificante se disuelve en la fase externa y de aquí que (η_0) sea la viscosidad de la solución.

3.4.1.2 Viscosidad de la fase interna (η_i)

El efecto de la viscosidad de la fase interna no se ha estudiado a fondo pero la teoría hidrodinámica parece indicar que la viscosidad de la fase dispersa puede tener significado si las gotas se comportan como líquidos. Por lo general lo que sucede es que a menor viscosidad de la fase interna, menor es el diámetro de la partícula; lo que ocasiona un aumento aparente en la viscosidad de la emulsión

3.4.1.3 Agente emulsificante.

Las propiedades reológicas de las emulsiones y suspensiones son afectadas por la naturaleza del agente emulsificante debido a la película interfacial que forma para estabilizar la dispersión. Se afecta la viscosidad del sistema, si la película interfacial es más o menos rígida porque inhibe la circulación interna. También se genera un cambio en la resistencia al flujo, cuando se forman las micelas o se reacomodan.

3.4.1.4 El efecto electroviscoso

Cuando se hace pasar una carga eléctrica, las partículas hidrofóbicas, muestra una viscosidad que excede a la de un sistema similar de partículas sin carga. La contribución del efecto de las cargas será siempre la de aumentar la viscosidad, puesto que el termino electroviscoso siempre será positivo, sin tener en cuenta el signo de la carga.

3.4.1.5 Distribución del tamaño de partícula.

El predominio de este aspecto sobre la viscosidad no se puede estudiar de manera aislada, es necesario contemplar la influencia del agente emulsificante y de la concentración de la fase interna lo que a su vez tiene un efecto en la viscosidad. A menor tamaño de partícula mayor es el área interfacial y por consiguiente mayor la viscosidad. La η puede ser afectada en gran medida cuando la distribución del tamaño de partícula no es unimodal; cuanto más amplia sea la oscilación, menor es la viscosidad, por lo tanto entre más homogénea sea la emulsión, mayor será η .

3.4.1.6 Concentración de la fase dispersa

La concentración de la fase dispersa es un de los factores predominantes en el comportamiento de la viscosidad en los sistemas dispersos. A mayor contenido de gotas, la interacción entre ellas es más elevada y por consiguiente también la viscosidad.

Una emulsión de bajo contenido de la fase dispersa, es aquella que posee un máximo del 20% en volumen, las gotas de estas dispersiones se caracterizan en tener poca interacción entre ellas. Las emulsiones con alto contenido de fase interna son aquellas que ocupan de 60 a 70% del volumen total; en las cuales las interacciones entre gotas dominan el comportamiento de la dispersión. Cuando se tienen emulsiones con una concentración de la fase dispersa por encima del 75% en volumen, las gotas están literalmente en contacto y la emulsión se torna muy viscosa y tiende a romperse o invertirse.

La ecuación clásica que relaciona la viscosidad de una emulsión (η) con la del líquido que forma la fase continua (η_0) y la fracción en volumen (ϕ) es la de Einstein

$$\eta = \eta_0 [1 + 2.5 \phi] \quad (49)$$

Donde la viscosidad de la fase externa (η_0), no es la viscosidad del disolvente puro que forma la fase continua sino la viscosidad de la solución presente, esto es, si la fase continua es agua más aditivos, la viscosidad es la de la solución resultante.

La ecuación de Einstein es de origen teórico y se basa en consideraciones hidrodinámicas de esferas rígidas, con valides para $\phi < 0.02$ y por lo tanto es una ley muy limitada. Sin embargo, cuando la ley se expresa a dilución infinita es bastante exacta (**ecuación 50**).

$$\left[\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1}{\phi} \right]_{\phi \rightarrow 0} = \left[\frac{\eta_{sp}}{\phi} \right]_{\phi \rightarrow 0} = 2.5 \quad (50)$$

donde la fracción η/η_0 se llama viscosidad relativa (η_r), y (η_{sp}) es la viscosidad específica.

Se han deducido un gran numero de ecuaciones que relacionan viscosidad con la concentración volumétrica, aun cuando todas ella se reducen a una serie de potencias

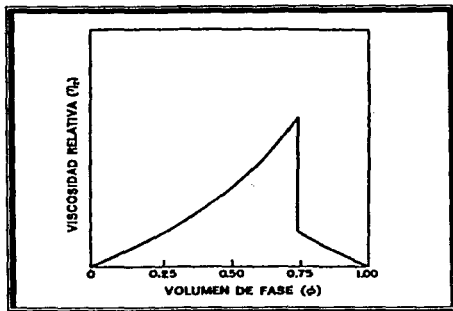
$$\eta = \eta_0 \{1 + k_1\phi + k_2\phi^2 + k_3\phi^3 + \dots\} \quad (51)$$

Donde k_1, k_2, k_3, \dots , son ajustables a variables experimentales. En la práctica las potencias cuadráticas y superiores son despreciables.

Por lo regular la *fracción volumen* (ϕ) de la fase dispersa en una emulsión se puede incrementar hasta un cierto valor crítico, arriba del cual la emulsión tiende a romperse o invertirse. Si se incrementa la proporción de la fase interna las partículas en la emulsión comienzan a aglomerarse y la viscosidad aparente incrementa drásticamente hasta que

se observa una reducción brusca en la viscosidad, que coincide con el *punto de inversión*, como se observa en la **figura 3.7**.

Figura 3.7 Representación de la relación viscosidad-volumen de fase (ϕ).



En el *fenómeno de inversión*; la fase continua y dispersa se intercambian y la emulsión w/o se convierte en o/w; La fase externa pasa a ser la interna y viceversa. Este efecto se debe, a que una vez que tiene lugar la inversión, la concentración de volumen cae bruscamente. Cabe mencionar que la viscosidad máxima se consigue antes del punto de inversión. Por ejemplo, si la inversión (**figura 3.7**) tiene lugar en $\phi=0.74$ para una emulsión o/w valor que corresponde a ϕ para la emulsión invertida es 0.26.

3.4.2 Tamaño de partícula.

El tamaño de las gotas al igual que su distribución son propiedades físicas muy importantes para obtener una dispersión estable; la emulsión tiende a ser más estable con una distribución homogénea y con un menor tamaño de partícula. Los factores que afectan estas propiedades son: método de preparación (orden de mezclado), la energía

suministrada, y la cantidad de las fases al igual que el tipo de agente emulsificante adicionado.

La *energía suministrada* es una de las variables más importantes ya que el tamaño de partícula puede disminuir drásticamente con agitación vigorosa; si la muestra se produce por agitación constante la distribución del tamaño de gota será mas homogéneo o monodispersa. Entre más RPM se utilicen para generar la emulsión el diámetro de las partículas será más pequeño. En algunos casos al preparar la emulsión mediante el *método de inversión* de fases se obtiene una emulsión más homogénea. El tamaño de partícula también disminuye cuando la *diferencia de viscosidades* entre las fases es pequeña.

Al reducir el tamaño de partícula de la emulsión, variara el color y el aspecto de la misma. Por lo que existe una relación directa entre apariencia de la emulsión y el tamaño de partícula (**tabla 3.8**).

Tabla 3.8 Efecto de tamaño de partícula con respecto a la apariencia

Tamaño de partícula	Apariencia
0.05 μ a más pequeñas	Transparentes
0.1 a 0.5 μ	Grises semitransparentes
1 a aproximadamente 0.1μ	Emulsiones blanco-azuladas
Mayores de 1μ	Emulsiones blanco-lechosas
Macroglobulos	Se pueden distinguir dos fases

La transparencia de las emulsiones puede ser el resultado de un tamaño de partícula muy pequeño o que la fase dispersa y continua tengan el mismo índice de refracción. Si los dos líquidos tiene los mismos índices de refracción pero diferente poder óptico de dispersión, entonces no resultara una emulsión trasparente, sino "cromática". Esto es realmente un caso especial del llamado efecto Christiansen.⁽⁷⁾

3.5 EMULSIFICACIÓN.

Una emulsión se obtiene por medio de una *emulsificación*, que consiste de forma general en: agitar una mezcla de agua/aceite/tensoactivo con un artefacto mecánico, en otras palabras, es el proceso por el cual las grasas y aceites se dispersan en agua con la ayuda de un tensoactivo. Existen un gran número de combinaciones para llevar a cabo la emulsificación de un sistema, la dificultad radica en la obtención del resultado deseado puesto que esta supeditado a la formulación, composición, metodología, aparato y condiciones de operación.

Para llevar acabo el proceso de *emulsificación*, es necesario considerar los siguientes aspectos: Técnica de emulsificación, proporción de las fases, cantidad de tensoactivo y maquina emulsificante. Seleccionar la cantidad de la fase dispersa para elaborar la dispersión es el primer paso para obtener los resultados que se desean. Como ya se ha mencionado la cantidad y tipo de emulsificante es relevante porque se reduce el tamaño de partícula de la fase.

3.5.1 Técnicas de Emulsificación.

En todo proceso de emulsificación la única diferencia que existe es el orden de adición de los constituyentes, ya que en todos los casos se tienen dos fases liquidas, por mezclar; una base agua (acuosa) y otra base aceite (oleosa). En este trabajo se nombra fase 1 a la que se encuentra inicialmente en el tanque de dispersión y fase 2 a la que se agrega mediante la bureta.

Tabla 3.9 Técnicas de emulsificación

Nombre del método de emulsificación	Fase 1		Fase 2
Directa, agente en agua	Agua con emulsificante o mezcla de emulsificantes	+	Aceite
Directa, agente en aceite	Agua	+	Aceite con emulsificante o mezcla de emulsificantes
Directa HLB	Agua con el emulsificante que tenga un HLB > 10	+	Aceite con el emulsificante que tenga un HLB < 10
Inversa agente en agua	Aceite	+	Agua con emulsificante o mezcla de emulsificantes
Inversa agente en aceite	Aceite con emulsificante o mezcla de emulsificantes	+	Agua
Inversa HLB	Aceite con el emulsificante que tenga un HLB < 10	+	Agua con el emulsificante que tenga un HLB > 10
Adición alternada	Agente emulsificante o mezcla de tensoactivos	+	Agua Aceite

La Fase 2 es adicionada a la Fase 1

Directa (agente en agua) : El agente o mezcla de emulsificantes se disuelve directamente en el agua y se agrega el aceite como segunda fase.

Directa (agente en aceite) : Al agua se le añade el aceite, en el cual previamente se disolvió el agente emulsificante.

Directa (HLB) : Este método es el más indicado para trabajar con mezclas de tensoactivos. El tensoactivo con un HLB mayor de 10 se disuelve en el agua (**Fase 1**), simultáneamente el agente emulsificante con un HLB menor de 10 en el aceite (**Fase 2**), después se añade la fase dos a la uno.

Inversa (agente en agua) : Al aceite se le añade poco a poco, la fase acuosa con el agente emulsificante previamente disuelto, hasta el punto de inversión (cambio drástico en la viscosidad).

Inversa (agente en aceite) : El tensoactivo o mezcla de ellos se disuelve en la fase oleosa (aceite) y se agrega el agua lentamente hasta que se observa una reducción repentina en la viscosidad.

Inversa (O/LB) : Este procedimiento es ideal para mezclas de tensoactivos. El agente emulsificante lipofílico se disuelve en el aceite (**Fase 1**), y el hidrofílico en el agua (**Fase 2**). La fase dos se agrega lentamente a la fase uno.

Adición alternada : El agua y el aceite se incorporan en pequeñas proporciones al agente emulsificante.

3.5.1.1 Inversión de fases.

Ya se hablo del fenómeno de inversión de fases, pero se hará un mayor hincapié debido a la relevancia que tiene en este trabajo; porque la mayoría de las emulsiones que se obtuvieron se prepararon por la técnica de inversión.

La inversión de fases es el proceso, en el cual la fase continua pasa a ser la dispersa y viceversa. Se ha encontrado que la inversión de fases genera emulsiones duales y que el tamaño de partícula sea más homogéneo. Este fenómeno puede suceder por cambios en la temperatura o en la proporción de las fases; pero también se puede lograr por adición de un nuevo componente al sistema o por el envejecimiento de la emulsión.

La base para comprender el proceso de inversión es la teoría de volumen de fase de Ostwald; al ampliar la concentración de la fase dispersa, va a ir aumentando la viscosidad de forma exponencial hasta las vecindades de $\phi \cong 0.7405$ (punto de inversión), donde va a sufrir una gran caída. Esta teoría tiene grandes excepciones debido a que esta fundada en un caso ideal (las gotas de la fase dispersa tiene que ser

esferas perfectas, no deformables y de diámetro uniforme). Pero no obstante el efecto de la concentración puede tener lugar para otros valores de ϕ .

Becher señala que la gran variación en la concentración de fases, para una inversión es función del tipo y concentración de emulsificante.

La inversión es también de forma aparente función de la temperatura, cuando la concentración del emulsificante es muy baja, la temperatura de inversión es extremadamente sensible a la concentración. A más altas concentraciones la temperatura de inversión ya no cambia con la concentración.

3.5.2 Equipo.

Las fuerzas mecánicas son el principal elemento para la producción de la mayoría de las emulsiones y se genera por equipos eléctricos. Una *maquina emulsificante* se puede definir como un aparato que realiza las siguientes funciones: desintegrar, dispersar, emulsificar y mezclar, diferentes tipos de materiales; además debe de ser capaz de reducir el tamaño de partícula, de tal manera que las gotas logren permanecer en suspensión a fin de conseguir que la emulsión sea estable. Para la fabricación de emulsiones los equipos que se pueden utilizar son: mezcladores simples, homogenizadores, molinos coloidales y aparatos ultrasónicos.

Cada aparato emulsificador tiene una velocidad de agitación óptima y un tiempo de operación adecuado, para producir la emulsión más estable de una mezcla determinada.

Los radios de las gotas de la fase dispersa por lo general disminuyen con el aumento de la velocidad y tiempo de agitación; pero la intensa agitación aumenta el número de colisiones entre las gotas lo que puede ocasionar la ruptura de la emulsión (pag 57).

3.5.2.1 Emulsificación espontánea.

En ciertos casos se ha observado que la emulsificación tenía lugar en ausencia de una agitación mecánica y esto se debe en primera instancia a la difusión de la fase dispersa a través de la interfase, la segunda explicación se basa en una drástica disminución de la tensión interfacial. La tercera teoría es para los casos, en los que un líquido puro orgánico espontáneamente se divide en muchos grumos pequeños cuando se coloca sobre una solución acuosa de un agente tensoactivo. En muchos casos se puede observar la ruptura violenta del líquido; pero no podemos dejar de lado el gran paralelismo que existe entre la emulsificación espontánea y la solubilidad de los constituyentes de una emulsión.

3.6 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

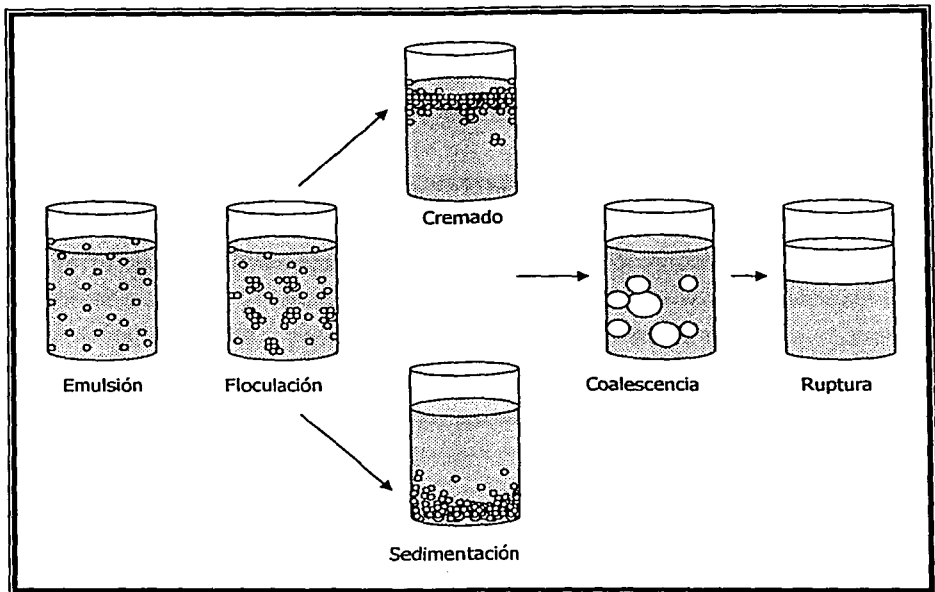
A lo largo de los años se ha tratado de definir que es una emulsión estable, para Griffin es aquella en la que las gotas de la fase dispersa no se aglomeran para formar glóbulos de mayor tamaño; para Grace una emulsión estable es aquella que no se rompe durante un período de tiempo sin estar sometida a algún tipo de tratamiento mecánico o químico; pero para fines industriales es la no coalescencia o sedimentación. Por lo

tanto la noción de estabilidad de las emulsiones es algo relativo, pero en todos los casos se refiere a la ausencia de cambio durante un periodo de tiempo determinado y puede ir desde algunos minutos hasta algunos años.

3.6.1 Ruptura de las emulsiones.

Hablar del concepto de estabilidad necesariamente implica conocer los procesos de inestabilidad de una emulsión, los cuales básicamente son dos; floculación y coalescencia. (figura 3.10)

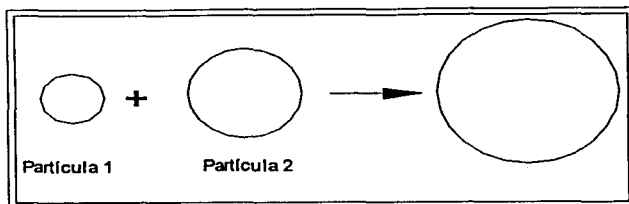
Figura 3.10 Fenómenos característicos de la inestabilidad de una emulsión.



Floculación: Este no es un proceso de ruptura, es la separación de una emulsión en dos secciones; la primera región se caracteriza por tener una concentración alta de la fase dispersa y evidentemente la segunda es una dispersión más pobre (de fase interna) que la original.

La *floculación* es un fenómeno generado por las fuerzas atractivas entre las gotas, en el cual dos o más glóbulos se juntan para formar agregados que se acumulan en la superficie (**cremado**) o en el fondo del recipiente que contiene la emulsión (**sedimentación**) dependiendo de la diferencia de densidades entre las fases. Estos agregados no presentan un cambio en el área de la superficie total, de hecho los glóbulos no pierden su identidad, pero sí pierden su dependencia cinética porque los agregados se mueven como una unidad simple. La *floculación* es un proceso reversible que puede ser contrarrestado con la agitación mecánica. El grado de sedimentación o de cremado de las gotas que forman la fase interna de la emulsión, depende de la tensión superficial, tamaño de partícula y otros factores.

Coalescencia : Es el resultado de las fuerzas que se generan entre las moléculas de dos interfaces en contacto. El fenómeno que se observa es la formación de grandes gotas, por medio de la eliminación de la delgada película interfacial que separa las gotas en contacto, lo que origina la separación total de la fase (ruptura de la emulsión). Esta fusión irreversible ocasiona una reducción en el área interfacial y por consiguiente en la energía libre del sistema. La *coalescencia* es un proceso influenciado por la diferencia de densidades del fluido, la viscosidad y la distribución del tamaño de partícula (**Página 16**).

Figura 3.11 Coalescencia

La ausencia de un tensoactivo en una emulsión favorece la *coalescencia*. Cuando se utiliza una mezcla de emulsificantes la película interfacial resultante posee mayor fuerza y resistencia a la rotura; por lo tanto, las gotitas de emulsión serán menos propensas a modificar su tamaño.

3.6.2 Factores relacionados con la estabilidad de las emulsiones.

Es un hecho desafortunado que no exista una sola teoría que se refiera a la estabilidad de las emulsiones; en realidad cada sistema se comporta de manera diferente. El término de estabilidad es bastante inexacto depende de varios factores: naturaleza y concentración del agente emulsificante, viscosidad, diferencias de densidades, tamaño de partícula, temperatura, presión, envejecimiento, etc.

Viscosidad : con esta propiedad en si no se puede explicar la estabilidad de una emulsión, aunque es generalmente cierto que las emulsiones viscosas son más estables que las móviles. El incremento en la viscosidad de la fase externa provoca un aumento en la estabilidad de la emulsión, ya que las gotas de la fase dispersa se mantienen suspendidas con una mayor facilidad.

Diferencia de densidades : Las emulsiones están constituidas por líquidos Inmiscibles que tienden a separarse, por diferencia de densidades; para evitar esto y favorecer la estabilidad, la densidad de la fase interna debe ser lo más semejante posible a la de la externa.

Tamaño de partícula : 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 y con diámetros mayores

Envejecimiento de las emulsiones : Generalmente, las emulsiones disminuyen su estabilidad con el paso del tiempo porque la distribución del tamaño de gota tiende a ser más difusa y el radio cada vez más grande. Si a una emulsión w/o no se le somete a ningún tratamiento durante un intervalo de tiempo, un cierto porcentaje de agua se separará de la emulsión.

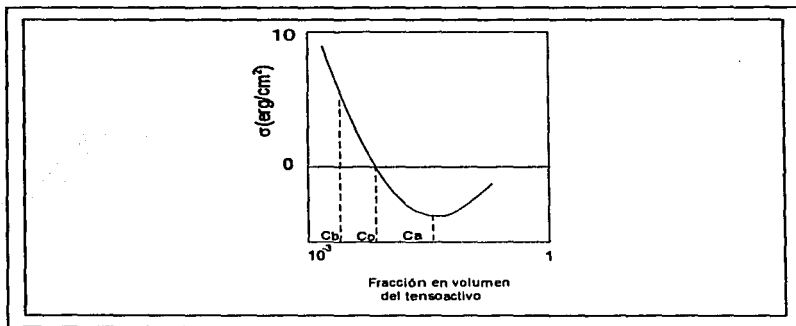
La ***temperatura*** : Afecta considerablemente el comportamiento de las emulsiones; generalmente, el incremento de esta propiedad causa inestabilidad en la emulsión debido que a mayor temperatura mayor es la energía cinética entre las moléculas y la posibilidad de chocar y coalescer

La ***presión*** : Es un factor que modifica las características de la emulsión. Entre más elevada sea la dispersión que se obtenga, será más fina. Para obtener emulsiones uniformes y evitar su ruptura es necesario que la presión permanezca constante.⁽¹⁷⁾

Naturaleza y concentración del agente emulsificante : Es evidente que el agente emulsificante juega un papel muy importante en la estabilidad de las dispersiones; pero hay que considerar que no existe un emulsificante que sirva para generar todas las emulsiones que conocemos, de hecho regularmente se emplea una ***mezcla de***

tensoactivos (uno hidrofílico y otro lipofílico), los cuales al formar una **película interfacial** más compleja aumentan la estabilidad de la emulsión. Se puede esperar que la estabilidad de la emulsión aumente con el incremento de la concentración del estabilizante, pero esto no es una regla general, lo que si se ha demostrado es que la tensión interfacial (σ), decrece con el incremento en la concentración del tensoactivo (**Figura 3.12**). Como ya se ha mencionado, un tensoactivo tiene la tarea de bajar la tensión interfacial para facilitar la formación de una emulsión, y al mismo tiempo logra que esta sea lo más estable posible de acuerdo con los requerimientos termodinámicos. En teoría, un valor mínimo en la **tensión interfacial** o de la energía libre de superficie conduce a una mayor estabilidad del sistema emulsificado. Sin embargo una tensión interfacial mínima es una condición necesaria pero no suficiente para asegurar la estabilidad de la emulsión. ⁽⁷⁾

Fig. 3.12 Tensión interfacial de una interfase plana en función de la concentración de tensoactivo. La parte negativa de la curva es hipotética.

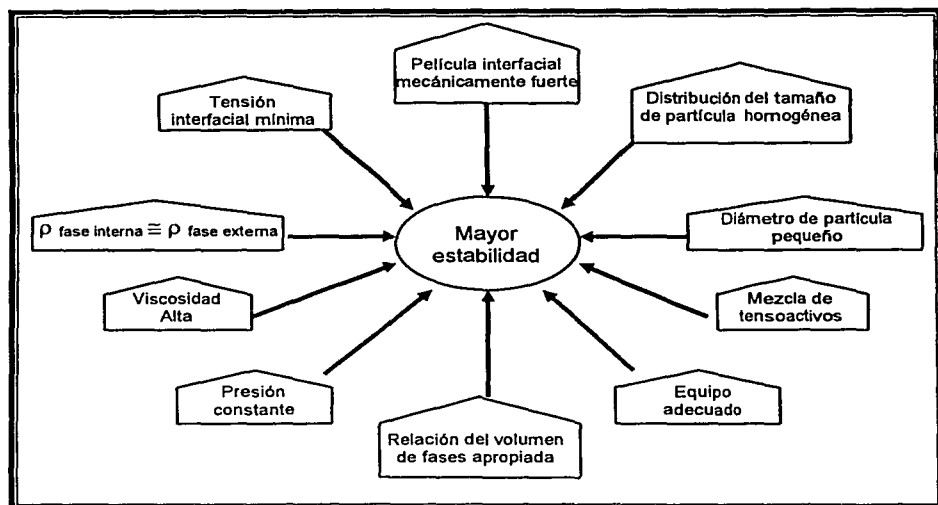


Las emulsiones se puedan estabilizar por sólidos finamente divididos o electrolitos. Las **partículas sólidas**, estabilizan a las emulsiones si el ángulo de contacto entre los dos líquidos y la superficie de la partícula favorecen la adsorción de estos materiales en la

interfase líquido-líquido. La adición de un electrolito incrementará las fuerzas de repulsión de la doble capa, las cuales trabajan para estabilizar las partículas coloidales.

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 esta asociado con un valor particular de **HLB**.⁽¹⁷⁾

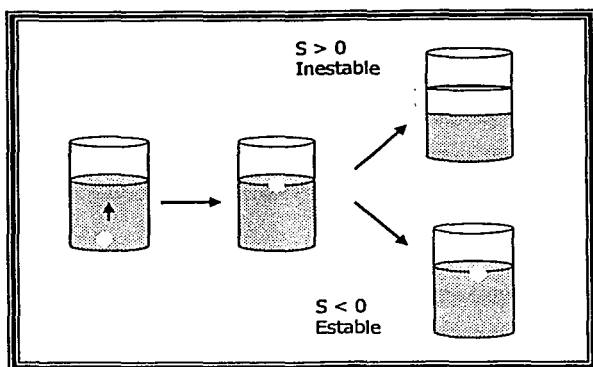
Figura 3.13 Factores que favorecen la estabilidad de una emulsión



Coefficiente de extendido : Existe una correlación entre el coeficiente de extendido de las fases y la estabilidad de las dispersiones; la cual se ilustra en la figura 3.14. Si una gota de aceite (fase dispersa) se desplaza hacia la superficie, al llegar a ella puede extenderse o no en la superficie. En el primer caso se formara una película de aceite y la repetición del proceso ocasionara la ruptura de la emulsión, por lo tanto para

garantizar una condición de estabilidad máxima, se requiere que el *coeficiente de extendido* (S) sea negativo.

Figura 3.14 Coeficiente de extendido.



La variación del *coeficiente de extendido*, en un sistema particular aceite-agua es consecuencia del HLB, razón por la cual puede ser empleado para determinar rápidamente el valor del Balance Hidrofílico-Lipofílico, pero no hay que olvidar que (S) depende en alguna medida de la concentración del tensoactivo. La concentración de emulsificante podría servir para cambiar el signo del *coeficiente de extendido* al valor negativo deseado.

3.6.3 Pruebas de estabilidad

La mayoría de las emulsiones comerciales deben cumplir con ciertos requerimientos de estabilidad y para eso se realizan diferentes pruebas: centrifugación, cambios de temperatura (congelación y calentamiento), velocidad de formación de nata (cremado) y envejecimiento.

Envejecimiento: Esta prueba es microscópica nos ayuda a determinar la vida media del producto al realiza un seguimiento visual con respecto al tiempo, de las propiedades de la emulsión.

Temperatura: La estabilidad de las emulsiones con respecto a la temperatura es de gran importancia práctica, puesto que las emulsiones comerciales tienen que estar almacenadas por mucho tiempo en lugares donde pueden estar expuestas a temperaturas extremadamente altas o bajas. Esta prueba de estabilidad acelerada consiste en someter las muestras a cambios drásticos de temperatura.

Centrifugación: Las emulsiones se colocan en una centrífuga y se determina el volumen de sedimentación, a menor sedimentación en un tiempo determinado, evidentemente mayor estabilidad.

Campos eléctricos: Consiste en someter una emulsión a diferentes gradientes eléctricos y observar su comportamiento.

Velocidad de formación de nata: La formación de nata o cremado en una emulsión es un indicio de inestabilidad, razón por la cual se lleva acabo esta prueba macroscópica. La cual es realizada de forma visual a temperatura ambiente.

Tamaño de partícula: Para determinar correctamente la estabilidad de una dispersión los métodos ópticos macroscópicos son un tanto subjetivos. La evaluación del tamaño de partícula es una herramienta mucho más confiable, la desventaja que tiene es el costo del equipo que realiza las determinaciones.

4 *Desarrollo experimental*

El presente capítulo describe la metodología experimental realizada para lograr la emulsificación de aceite en agua por medio de un solo tensoactivo o mezcla binaria de tensoactivos, al igual que las pruebas que determinan la estabilidad de las emulsiones y los equipos empleados.

4.1 DEFINICIÓN DE LOS SISTEMAS DE TRABAJO.

A lo largo de este trabajo se ha hecho hincapié en que uno de los factores determinantes en la elaboración de emulsiones, es el tensoactivo a emplear. El definir cual es el emulsificante ideal para un determinado sistema no es tan sencillo y para ello se utilizan diferentes herramientas. Para demostrar que el *homomorfismo aceite-tensoactivo* es un nuevo método de selección que reduce el trabajo experimental y que además produce emulsiones más estables. Se elaboro un número de muestras arbitrario para once sistemas diferentes, los primeros ocho emulsifican aceite mineral (*Nujol*) y los últimos tres alcohol tridecílico (*Symprof*). Todos se caracterizan por estar conformados por agentes emulsificantes distintos, como se puede observar en las siguientes tablas.

Tabla 4.1 Sistemas de aceite mineral

	Sistema	Tensoactivo 1	Tensoactivo 2
A	Aceite mineral / HOSE / Agua	HOSE: Hexaoleato de sorbitol etoxilado	
B	Aceite mineral / C ₁₃ E ₆ / Agua	C₁₃E₆ Alcohol tridecílico etoxilado	
C	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ / Agua	C₁₈E₂₁ Alcohol estearílico etoxilado	
D	Aceite mineral / NF ₁₂ + NF ₂ / Agua	NF₂ Nonil fenol etoxilado	NF₁₂ Nonil fenol etoxilado
E	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ + C ₁₆ E ₂ / Agua	C₁₈E₂₁ Alcohol estearílico etoxilado	C₁₆E₂ Alcohol cetílico etoxilado
F	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₁ + C ₁₈ =E ₂ / Agua	C₁₈E₂₁ Alcohol estearílico etoxilado	C₁₈=E₂ Alcohol oléico etoxilado
G	Aceite mineral / C ₁₈ =E ₂₀ + C ₁₈ =E ₂ / Agua	C₁₈=E₂₀ Alcohol oléico etoxilado	C₁₈=E₂ Alcohol oléico etoxilado
H	Aceite mineral / C ₁₈ E ₂₀ + C ₁₈ =E ₂ / Agua	C₁₈OE₂₀ Alcohol estearílico etoxilado	C₁₈=E₂ Alcohol oléico etoxilado

El aceite mineral es una mezcla líquida de hidrocarburos saturados proveniente del petróleo, insoluble en agua pero soluble en benceno, éter y cloroformo, tiene viscosidad relativa de 0.827 a 0.890. Es prácticamente transparente. La densidad del aceite ligero es de 0.83-0.86, y la del aceite pesado es de 0.875-0.905. Su tensión superficial a 25° es de 35 dinas/cm

4.2 Sistemas de alcohol tridecílico

	Sistema	Tensoactivo 1	Tensoactivo 2
I	Alcohol tridecílico / C ₁₃ E ₆ / Agua	C ₁₃ E ₆ Alcohol tridecílico etoxilado	
J	Alcohol tridecílico/ C ₁₃ E ₆ + C ₁₂ E ₂₃ / Agua	C ₁₃ E ₆ Alcohol tridecílico etoxilado	C ₁₂ E ₂₃ Alcohol láurico etoxilado
K	Alcohol tridecílico / C ₁₃ E ₁₀ / Agua	C ₁₃ E ₁₀ Alcohol tridecílico etoxilado	

4.1.1 Selección de emulsificantes

Para fabricar esta serie de emulsiones la selección de tensoactivos se hizo con base a dos diferentes métodos **HLB** y **teoría de momentos**. Se utilizaron distintos tipos de tensoactivos, estructuralmente hablando, con la finalidad de comprobar que el *homomorfismo aceite-tensoactivo* es una nueva arma de selección.

Gracias a la **teoría de momentos** la cantidad de tensoactivos posibles para emulsificar el aceite se redujo considerablemente; ya que no todos cumplen con las condiciones establecidas por este método de selección, la proporción destinada para dispersar un aceite debe ser del 50% en peso, y la diferencia entre del **HLB** de cada tensoactivo tiene que ser igual al valor de **HLBR**.

$$HLBR = HLBM = HLB_1 * X_1 + HLB_2 * X_2 \quad (52)$$

$$HLBR = HLB_1 - HLB_2 \quad (53)$$

Los once sistemas con los que se trabajó utilizan tensoactivos no iónicos etoxilados y se espera que todos formen emulsiones estables con excepción de \mathcal{D} (Aceite mineral / NF₁₂

+ NF_2 / Agua) para demostrar que *el homomorfismo aceite-tensoactivo* es un método de selección de emulsificantes eficiente.

Diez de los once sistemas (*A, B, C, E, F, G, H, I, J, y K*) se caracterizan por cumplir con las especificaciones del método de selección de *homomorfismo aceite-tensoactivo*, presentado en este trabajo; ya que la parte hidrofílica del emulsificante tiene la misma forma que el aceite. Ambas estructuras químicas son lineales la única diferencia consiste en el tamaño de la cadena hidrocarbonada.

El sistema *D* tiene como finalidad confirmar que la herramienta *homomorfismo aceite-tensoactivo* es un nuevo método de selección de emulsificantes; al no formar emulsiones estables ya que no presenta ninguna semejanza en la estructura química del aceite con respecto a la mezcla de binaria de tensioactivos.

En la **tabla 4.3** se presentan las características de los emulsificantes utilizados en el trabajo experimental, en la cual:

S – Soluble, claro, sin dejar de considerar que es posible que contenga pequeñas trazas de material no disuelto.

H – Soluble con trazas, turbio o con opalescencias en apariencia pero sin mostrar una gran separación de material.

D – Insoluble, disperso o emulsificado o continua separación de fases. Al mezclar puede tornarse claro, translucido o lechoso.

I – Insoluble, gran separación de fases, rápida separación aun cuando se realiza agitación.

G – Insoluble, con formación de gel o masas semisólidas. (CP est = estimado a partir del punto de enturbiamiento, GN est = estimado a partir de números de grupos).

Tabla 4.3 Características de los tensoactivos empleados

	NOMBRE	HLB	ESTADO Y COLOR A 25°C	VISCOSIDAD A 25 °C O PUNTO DE VACIADO	SOLUBILIDAD A 25°C			
					Agua		Aceite mineral	
					1%	10%	1%	10%
HOSE	Hexaoleato de sorbitol etoxilado	10.2	Líquido amarillo	185 cs	D	D	S	S
C₁₈E₂₁	Alcohol estearílico etoxilado	15.5	Cera sólida blanca	45°C	D	D	I	I
C₁₈-E₂₀	Alcohol oléico etoxilado	15.3	Sólido color crema	33°C	S	S	I	I
C₁₈-E₂	Alcohol oléico etoxilado	4.9	Líquido incolore	30cs	I	I	S	S
C₁₈E₂₀	Alcohol cetil etoxilado	15.3	Sólido blanco	38°C	H	D	D	I
C₁₆E₂	Alcohol cetil etoxilado	5.3	Sólido blanco	33°C	I	I	S	H
C₁₂E₂₃	Alcohol láurico etoxilado	16.9	Sólido blanco	33°C	I	I	H	D
C₁₃E₆	Alcohol tridecílico etoxilado	11.4	Líquido incolore con sólidos suspendidos.	16°C	D	I	I	I

A continuación en una serie de tablas se muestra la justificación por la cual se escogió cada tensoactivo o mezcla de ellos.

Todos los sistemas que cumplan con las siguientes condiciones, estipuladas por las diferentes herramientas de selección de emulsificantes deben de formar emulsiones estables y con esto contribuir a la demostración de que el *homomorfismo*

aceite-tensoactivo en conjunto con la **teoría de momentos** y el **HLB** es una nueva arma para definir cual es el emulsificante ideal.

1. $HLB_1 X_1 = HLBR$
2. X_1 y $X_2 = 50\%$ en peso
3. $HLB_1 = HLBR + HLBR / 2$
4. $HLB_2 = HLBR - HLBR / 2$
5. Semejanza en la estructura química de la parte hidrofóbica del tensoactivo con el aceite por dispersar

En el **sistema A** solo se utilizo un tensoactivo, **HOSE**, porque el valor del Balance Hidrofílico-Lipofílico del emulsificante es casi igual al requerido por el aceite. Este emulsificante simple con las restricciones antes mencionadas.

El **sistema B** al igual que el anterior solo emplea un tensoactivo hidrofílico, con el fin de determinar la relación entre la estructura química del tensoactivo y la del aceite. El $C_{13}E_6$ tiene un valor de HLB por encima del HLBR por lo que no cumple con las condiciones anteriores.

El **sistema C** se constituye por un solo tensoactivo de tipo hidrofílico, $C_{18}E_{21}$; pero a diferencia con los otros sistemas pertenece químicamente a otra familia. El valor de su HLB esta muy por encima del HLBR por lo que no cumple con todas las restricciones anteriores

El **sistema D** esta conformado por una mezcla de tensoactivos de la familia química de los **nonil fenol**, la cual cumple satisfactoriamente con la teoría de momentos y por ende con el HLBR del aceite mineral, pero no cumple con el metodo de selección de emulsificantes homomorfismo aceite – tensoactivo.

Tabla 4.4 *Sistema D*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
Nonil fenol con 12 moles de oxido de etileno.	14.2	50 %	7.1
Nonil fenol con 2 moles de oxido de etileno.	5.7	50 %	2.85
Suma	19.9	1	9.95

El *sistema E* maneja una mezcla de emulsificantes, $C_{18}E_{21}$ y $C_{16}E_2$, que cumple en su totalidad con la teoría de momentos porque al utilizar una proporción en peso del 50 % para cada tensoactivo, que origina que el HLBM sea igual al HLBR. La relación que se debe guardar entre el HLB individual de cada tensoactivo también es la idónea. El sistema aceite mineral/ $C_{18}E_{21}$ + $C_{16}E_2$ / agua cumple con las restricciones de todos los métodos de selección empleados, incluyendo el de homomorfismo aceite – tensoactivo.

Tabla 4.5 *Sistema E*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
Alcohol estearílico etoxilado.	15.5	50 %	7.75
Alcohol cetílico con etoxilado.	5.3	50 %	2.65
Suma	20.8	1	10.4

El *sistema F* también utiliza una mezcla de tensoactivos, $C_{18}E_{21}$ y $C_{18}E_2$ que cumple con las condiciones del método de selección del HLBR y la teoría de momentos, emplea el mismo tensoactivo afín al agua que el sistema anterior, pero él afín al aceite es diferente. El sistema (aceite mineral/ $C_{18}E_{21}$ + $C_{18}E_2$ / H_2O) al presentar una similitud estructural entre la mezcla binaria de emulsificante y el aceite satisface las condiciones de elección homomorfismo aceite – tensoactivo.

Tabla 4.6 *Sistema F*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
Alcohol estearílico etoxilado	15.5	50 %	7.75
Alcohol oléico etoxilado.	4.9	50 %	2.45
Suma	20.4	1	10.2

El *sistema G* cumple con todas las condiciones postuladas por lo distintos metodos de selección, pero se diferencia de los sistema anteriores porque los tensoactivos empleados, $C_{18}=E_{20}$ y $C_{18}=E_2$, son del mismo tipo (éteres oleicos), pero con diferente número de moles de oxido de etileno.

Tabla 4.7 *Sistema G*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
Alcohol oléico con veinte moles de OE	15.3	50 %	7.65
Alcohol oléico con dos moles de OE	4.9	50 %	2.45
Suma	20.2	1	10.1

El *sistema H* utiliza como tensoactivo lipofílico, el mismo que el anterior pero el afín al agua es un alcohol cetílico etoxilado. Esta mezcla de emulsificantes si cumple con los métodos de selección; HLB, teoría de momentos y homomorfismo aceite – tensoactivo.

Tabla 4.8 *Sistema H*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
Alcohol cetílico etoxilado	15.3	50 %	7.65
Alcohol oleico con dos moles de OE	4.9	50 %	2.45
Suma	20.2	1	10.1

El *sistema I, J y K* desempeñan un papel fundamental en este trabajo porque presentan un **homomorfo** en tamaño y forma la parte hidrofóbica del tensoactivo y el aceite a dispersa. La diferencia de un sistema a otro son las características de los emulsificantes. El *sistema I* emplea un alcohol tridecílico con seis moles de óxido de etileno ($C_{13}E_6$) para emulsificar un alcohol tridecílico, su inconveniente es que el HLB de este tensoactivo no es igual al HLB_R; por lo tanto no cumple con todas las condiciones de los métodos de selección preestablecidos.

El *sistema J* está conformado por una mezcla de tensoactivos $C_{13}E_6$ y $C_{12}E_{23}$, que cumple con la teoría de momentos y por otro lado con la selección de emulsificantes en base al homomorfismo aceite – tensoactivo por lo que sí cumple con todas las restricciones de los métodos de selección

Tabla 4.9 *Sistema J*

Tensoactivo	HLB	% en peso	HLBM
$C_{13}E_6$	11.4	50 %	5.7
$C_{12}E_{23}$	16.9	50 %	8.45
Suma	28.03	1	14.15

El *sistema K* (alcohol/ tridecílico / $C_{13}E_{10}$ / H_2O) es el más adecuado para confirmar que la selección de un tensoactivo en función del homomorfismo existente entre el emulsificante y el aceite es una excelente herramienta, por que reduce el trabajo experimental y genera emulsiones más estables. Debido a que el alcohol tridecílico (aceite) presenta un homomorfo en la forma y tamaño con respecto al alcohol tridecílico etoxilado (tensoactivo). Además este sistema cumple satisfactoriamente con las limitaciones de los otros métodos de selección.

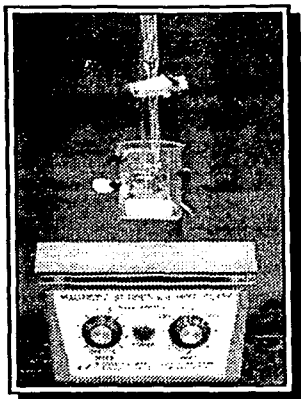
4.2 MANUFACTURA DE LAS EMULSIONES.

La manufactura de una 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 al líquido correspondiente, en el caso de que sean sólidos se requiere fundirlos para obtener una fase homogénea. La emulsificación se inicia en el momento que el equipo se encuentra a la temperatura específica para cada sistema en el capítulo de resultados; a flujo constante (25ml/10min), se adiciona la **Fase 2** a la **Fase 1**; la velocidad de la dispersión dependerá del comportamiento de la emulsión (viscosidad), evitando la formación de espuma. Al terminar la adición de los líquidos, comienza la etapa de enfriamiento, la dispersión se vierte en una bureta de 50 ml en la cual se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, en este momento comienza la etapa de estabilización en la cual las características reológicas ya no cambian.

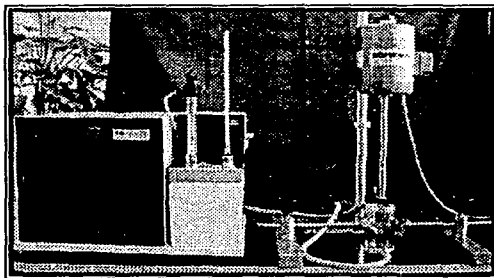
La fabricación de emulsiones puede ser un proceso complicado ya que depende de un gran número de variables, las cuales se clasifican esencialmente en tres; equipo emulsificante, método de emulsificación y selección del tensoactivo.

4.2.1 Equipo

La mayoría de las emulsiones se producen por medio de fuerzas mecánicas, las cuales en esta ocasión fueron producidas por dos equipos emulsificantes diferentes; un agitador magnético y un equipo de dispersión.

Figura 4.10 Agitador magnético

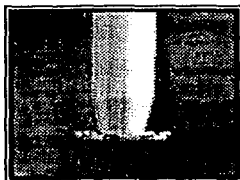
El primer equipo está conformado por una parrilla magnética, la cual hace girar un imán para producir la turbulencia necesaria en el proceso de emulsificación, y de ser preciso también le proporciona calor al sistema. La emulsión se fabrica en un recipiente de vidrio con una capacidad de 80 ml donde se coloca la fase inicialmente continua y por medio de una bureta graduada de 50 ml se agrega la fase dispersa.

Figura 4.11 Equipo de dispersión y equipo de enfriamiento (regulador de temperatura)

El segundo aparato de emulsificación, que se muestra en la **figura 4.11**, es un dispersor de gran potencia (DISPERMAT CV), 500 watt, con un intervalo de velocidad de cero a veinte mil r.p.m. utilizando una propela, **figura 4.12**, de alta velocidad de 2 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 contenedor de vidrio que tiene una capacidad de 120 ml.

Como es necesario controlar la temperatura durante el proceso de emulsificación, se uso un líquido controlante (agua), que circula a través de todo el sistema. En un baño (HAAKE NK 27), es previamente acondicionado, con un sistema de calentamiento por resistencias, enfriamiento vía compresor.

Figura 4.12 Propela del dispersor



4.2.2 Método de emulsificación.

A lo largo de la experimentación se utilizaron diferentes técnicas de dispersión con el fin de encontrar la más adecuada en cada sistema, en términos de estabilidad de la emulsión. Como se indica en el **capítulo III** existen siete diferentes métodos de emulsificación, los cuales se enumeran a continuación ya que en las tablas de resultados se hace referencia a ellos.

Tabla 4.13 Métodos de emulsificación

Método de emulsificación	
1.-	Directa (agente en agua).
2.-	Directa (agente en aceite).
3.-	Directa (HLB).
4.-	Inversa (agente en agua).
5.-	Inversa (agente en aceite).
6.-	Inversa (HLB).
7.-	Adición alternada.

La mayoría de las emulsiones se efectuaron con el tensoactivo disuelto en el aceite por medio del método de inversión de fases, el cual se caracteriza por manifestar un aumento en la viscosidad hasta el punto de inversión, en el cual la resistencia al flujo se reduce drásticamente. Hay que considerar que cada sistema se comporta de manera diferente y que no en todos se puede distinguir el punto de inversión a simple vista; razón por la cual es menester comprobar el tipo de emulsión que se obtuvo. Para identificar cuando una emulsión es aceite en agua o agua en aceite, existe la prueba de conductividad eléctrica, solubilidad en agua o solubilidad del colorante, en este caso a todas las emulsiones se le agrego un colorante (azul de metileno) soluble en agua, el cual tiñe de azul todas las dispersiones confirmando el hecho de que las emulsiones son o/w, lo que indica que la cantidad de agua adicionada fue la necesaria para que la dispersión se invirtiera.

4.3 PRUEBAS DE ESTABILIDAD.

Para determinar la estabilidad de una dispersión existen diferentes pruebas. En este trabajo se emplearon tres; la *aparición con respecto al tiempo, temperatura y tamaño de partícula*. La primera consistió en realizar un seguimiento visual de las

características generales de la emulsión con respecto al tiempo para todos los sistemas. La prueba de temperatura, somete las muestras del *sistema J* a un incremento de temperatura, se colocaron en una bureta y se introdujeron en una mufia (Fisher Vacumm Ovel) a una temperatura inicial de 50°C hasta determinar el rompimiento de la emulsión. La ultima prueba se realizo únicamente para muestras del *sistema J* con la finalidad de observar el efecto producido por la variación de la cantidad de tensoactivos sobre el tamaño de partícula y por ende sobre la estabilidad de la emulsión; la determinación del tamaño de partícula se realizo analíticamente con las observaciones de imágenes obtenidas del microscopio óptico de luz invertida (CARL ZEISS ICM 405), el cual esta conectado a una computadora que incluye un software BIOMED para análisis de datos e imágenes de partículas, que incluye una cámara de video SANYO modelo VDC 3825 instalada en el porta lente del microscopio para proyectar la imagen hacia un monitor (T.V.JAVELIN) donde es rastreada, grabada y fotografiada por una cámara digital SONY para su análisis posterior.

4.4 DIAGRAMAS TERNARIOS

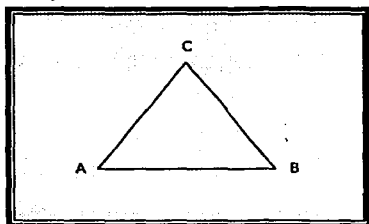
Es menester explicar el funcionamiento de los diagramas de fases porque las pruebas experimentales realizadas se analizaron basándose en la proporción de los componentes que las conforman. Un diagrama ternario ejemplifica gráficamente un sistema con temperatura y presión constantes; de tres componentes de cualquier composición con un solo punto dentro del triangulo equilátero.

Esta representación se basa en las propiedades de los triángulos equiláteros; los vértices del triangulo que denominaremos *A*, *B* y *C* (**figura 4.14**); representan el 100 % de *A*, de *B* y de *C*. Cualquier punto que se encuentre sobre la línea que va de *A* a *B* representa un sistema que tiene 0% de *C*. Las líneas paralelas a *AB* son los diferentes porcentajes de *C*. Las líneas paralelas a *BC* determinan el por ciento de *A*. Para saber la

cantidad porcentual de B que tiene nuestro sistema utilizamos la siguiente relación:
 $X_a + X_b + X_c = 1$ o leemos en el diagrama sobre las líneas paralelas a AC.

Figura 4.14

Representación de los vértices de un triángulo



5 Resultados

El objetivo de este trabajo es facilitar la selección de un agente emulsificante con base en el homomorfismo existente entre la fase oleosa y la propuesta de emulsificante.

Para todos los sistemas la fase continua es agua, la fase interna para la mayoría de las emulsiones es *aceite mineral* (tabla 4.1) y para otras el *alcohol tridecífico* (tabla 4.2). Por lo general en las dispersiones el HLB_1 o el HLB_2 según sea el caso es igual al $HLBR$. Al utilizar una mezcla de tensoactivos la proporción con la que frecuentemente se trabaja trata de cumplir con la teoría de momentos ($X_1=50\%$ y $X_2=50\%$); por condiciones de equilibrio de los valores individuales de HLB por simetría cumplen con la **ecuación 54 y 55**

$$HLB_1 = HLBR + \frac{HLBR}{2} \quad (54)$$

$$HLB_2 = HLBR - \frac{HLBR}{2} \quad (55)$$

5.1 ACEITE MINERAL / HOSE / H₂O (SISTEMA A)

El primer sistema estudiado, esta constituido por agua, aceite mineral y el hexaoleato de sorbitol etoxilado (HOSE). EL $HLBR$ del aceite es 10 y el emulsificante utilizado tiene un HLB de 10.2, razón por la cual solo se utilizo un solo tensoactivo y no una mezcla ya que HLB individual es igual al balance hidrofílico-lipofílico requerido.

Tabla 5.1 Componentes del *Sistema A*.

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral
Tensoactivo (hidrofílico, HLB > 10)	Hexaoleato de sorbitol etoxilado (HOSE)
HLB del tensoactivo	10.2

En las pruebas se encontró que el método ideal para realizar la emulsificación del sistema *Aceite mineral / HOSE / H₂O* es el de inversión con el emulsificante solubilizado en el aceite. El tensoactivo utilizado como emulsificante se caracteriza por tener un HLB = 10.2, por lo cual es considerado un emulsificante del tipo intermedio, es decir soluble en agua y/o aceite; gracias a esta característica la emulsificación se puede realizar a temperatura ambiente y al estado líquido en el que se encuentra.

Tabla 5.2 *Sistema A*

Condiciones de operación	
Temperatura	Ambiente (23- 25 °C)
Presión	Atmosférica
Equipo	Agitador magnético
Tiempo de agitación	30 o 60 min

El hexaoleato de sorbitol tiene, cuarenta moles de óxidos de etileno, seis cadenas hidrocarbonadas con una insaturación la cual permite trabajar a temperatura ambiente porque se presenta en estado líquido. Estas estructuras químicas son las que permiten la emulsificación y logran la estabilidad de la emulsión debido a que el tensoactivo genera una capa interfacial que impide la coalescencia y la parte hidrocarbonada de HOSE se acomoda ordenadamente con la estructura del aceite mineral.

En la siguiente tabla se muestra la relación de fases de diferentes pruebas del *Aceite mineral /HOSE /H₂O*

Tabla 5.3 Resultados del sistema *Aceite mineral /HOSE /H₂O*

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T / T+O	Se forma la emulsión	Volumen de agua en la inversión (ml)
1	44%	51%	6%	10%	Estable	13.5
2	45%	49%	6%	11%	Estable	18.5
3	54%	40%	6%	13%	Estable	24
4	56%	37%	7%	15%	Estable	30.8
5	68%	26%	6%	20%	Estable	53
6	70%	28%	2%	5%	NO	No se pudo determinar.
7	75%	21%	4%	17%	Estable	No se pudo determinar.
8	79%	20%	1%	5%	NO	57
9	81%	16%	3%	17%	Estable	No se pudo determinar.
10	94%	5%	1%	15%	Inestable	X
11	94%	5%	1%	9%	NO	X

Donde:

Estable: Estabilidad mayor a noventa días.

Inestable: Estabilidad menor a dos horas.

No: Segregación instantánea.

W: Porcentaje en peso de agua.

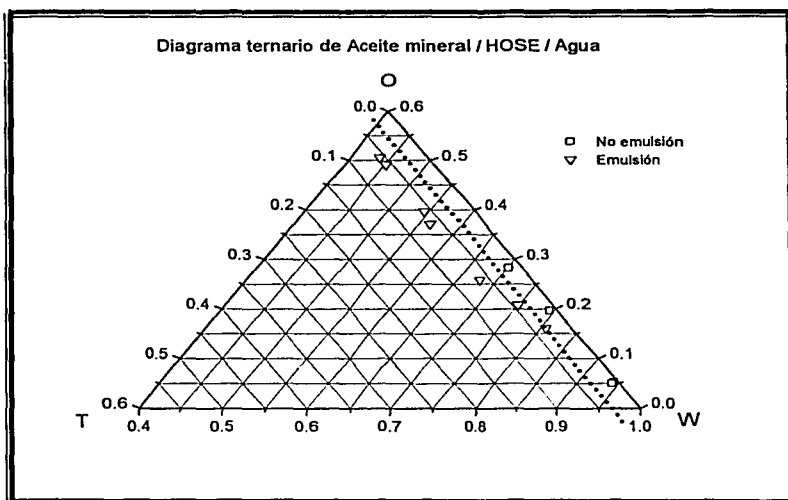
O: Porcentaje en peso de aceite.

T: Porcentaje en peso tensoactivo o mezcla de tensoactivos.

- T/T+O: Porcentaje en peso de tensoactivo o mezcla de tensoactivos, en base aceite.
- T₁/T+O: Porcentaje en peso del tensoactivo hidrofílico, en base al aceite.
- T₂/T+O: Porcentaje en peso del tensoactivo hidrofóbico, en base al aceite

A partir de estos datos se construyo el **diagrama ternario 5.4**, en donde se observa que la concentración de tensoactivo mínima para lograr la emulsificación es de 4 % base mezcla. El intervalo de concentración de agua, a la cual se obtuvo una emulsión estable es de 44 a 81% y por ende la concentración de la fase dispersa va de 16 a 51 %, lo que indica que solo se obtuvieron emulsiones de baja y media concentración de la fase dispersa.

Diagrama ternario 5.4 Del *sistema A*



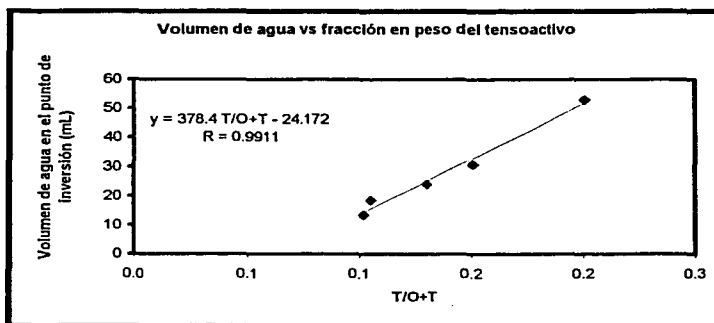
..... limite de estabilidad. 0.4 Tensoactivo.

En la columna de volumen de agua en la inversión de la **tabla 5.3** indica la cantidad de agua necesaria para que se lleve a cabo la inversión de las fases. En algunos casos no se determinó debido a que se agregó agua por encima del punto de inversión.

El **sistema A** se caracteriza por ser un claro ejemplo de la inversión de fases; al agregar el agua al aceite, que ya contiene el tensoactivo, la viscosidad aumenta hasta el punto de inversión donde decae bruscamente.

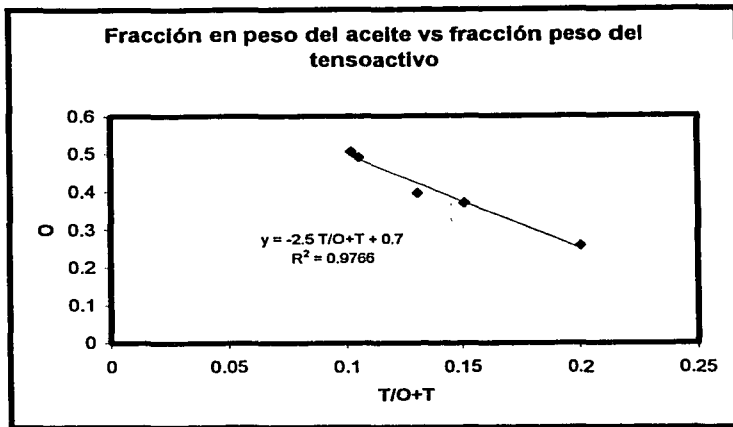
Existe una relación directa entre la cantidad de tensoactivo ($T/T+O$) y la fracción en peso del aceite y el agua, como se puede apreciar en las gráficas siguientes. En las **gráficas 5.5, 5.6 y 5.7** se analiza el comportamiento del volumen de agua en el punto de inversión, fracción en peso de agua y fracción en peso del aceite con respecto a la fracción en peso de tensoactivo base aceite.

Gráfica 5.5

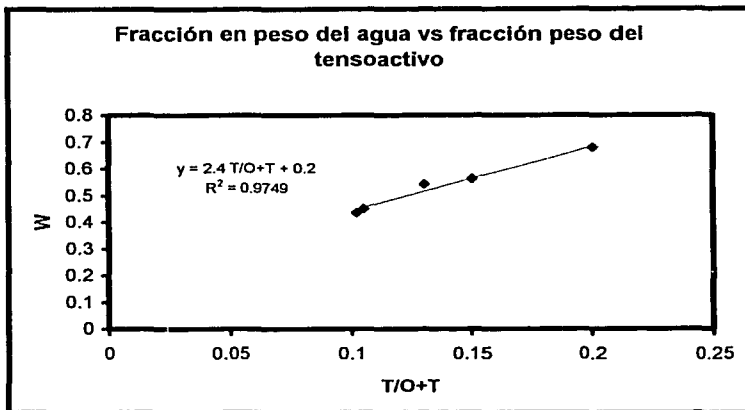


La **gráfica 5.5** muestra que al aumentar la fracción en peso del tensoactivo base aceite, se requiere una mayor cantidad de agua para lograr la inversión.

Gráfica 5.6



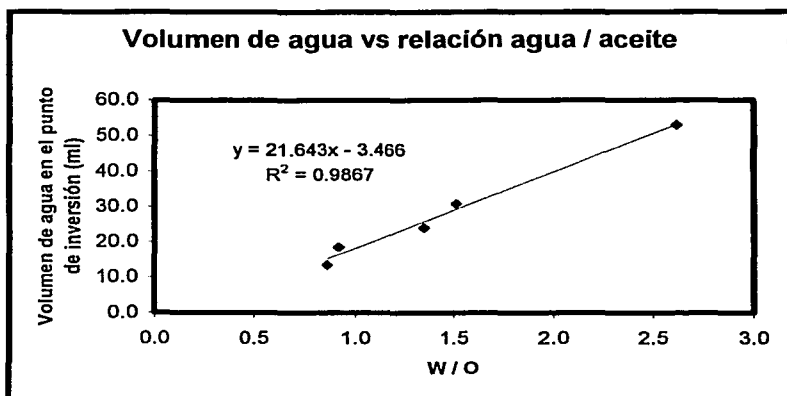
Gráfica 5.7



De las **gráficas 5.6 y 5.7** podemos concluir que la relación de fracción en peso de agua es inversamente proporcional a la fracción en peso de aceite; para el primer caso la pendiente es positiva y para el segundo es negativa.

Se determino la relación entre agua y aceite para compararla con el volumen de agua en el punto de inversión y así generar la gráfica sigulente. La pendiente, positiva, indica que entre mayor sea el volumen de agua, la relación de W/O será de una magnitud mayor.

Gráfica 5.8



5.2 ACEITE MINERAL/C₁₃E₆/AGUA (Sistema B)

Este sistema esta compuesto por un solo tensoactivo de tipo hidrofílico, con el cual se quiere emulsificar aceite mineral en agua por medio de un método de inversión de fases y el tensoactivo disuelto en el aceite.

Tabla 5.9 Componentes del *sistema B*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral
Tensoactivo (hidrofilico, HLB=11.4)	Alcohol tridecílico etoxilado (C ₁₃ E ₆)

En este sistema no se obtuvo ninguna emulsión estable, a pesar de que se trabajó en condiciones idénticas a otros, lo cual se puede deber a que el alcohol tridecílico presenta un impedimento estérico con el aceite. Por otro lado el HLB del C₁₃E₆ está por encima del HLBR.

5.3 ACEITE MINERAL / C₁₈E₂₁ / AGUA (*Sistema C*)

Al tratar de dispersar el aceite mineral en agua empleando como agente emulsificante el alcohol estearílico etoxilado (C₁₈E₂₁), por el método de inversión con el tensoactivo disuelto en el aceite, no formó ninguna emulsión estable; ya que en este caso el tensoactivo no es el adecuado. Por otra parte el HLB del tensoactivo es 15.5 y el HLBR es de 10, deberían de ser lo más parecidos posible según el método de selección de emulsificantes en base al HLB.

5.4 ACEITE MINERAL / NF₁₂+NF₂ / AGUA (*Sistema D*)

El *sistema D* se caracteriza por estar constituido por una mezcla binaria de tensoactivos que pertenecen a una familia químicamente diferente con respecto a los demás casos. Los nonil fenol se caracterizan por tener una parte hidrocarbonada constituida por nueve carbonos y un anillo aromático que se acopla a una porción etoxilada.

Tabla 5.10 Componentes del *sistema D*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral
Tensoactivo 1 (hidrofilico, HLB=14.2)	Nonil fenol con 12 moles de oxido de etileno (NF12)
Tensoactivo 2 (hidrofobico, HLB=5.7)	Nonil fenol con 2 moles de oxido de etileno (NF ₂)

A pesar de que esta mezcla de emulsificantes cumple con la teoría de momentos al mantener la proporción idónea de cada tensoactivo, la relación que se debe de guardar entre los valores individuales de HLB y que el Balance Hidrofilico-Lipofílico de la mezcla de tensoactivos es igual al HLBR, no se logro emulsificar el aceite mineral en el agua. Es importante destacar que el *sistema D* no se apega en lo más mínimo al concepto de homomorfismo presentado en la tesis, es el caso extremo, ya que no hay ninguna semejanza entre la estructura química de los tensoactivos con la del aceite debido a que los emulsificantes contiene una parte aromática, la cual genera un efecto estérico que impide la formación de la emulsión.

Al no lograr emulsificar este sistema se reafirma la hipótesis establecida en este trabajo por medio de una negación. Si existe un homomorfo entre el tensoactivo y el aceite entonces la dispersión se podrá realizar y además originara una emulsión estable. Si no hay homomorfo entonces no habrá emulsión. Por lo tanto se confirma la hipótesis.

5.5 ACEITE MINERAL / $C_{18}E_{21}$ + $C_{16}E_2$ / AGUA (*Sistema E*)

Como el alcohol estearílico etoxilado ($C_{18}E_{21}$) no es un tensoactivo que emulsifique satisfactoriamente el aceite mineral se decidió emplear otro tensoactivo, alcohol cetílico etoxilado ($C_{16}E_2$) que es del tipo hidrofóbico, con el objeto de igualar el HLBM con el HLBR.

Tabla 5.11 Componentes del *sistema E*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral.
Tensoactivo 1 (hidrofilico, HLB=15.5)	Alcohol estearílico etoxilado (C18E21)
Tensoactivo 2 (hidrofobico, HLB=5.3)	Alcohol cetílico etoxilado (C16E2)

La mayoría de las pruebas se llevaron acabo por el método de inversión, con la mezcla de agentes emulsificantes disueltos en el aceite. Se opero en un intervalo de temperatura de 50-60 °C ya que los tensoactivos son sólidos con el fin de disolver los tensoactivos en el aceite.

Tabla 5.12 *Sistema E*

Condiciones de operación	
Temperatura	50- 60 °C
Presión	Atmosférica
Equipo	Agitador magnético
Tiempo de agitación	60 min

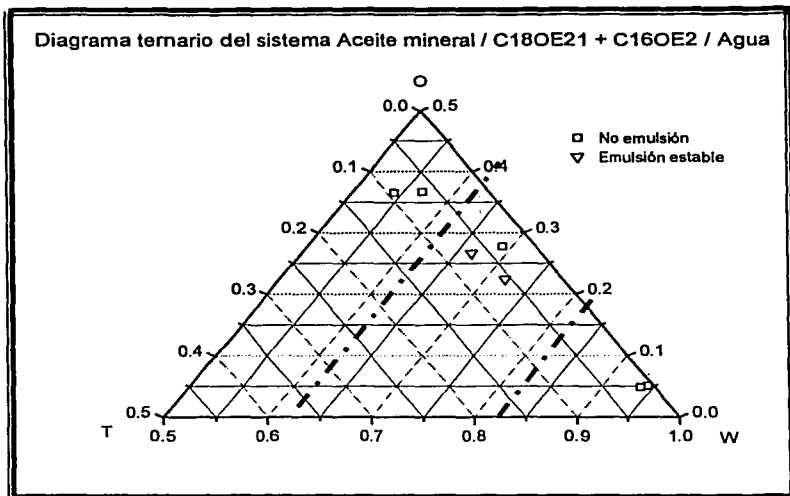
Se realizaron siete pruebas (**tabla 5.13**) de las cuales únicamente se obtuvieron dos emulsiones, las cuales se caracterizan por ser emulsiones de alta viscosidad.

Tabla 5.13 Resultados del sistema E

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T / T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	Metodo	HLB	Se forma la emulsión
1	54%	37%	9%	20%	10%	10%	5	10.07	NO
2	57%	37%	6%	15%	8%	8%	5	10.10	NO
3	67%	27%	7%	20%	10%	10%	5	10.37	Estable
4	69%	28%	3%	10%	5%	5%	5	10.40	Inestable
5	72%	22%	6%	20%	10%	10%	5	10.10	Estable
6	94%	5%	1%	20%	10%	10%	3	10.45	Inestable
7	94%	5%	1%	10%	5%	5%	3	10.37	NO

Estable: estabilidad promedio mayor a 60 días.

A pesar de que todas las muestras cumplen con la condiciones establecidas por la teoría de momentos, para la selección correcta de un tensoactivo y que el HLBM es igual al HLB_R únicamente se puede emulsificar el aceite mineral en agua con un porcentaje en peso de la mezcla del 20% base aceite (T/T*O) con una proporción 1:1. La fracción de la fase dispersa que se puede emulsificar se encuentra en un intervalo de 22 a 37%. Por consecuencia la concentración de la fase continua oscila de 80 a 60% como lo indican las líneas.

Figura 5.14 Diagrama ternario del *sistema E*

5.6 ACEITE MINERAL / C₁₈E₂₁ + C₁₈=E₂ / AGUA (*Sistema F*)

El *sistema F* esta constituido por aceite mineral como fase dispersa, agua como fase continua y una mezcla de tensoactivos; el primero contiene veintidós moles de óxido de etileno, con un HLB de 15.5; mientras que el otro es un tensoactivo únicamente posee dos moles de óxido de etileno con un HLB de 4.9. Se selecciono esta mezcla de tensoactivos porque el Balance Hidrofílico-Lipofílico de la mezcla cumple con el Balance Hidrofílico-Lipofílico requerido por el aceite cuando se utiliza una proporción 1:1

Tabla 5.15 Componentes del *sistema F*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral.
Tensoactivo 1 (hidrofilico, HLB=15.5)	Alcohol estearílico etoxilado (C ₁₈ E ₂₁).
Tensoactivo 2 (hidrofobico, HLB=4.9)	Alcohol oléico etoxilado (C ₁₈ -E ₂).

La experimentación se realizó a una temperatura entre 50 y 60°C ya que el agente emulsificante a fin al agua es sólido a temperatura ambiente. El método de emulsificación empleado fue el de inversión con ambos tensoactivo disuelto en el aceite. Para formar la emulsión se empleo un agitador magnético y la agitación se llevo acabo durante 60 min.

Tabla 5.16 Condiciones a las que se llevo a cabo la emulsificación del *sistema F*

Condiciones de operación	
Temperatura	50 – 60 °C
Presión	Atmosférica
Método	Inversión (agente en aceite)
Equipo	Agitador magnético
Tiempo de agitación	60 min

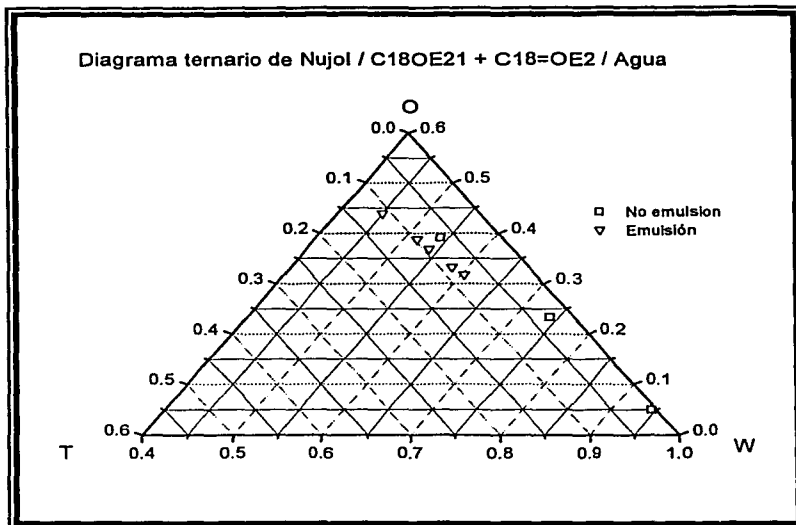
En la **tabla 5.17** se aprecian las capacidades del emulsificante binario, $C_{18}E_{21}$ y $C_{18}=E_2$.

Tabla 5.17 Resultados del *sistema F*

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T/T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	HLB	Se forma la emulsión
1	45%	44%	11%	20%	10%	10%	10.09	Estable
2	51%	39%	10%	20%	10%	10%	10.09	Estable
3	54%	37%	9%	20%	10%	10%	10.09	Estable
4	54%	39%	7%	15%	8%	7%	10.12	Inestable
5	58%	33%	9%	20%	10%	10%	10.17	Estable
6	60%	32%	8%	20%	10%	10%	10.12	Estable
7	74%	23%	3%	10%	5%	5%	10.20	Inestable
8	94%	5%	1%	20%	10%	10%	10.25	No
9	94%	5%	1%	10%	5%	5%	10.16	No

Estable: Estabilidad promedio mayor a 60 días.

El HLB de cada prueba es igual al HLBR. La concentración mínima para lograr emulsificar el aceite mineral en agua es del 20% base aceite (T/T+O), para que la emulsión sea estable se requiere que T (% en peso) sea mayor al 7% en peso. Todas las muestras con excepción de una cumplen con la teoría de momentos porque la proporción de tensoactivo es 1:1. Las emulsiones obtenidas contiene del 45 al 60% en peso de agua y del 32 al 44% en peso de aceite como se puede ver en el siguiente diagrama. La **figura 5.18** muestra el diagrama ternario de la **tabla 5.17** donde la línea discreta marca el límite de estabilidad.

Figura 5.18 Diagrama ternario del *sistema F*

5.7 NUJOL / C₁₈=E₂₁ + C₁₈=E₂/ AGUA (*Sistema G*)

El *sistema G* se caracteriza por estar conformado por dos agentes emulsificantes de la misma familia; utiliza el mismo tensoactivo hidrofóbico que el sistema anterior, alcohol oléico con dos moles de oxido de etileno (C₁₈=E₂); pero el otro emulsificante contiene veinte moles de oxido de etileno (C₁₈=E₂₀);

Tabla 5.19 Componentes del *sistema G*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral (Nujol)
Tensoactivo 1 (hidrofilico, HLB=15.3)	Alcohol oléico etoxilado (C ₁₈ -OE ₂₀)
Tensoactivo 2 (hidrofóbico, HLB=4.9)	Alcohol oléico etoxilado (C ₁₈ -OE ₂)

Las pruebas experimentales del *sistema G* se efectuaron a temperatura ambiente a pesar de que el tensoactivo soluble en el agua es sólido. Al agitar el aceite con los dos tensoactivos se logra formar una sola fase a la cual se añadió poco a poco el agua para llevar acabo la emulsificación.

Tabla 5.20 Condiciones para la emulsificación del *sistema G*

Condiciones de operación	
Presión	Atmosférica
Temperatura	Ambiente (23-25°C)
Equipo 1	Agitador magnético
Equipo 2	Dispermat
Tiempo de agitación	60 min

Se utilizaron dos tipos de equipos para llevar acabo el proceso de emulsificación, **tabla 5.20**, debido a que la viscosidad del *sistema G* aumenta considerablemente; a tal grado que el agitador magnético se paraliza y es necesario emplear un equipo con mayor potencia (DISPERMAT).

Tabla 5.21 Resultados del *sistema G*

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T. (% en peso)	T/T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	Equipo	Método	HLBM	Se forma la emulsión
1	44%	44%	12%	20%	10%	10%	2	5	10.09	Estable
2	48%	42%	11%	20%	10%	10%	1 y 2	5	10.16	Estable
3	55%	38%	8%	17%	12%	5%	1 y 2	6	12.18	NO
4	55%	38%	7%	15%	8%	8%	1 y 2	5	10.11	Estable
5	66%	28%	6%	18%	9%	9%	2	5	10.12	Estable
6	67%	27%	6%	17%	12%	5%	2	5	12.23	NO
7	69%	28%	3%	9%	5%	5%	2	5	10.15	Inestable
8	74%	22%	4%	17%	8%	8%	1	6	10.14	NO
9	79%	18%	4%	17%	8%	8%	2	6	10.06	Inestable

Estable: estabilidad promedio mayor a 60 días.

La **tabla 5.21** muestra la proporción de las fases a las que se trabajó y el HLBM entre otras cosas. La emulsificación de *Acetate mineral / C₁₈-E₂₁ + C₁₈-E₂ / Agua*, solamente se puede realizar por un método de inversión de fases con la mezcla de tensoactivos disuelta en el aceite; manteniendo una fracción en peso de la mezcla de tensoactivo por encima del 5% y con T/T+O > 15%.

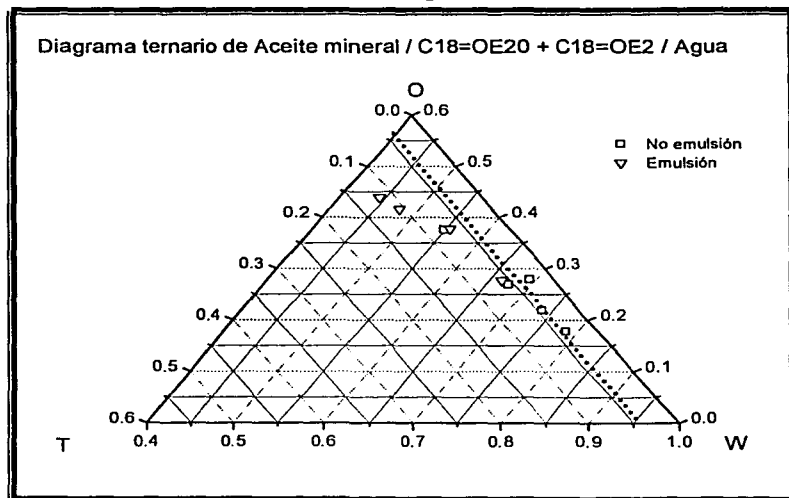
De nueve pruebas que se realizaron se logró la emulsificación de cuatro, las cuales reiteran la importancia del HLBR y de la teoría de momentos, ya que las dispersiones estables cumplen con el hecho de que el HLBM es igual al HLBR y que la proporción de los tensoactivos es 1:1.

La proporción de las fases es un factor determinante en la estabilidad de las emulsiones para el sistema *sistema G*; el límite máximo de agua que soporta la emulsión es de 66%, mientras que la fracción en peso de la fase dispersa se encuentra en un intervalo

de 28 a 44%, por lo que solo se pueden obtener dispersiones con un bajo contenido de la fase dispersa.

La **figura 5.22** presenta el diagrama ternario de *Aceite mineral* / $C_{18}-E_{21} + C_{18}-E_2$ / *Agua*. Hay dos puntos que se superponen, una muestra emulsificada representada por un triángulo esta sobre uno que no lo esta, la muestra cinco de la **tabla 5.20** esta por encima de la siete y la emulsión cuatro esta por encima de la tres. Si analizamos la tabla esto no es una incongruencia debido a que la muestra tres y siete tiene un HLB_M de 12.

Figura 5.22 Diagrama ternario *sistema G*



5.8 NUJOL / $C_{18}E_{21}$ + $C_{18}E_2$ / AGUA (*Sistema H*)

El *sistema H* emplea como emulsificantes el alcohol estearílico con veinte moles de oxido de etileno ($C_{18}E_{20}$) y el alcohol oléico con dos moles de oxido de etileno ($C_{18}E_2$), para emulsificar el aceite mineral en agua.

Tabla 5.23 Componentes del *sistema H*

Componentes	
Fase acuosa	Agua
Fase oleosa	Aceite mineral.
Tensoactivo 1 (hidrofílico, HLB>10)	Alcohol estearílico etoxilado ($C_{18}E_{20}$)
Tensoactivo 2 (hidrofóbico, HLB<10)	Alcohol oleico etoxilado ($C_{18}E_2$)

Las pruebas experimentales se realizaron a temperaturas entre los de 50 y 60 °C, debido a que el tensoactivo, $C_{18}E_{20}$, está en estado sólido a temperatura ambiente y no se disuelve en el aceite únicamente con agitación, por lo que es necesario calentar.

Tabla 5.24 Condiciones de emulsificación del *sistema H*

Condiciones de operación	
Temperatura	50- 60 °C
Presión	Atmosférica
Método de emulsificación	Inversión de fases (agente en aceite)
Equipo	Agitador magnético
Tiempo de agitación	60 min

La mezcla de tensoactivos empleada en el *sistema H* aportó excelentes resultados ya que de diez muestras realizadas, siete son emulsiones, pero es necesario recalcar que la mayoría se contiene 20% en peso de T/T+O. Cantidad que también en otros sistemas presento dispersiones estables

Tabla 5.25 Resultados del sistema *Jf*

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T/T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	HLB	Se forma la emulsión
1	33%	54%	13%	20%	10%	10%	10.10	Estable
2	43%	45%	11%	20%	10%	10%	10.17	Estable
3	44%	48%	9%	15%	8%	8%	10.08	Estable
4	46%	49%	5%	10%	5%	5%	10.11	NO
5	53%	38%	9%	20%	10%	10%	10.10	Estable
6	63%	30%	7%	20%	10%	10%	10.12	Estable
7	73%	21%	5%	20%	10%	10%	10.13	Estable
8	83%	14%	3%	20%	10%	10%	10.12	Estable
9	93%	5%	1%	21%	11%	10%	10.11	Inestable
10	94%	5%	1%	11%	5%	6%	9.61	NO

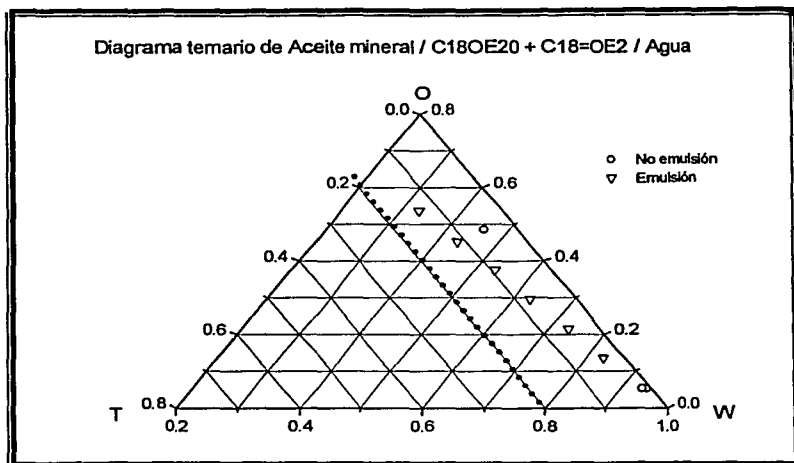
Estable: estabilidad promedio mayor de 40 días.

Para lograr emulsificar el sistema *Jf* es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

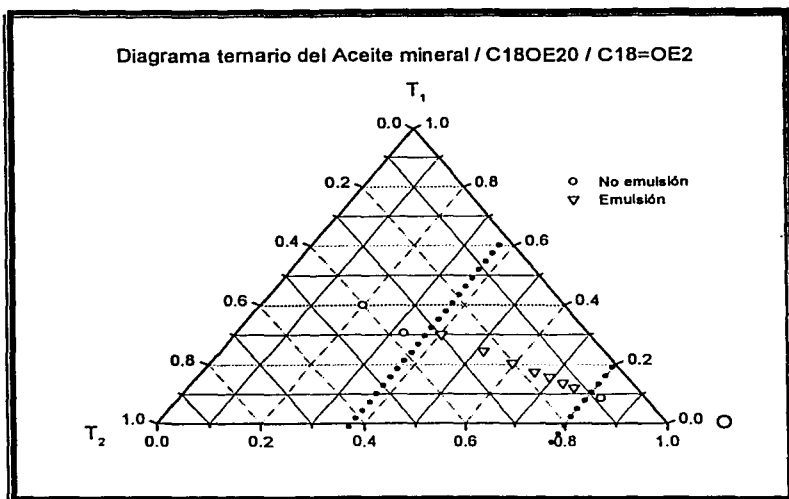
- ⇒ W (% en peso) > ó = 3%.
- ⇒ $T/T+O > ó = 15\%$.
- ⇒ $HLBM = HLBR$.

La proporción del aceite de las emulsiones se encuentra en un intervalo de 14 a 54% en peso, la fracción del agua va de 33 a 83 % en peso; siempre y cuando el peso de tensoactivo sea mayor a 3%.

El diagrama ternario, **figura 5.26**, se construyó con los datos de la **tabla 5.25**. La proporción de emulsificante empleada es menor a 0.2 (lineal punteada). El porcentaje en peso del aceite se encuentra en intervalo de 10% a 60% en peso. La concentración de agua que se utiliza es de 30 a 90 % en peso.

Figura 5.26 Diagrama ternario del *sistema H*.

La figura 5.27 representa la proporción del tensioactivo a fin al agua (T_1), el a fin al aceite (T_2) y el aceite (O). Las dos líneas punteadas determinan la zona en la cual se puede efectuar acabo la emulsificación.

Figura 5.27 Diagrama ternario del sistema \mathcal{H} 

Los siguientes tres sistemas son muy importantes para la hipótesis de este trabajo ya que son el mejor ejemplo de homomorfismo. El aceite por emulsificar es un alcohol tridecílico, que contiene trece carbonos y un grupo OH.

El tensoactivo está conformado por un alcohol tridecílico etoxilado. La diferencia que existe entre ellos es que el tensoactivo contiene una parte etoxilada que no presenta el aceite

Las muestras del sistema \mathcal{I} , \mathcal{J} y \mathcal{K} se realizaron en las siguientes condiciones señaladas en la **tabla 5.28**

Tabla 5.28 Condiciones de operación del *sistema I, J y K*

Condiciones de operación	
Temperatura.	50- 60 °C.
Presión.	Atmosférica.
Método.	Inversión (agente en aceite).
Equipo.	Agitador magnético.
Tiempo de agitación.	60 min.

5.9 ALCOHOL TRIDECÍLICO/ $C_{13}E_6$ / AGUA (*Sistema I*)

Este sistema esta conformado por un solo agente emulsificante; alcohol tridecílico con seis moles de oxido de etileno ($C_{13}E_6$), agua y como fase dispersa un alcohol tridecílico $C_{13}OH$

El emulsificante se caracteriza por ser soluble en agua y en aceite y tiene un HLB de 11.4, lo que lo clasifica como un agente emulsificante del tipo intermedio. El aceite posee un HLBR de 14; y a pesar de esto se trato de emulsificar el *sistema I* con la finalidad de comprobar la efectividad de la selección de un tensoactivo en base a su homomorfismo tensoactivo-aceite sin considerar otros parámetros de selección (teoría de momentos).

El alcohol tridecílico y el $C_{13}OE_6$ tienen la misma cadena hidrocarbonada, lo que indica la presencia de un homomorfo. Pero a pesar de esto no se pudo lograr la emulsificación del *sistema I*. Los resultados se muestran en la siguiente **tabla 5.29**

Tabla 5.29 Resultados del *sistema I*

Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T/T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	Se forma la emulsión	HLBM
1	43%	50%	7%	20%	20%	0%	NO	11.4
2	55%	39%	6%	20%	20%	0%	NO	11.4
3	64%	28%	8%	20%	20%	0%	NO	11.4
4	72%	21%	7%	20%	20%	0%	NO	11.4
5	79%	14%	7%	20%	20%	0%	NO	11.4

Como no se logró emulsificar el alcohol tridecílico en agua debido a que el HLB del tensoactivo tiene un valor menor al valor del Balance Hidrofílico-Lipofílico Requerido por el aceite, se decidió emplear una mezcla de emulsificantes constituida por C₁₃OE₆ y alcohol laúrico con veintitrés moles de óxido de etileno (*sistema J*)

5.10 ALCOHOL TRIDECÍLICO/ C₁₃E₆+ C₁₂E₂₃ / AGUA (*Sistema J*)

Los componentes del *sistema J* se encuentran en la siguiente tabla

Tabla 5.30 Componentes del *sistema J*.

Componentes	
Fase acuosa.	Agua.
Fase oleosa.	Alcohol tridecílico.
Tensoactivo 1 (hidrofílico, HLB=5.7).	Alcohol tridecílico etoxilado (C ₁₃ E ₆).
Tensoactivo 2 (hidrofóbico, HLB=8.45).	Alcohol laúrico etoxilado (C ₁₂ E ₂₃).

De nueve muestras que se elaboraron únicamente tres lograron ser emulsificadas, **tabla 5.31**, todas en el proceso de fabricación manifestaron un aumento en la viscosidad al ir agregando la fase acuosa, pero no se distingue claramente el punto de

inversión debido a que la propiedad no mostró un cambio drásticamente, sino disminuyo lentamente.

Tabla 5.31 Resultados del *sistema J*.

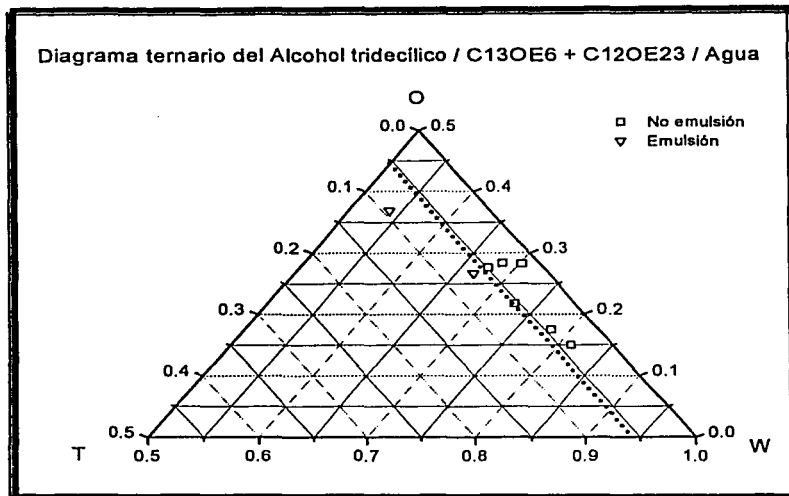
Número de muestra	W (% en peso)	O (% en peso)	T (% en peso)	T/T+O	T ₁ /T+O	T ₂ /T+O	Se forma la emulsión	HLBM
1	54%	37%	9%	20%	10%	10%	Estable	14.3
2	67%	27%	7%	20%	10%	10%	Estable	14.0
3	67%	27%	7%	20%	10%	10%	Estable	14.0
4	68%	28%	5%	15%	8%	7%	Inestable	14.0
5	69%	28%	3%	10%	5%	5%	Inestable	14.0
6	70%	28%	2%	5%	3%	2%	Inestable	13.9
7	73%	22%	5%	20%	10%	10%	Inestable	14.0
8	78%	17%	4%	20%	10%	10%	Inestable	14.0
9	81%	15%	4%	20%	10%	10%	Inestable	14.0

Estable: estabilidad mayor a treinta días.

La emulsificación del alcohol tridecílico requiere que la fracción en peso de la mezcla de tensoactivos sea mayor o igual al 7% en peso y que T/T+O sea igual a 20% en peso. La cantidad de agua que garantiza la estabilidad de la emulsión va de 54 a 67% en peso y la porción de aceite máxima que se logro emulsificar es del 37%. Es importante comentar que la mezcla de tensoactivos utilizada en el *sistema J* no cumple con la teoría de momentos; porque no conserva la relación de los valores individuales del HLB sugerida.

En la **figura 5.32** se muestra el diagrama ternario obtenido a partir de la **tabla 5.31**

Figura 5.32 Diagrama ternario del *sistema J*



Limite de estabilidad

5.11 ALCOHOL TRIDECÍLICO / C₁₃E₁₀ / AGUA (*Sistema K*)

El último sistema con el que se trabajó está constituido por un solo agente tensoactivo, que presenta un homomorfo con el aceite por emulsificar, pero se distingue de los dos sistemas anteriores por tener un HLB igual al HLB_R.

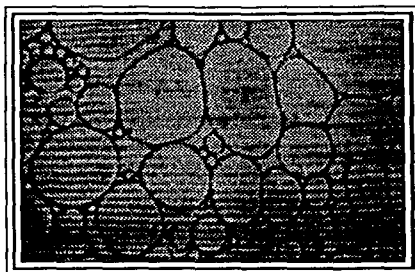
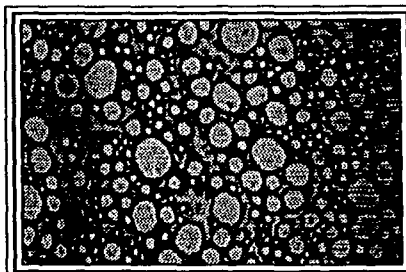
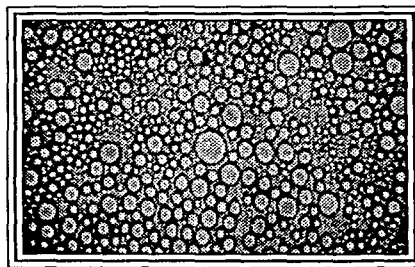
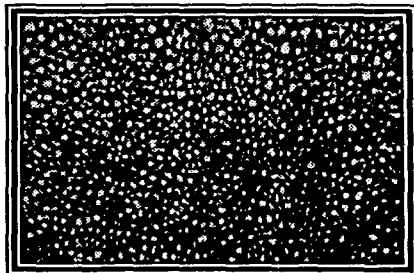
Tabla 5.33

Componentes	
Fase acuosa	Agua.
Fase oleosa	Alcohol tridecílico.
Tensoactivo 1 (hidrofílico, HLB=14)	Alcohol tridecílico etoxilado (C ₁₃ OE ₁₀).

El tensoactivo elegido, C₁₃OE₁₀, cumple perfectamente con todos los métodos de selección de emulsificantes; el HLB, teoría de momentos y el concepto de homomorfismo para lograr dispersar el *sistema K* lo cual logra con gran éxito, como se puede ver en las siguientes fotografías ya que la última foto es la que tiene un menor tamaño de partícula, lo que indica mayor estabilidad, y es la del *sistema K*.

Las fotografías 1, 2, 3 y 4 se obtuvieron de las muestras del *sistema J* (Tabla 5.31) la diferencia de una fotografía a la otra es que el porcentaje de la mezcla de tensoactivo va en aumento, la primera tiene el 5% en peso de T/T+O, la segunda 10%, la penúltima 15% y la última 20% y como se puede ver el tamaño de partícula va disminuyendo con respecto al aumento de la cantidad de emulsificante. Cabe mencionar que la única muestra que es una emulsión estable es la tres.

Al comparar las dos últimas fotografías, 4 y 5, se concluye que la última muestra es la más estable debido a que el tamaño de gota es más pequeño y monodisperso.

Fotografía 1 Muestra seis (*sistema J*)Fotografía 2: Muestra cinco (*sistema J*)Fotografía 3: Muestra cuatro (*sistema J*)Fotografía 4: Muestra tres (*sistema J*)Fotografía 5:(*sistema K*)

De once sistemas presentados anteriormente se lograron dispersar siete, los cuales se muestran en la siguiente tabla. No se pudo emulsificar el aceite mineral en agua utilizando como agente emulsificante el alcohol tridecílico etoxilado ($C_{13}E_6$), ni con el alcohol estearílico etoxilado ($C_{18}E_{21}$); ya que ninguno de estos dos sistemas satisface los requerimientos de los métodos de selección (HLBR y teoría de momentos). La mezcla binaria constituida por el nonil fenol con doce moles de oxido de etileno y el nonil fenol con dos moles de OE no consiguió dispersar el aceite mineral a pasear de cumplir con las exigencias de la teoría de momentos; pero esto se debe a que contradice la hipótesis planteada en este trabajo debido a que no se manifiesta homomorfismo alguno. El alcohol tridecílico en calidad de aceite no se logro emulsificar empleando únicamente el $C_{13}E_6$ como agente emulsificante; porque no cumple con las condiciones establecidas por el método de selección de la teoría de momentos.

Tabla 5.34

	Sistema
A	Aceite mineral / HOSE / Agua
E	Aceite mineral / $C_{18}E_{21} + C_{16}E_2$ / Agua
F	Aceite mineral / $C_{18}E_{21} + C_{18}E_2$ / Agua
G	Aceite mineral / $C_{18}E_{20} + C_{18}E_2$ / Agua
H	Aceite mineral / $C_{18}E_{20} + C_{18}E_2$ / Agua
J	Alcohol tridecílico / $C_{13}OE_6 + C_{12}OE_{23}$ / Agua
K	Alcohol tridecílico / $C_{13}OE_{10}$ / Agua

Todos los sistemas que se lograron emulsificar cumplen con la teoría de momentos, al satisfacer las condiciones de HLB y de la fracción en peso de tensoactivo, ya que los valores de HLB para el emulsificante hidrofóbico esta alrededor de 5 y del hidrofílico en las vecindades de 15. La fracción en peso de tensoactivo es uno a uno.

De los sistemas anteriores los únicos que presentan una mejor aproximación a la hipótesis; el homomorfismo entre el tensoactivo y el aceite nos va originar una emulsión estables son el \mathcal{J} y el \mathcal{K} debido a que en ambos casos los tensoactivos empleados son un derivado del alcohol tridecílico. Para los cuales es congruente el concepto de homomorfismo acoplado con el conocimiento emperico de HLBR y la teoría de momentos.

Conclusiones

La selección de emulsificantes en los procesos de formulación de emulsiones, se efectúa en la mayoría de los casos mediante prueba y error, o en la mejor de las circunstancias por medio del empleo del HLB y/o la temperatura de inversión de fases (PIT). Sin embargo, no existe en la literatura antecedentes sobre la relación en estructura molecular entre el aceite a emulsificar y los emulsificantes en turno. Esta investigación propone el concepto y uso de *homomorfismo*: similitud aceite versus porción hidrofóbica del emulsificante. Para este fin, se seleccionó como el primero de los aceites, el parafínico por su composición mayoritaria de hidrocarburos lineales y la contraparte emulgente constituida por entidades lineales en su porción hidrofóbica. Así, que estos casos representan una aproximación a la idea original de homomorfismo aceite-emulsificante.

Los sistemas que presentaron una mejor aproximación al concepto de *homomorfismo* fueron el alcohol tridecílico en calidad de aceite, emulsificado con sus propios derivados etoxilados y/ o los homólogos cercanos ($C_{12}E_{23}$) y que generaron emulsiones estable al combinar el Balance Hidrofílico-Lipofílico Requerido, la teoría de momentos y el concepto de homomorfismo.

Los exámenes experimentales muestran una adecuada correspondencia y efectividad del principio de *homomorfismo* acoplado con la teoría de momentos. El lograr emulsificar el aceite mineral respalda la hipótesis original fundada en el concepto de homomorfismo.

Simbología

a	Área
A	Energía libre de Helmholtz
ΔG_{form}	Energía libre de formación.
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía.
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico.
HLB ₁	Balance hidrofílico-lipofílico del tensoactivo uno.
HLB ₂	Balance hidrofílico-lipofílico del tensoactivo dos.
HLBM	Balance hidrofílico-lipofílico de la mezcla de tensoactivos.
HLBR	Balance hidrofílico-lipofílico requerido.
n_i	Número de moles del componente i
o	Aceite (oil).
OE	Óxido de etileno.
P	Presión.
P_{ex}	Presión externa.
P_{in}	Presión interna.
r	Radio
S	Entropía.
T	Temperatura.
Tc	Temperatura crítica.
U	Energía interna.
V	Volumen
w	Agua (water).
%Wmt (aceite)	Por ciento en peso de la mezcla de tensoactivos, en base al aceite
%Wmt (mezcla)	Por ciento en peso de la mezcla de tensoactivos, en base a la mezcla.
%Wo (aceite)	Por ciento en peso de la fase oleosa, en base al aceite
%Wo (mezcla)	Por ciento en peso de la fase oleosa, en base a la mezcla.
%Ww (aceite)	Por ciento en peso de la fase acuosa, en base al aceite
%Ww (mezcla)	Por ciento en peso de la fase acuosa, en base a la mezcla.
X	Concentración del soluto
X ₁	Concentración en peso del tensoactivo 1
X ₂	Concentración en peso del tensoactivo 2
X _i	Concentración en peso del tensoactivo i
η	Viscosidad.
η_i	Viscosidad de la fase interna.
η_o	Viscosidad de la fase continua.
η_r	Viscosidad relativa.
η_{sp}	Viscosidad específica.

NOMENCLATURA

μ	Potencial químico del componente i
σ	Tensión superficial o interfacial.
τ	Velocidad de corte
Γ_i	Concentración del componente i en la superficie.
ρ	Densidad.

Bibliografía

1. Toral, María Teresa Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos, URMO, España 1973.
2. Samorjai G. A. Fundamentos de química de superficies edit. Alambra. 1ª Ed española 1975.
3. Brown Theodore L. Química la ciencia central, quinta edición , Prentice-Hall Hispanoamericana,S.A. México 1993.pag 420-421.
4. Smith J.M; Van Ness H. C.; Abbott M. M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química; McGraw-Hill impreso en México 1996, capítulo 6.
5. Castellan Gilbert W. Fisicoquímica 2ª Ed , Adison-Wesley iberoamericana 1987.
6. Atkins P. W. Fisicoquímica 3ª Ed, Adison-Wesley Iberoamericana 1986 impreso en Estado Unidos de América .
7. Becher, Paul. Emulsiones Teoría y Practica, Blume, Madrid 1972.
8. Adamson, Arthur W. Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, 1982.
9. Maron & Pruton. Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa, México 1975.
10. Frederick M. Fowkes. Aditive of intermolecular forces at interfaces. Journal Physical Chemical, vol 67; 1963.
11. Thi Kieu Nguyen Hong. Ostwald Ripening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monolaurate. Langmuir 2002, 18, 1485-1489.
12. Prausnitz, J.M. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Tercera edición. Prentice Hall. Madrid 2000
13. ICI Specialty Chemicals. Guide to ICI.
14. ICI Americans Inc. Guide to ICI Surfactants Using HLB System, U.S.A. 1989.
15. ICI Americans Inc. El sistema HLB , U.S.A. 1980.

BIBLIOGRAFIA

16. UNAM, Facultad de Química, Análisis experimental de la teoría de momentos en la selección óptima de emulsificantes. Tesis que para obtener el título de Ingeniera Química Yumiko Raquel García Macías. México D.F 1998.
17. UNAM, Facultad de Química, Estructura, termodinámica y HLB en la estabilidad de emulsiones. Tesis que para obtener el título de Químico presenta Luz María Lazo Jiménez. México D.F 1996.
18. UNAM, Facultad de Química, Tensión superficial y funciones en exceso. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico presenta Isidro Francisco Osorio. México D.F 1998.
19. UNAM, Facultad de Química, Química de tensoactivos no iónicos. Tesis que para obtener el título de Químico Roció del Pilar Martínez Camarena. México D.F 1987.
20. UNAM, Facultad de Química, Tensoactivos y sus aplicaciones en la industria. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico Germán Lavie Hernández. México D.F 1988.