



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

Elaboración de emulsiones por el método de inversión de fases

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

Eduardo Díaz Escamilla



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D. F.

2005

0350217



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 Prof. Norma Trinidad González Monzón

Vocal Prof. María del Socorro Alpizar Ramos

Secretario Prof. Efrén Hernández Baltazar

1er. Suplente Prof. Honoria Fuentes Sixtos

2º. Suplente Prof. María Guadalupe Díaz Nanclares

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Química.

Ciudad Universitaria. México, D. F.

**Efrén Hernández Baltazar
(Asesor)**



Firma

**Eduardo Díaz Escamilla
(Sustentante)**



Firma

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Eduardo Díaz Escamilla
FECHA: 24/NOV/2005
FIRMA: Eduardo Díaz Escamilla

INDICE

1. OBJETIVOS	8
2. HIPÓTESIS.	8
3. ANTECEDENTES.	8
3.1. Propiedades de superficie.	9
3.2. Anfífilos.	11
3.2.1. Tensoactivos y surfactantes. Clasificación.	11
3.2.1.1. Materias primas para tensoactivos.	13
3.2.1.2. Sustancias intermediarias.	16
3.2.1.3. Tensoactivos aniónicos.	18
3.2.1.4. Tensoactivos no iónicos.	20
3.2.1.5. Tensoactivos catiónicos.	25
3.2.1.6. Tensoactivos anfotéricos.	27
3.2.1.7. Tensoactivos siliconados.	28
3.2.1.8. Tensoactivos fluorados.	29
3.2.1.9. Tensoactivos poliméricos.	29
3.3. Emulsiones.	30
3.3.1. Emulsiones O/W y W/O.	31
3.3.2. Formación de una emulsión.	31
3.3.3. Aspecto de las emulsiones.	32
3.3.4. Coalescencia.	33
3.3.5. Agente emulsionante.	35
3.3.5.1. Mecanismo de acción.	36
3.3.5.2. Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo de los tensoactivos.	38
3.3.5.3. Agentes emulsionantes mixtos.	41
3.3.5.4. El HLB requerido.	42
3.3.6. Estabilidad de las emulsiones.	43
3.3.6.1. Otros factores que afectan la estabilidad de las emulsiones.	45
3.3.6.2. Evaluación de la estabilidad de una emulsión.	48
3.3.6.3. Fenómeno de Inversión de Fases.	52
3.3.7. Preparación de emulsiones.	56
4. PARTE EXPERIMENTAL.	59
4.1. Diseño experimental.	59
4.2. Material.	60

4.3. Metodología.	61
5. RESULTADOS Y DISCUSION.	68
5.1. Mezcla Tween 80 / Span 80.	68
5.2. Mezcla Tween 40 / Span 40.	69
5.3. Mezcla Tween 60 / Span 60.	70
5.4. Mezcla Tween 20 / Span 20.	71
5.5. Mezcla Tween 80 / Span 20.	72
5.6. Gráficas comparativas.	73
5.7. Tamaño de gota: Mezcla Tween 20 / Span 80	75
6. CONCLUSIONES.	88
7. BIBLIOGRAFIA.	90

LISTA DE FIGURAS.

- Fig 3.1. Mono, Di y Triglicérido.
- Fig 3.2. Oxido de etileno.
- Fig 3.3. Lauril (dodecil) sulfato de sodio.
- Fig 3.4. Alquil benceno sulfonatos lineales.
- Fig 3.5. Acido abiético.
- Fig 3.6. Trímero de glicerol.
- Fig 3.7. Anillos de sorbitán.
- Fig 3.8. Span 40 (monopalmitato de sorbitán).
- Fig 3.9. Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)).
- Fig 3.10. Tween 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20), $n+m+p=20$).
- Fig 3.11. Cloruro de Benzalconio.
- Fig 3.12. Equivalentes siliconados.
- Fig 3.13. Configuraciones de un tensoactivo polimérico.
- Fig 3.14. Tipos básicos de emulsiones.
- Fig 3.15. Interfase aceite-agua mostrando la orientación de una molécula de un éster insaturado de sorbitán polioxietileno.
- Fig 3.16. Efecto de mezcla emulsionante sobre la estabilidad de la emulsión.
- Fig 3.17. Energía potencial (E_{pot}) de repulsión debida a las dobles capas eléctricas representadas frente a la distancia (d) entre gotitas de la fase interna.
- Fig 3.18. Celda de conductividad.
- Fig 3.19. Conductividad de una emulsión O/W con respecto a la fracción de fase acuosa.
- Fig 3.20. Efecto de la concentración de emulsionante en la concentración de aceite para la inversión, para tres agentes emulsionantes. La inversión es de O/W a W/O.
- Fig 3.21. Efecto de la concentración de emulsionante en la concentración de aceite para la inversión, para tres agentes emulsionantes. La inversión es de W/O a O/W.
- Fig 3.22. Mecanismo de inversión de fases propuesto por Schulman y Cockbain.
- Fig 4.1.1. TWEEN 20 (Monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)).
- Fig 4.1.2. SPAN 20 (Monolaurato de sorbitán).
- Fig 4.2.1. TWEEN 40 (Monopalmitato de sorbitán polioxietileno (20)).
- Fig 4.2.2. SPAN 40 (Monopalmitato de sorbitán).
- Fig 4.3.1. TWEEN 60 (Monoestearato de sorbitán polioxietileno (20)).
- Fig 4.3.2. SPAN 60 (Monoestearato de sorbitán).
- Fig 4.4.1. TWEEN 80 (Monooleato de sorbitán polioxietileno (20)).

Fig 4.4.2. SPAN 80 (Monooleato de sorbitán).

Fig 4.5.1. TWEEN 80 (Monooleato de sorbitán polioxietileno (20)).

Fig 4.5.2. SPAN 20 (Monolaurato de sorbitán).

LISTA DE TABLAS.

Tabla 3.1. Principales tensoactivos no iónicos.

Tabla 3.2. Efecto del tamaño de partículas de la fase interna sobre el aspecto de la emulsión.

Tabla 3.3. Relación entre los límites HLB de los tensoactivos y su aplicación.

Tabla 4.1. Tensoactivos propuestos.

Tabla 4.2. HLB y Estado físico de los tensoactivos propuestos.

Tabla 4.3. Cantidades utilizadas de tensoactivos por mezcla.

Tabla 5.1.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.

Tabla 5.2.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 40 añadido.

Tabla 5.3.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 60 añadido.

Tabla 5.4.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 20 añadido.

Tabla 5.5.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.

Tabla 5.6.1. Mediciones de viscosidad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos respecto al volumen de agua/Tween añadido.

Tabla 5.6.2. Mediciones de conductividad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos respecto al volumen de agua/Tween añadido.

Tabla 5.7.1. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión Inicial.

Tabla 5.7.2. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 10 mL de mezcla agua / Tween 20.

Tabla 5.7.3. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 20 mL de mezcla agua / Tween 20.

Tabla 5.7.4. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 30 mL de mezcla agua / Tween 20.

- Tabla 5.7.5. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 40 mL de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.6. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 50 mL de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.7. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 60 mL de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.8. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 70 mL de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.9. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 80 mL de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.10. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + resto de mezcla agua / Tween 20.
- Tabla 5.7.11. Mediciones de diámetro de gota e intensidad para las diferentes adiciones de mezcla agua / Tween 20 a la emulsión.
- Tabla 5.7.12. Tamaño promedio de gota por muestra.

“Elaboración de emulsiones por el método de inversión de fases”

1. OBJETIVOS:

- **Elaborar una emulsión aceite mineral-agua por inversión de fases (método indirecto).**
- **Identificar el fenómeno de inversión de fases mediante la medición de propiedades fisicoquímicas de las emulsiones.**
- **Determinar la influencia de diferentes pares en la estabilidad de una emulsión O/W,**
- **Encontrar el par de tensoactivos que proporcione mayor estabilidad a la emulsión.**

2. HIPÓTESIS:

Durante la fabricación de emulsiones, una alternativa es por inversión de fases o método indirecto y se puede determinar el punto en que sucede dicha inversión mediante la determinación de la viscosidad, la conductividad y el tamaño de partícula.

3. ANTECEDENTES.

El punto de partida de este estudio es responder a las preguntas ¿en que momento durante la fabricación de una emulsión se alcanza la inversión de fases?, ¿qué propiedades de la emulsión cambian drásticamente al invertirse las fases?. Para poder responder a estas interrogantes es necesario contar con información sobre los agentes formadores de emulsiones, particularmente los tensoactivos y sobre las características de una emulsión.

Por definición las *emulsiones* son una mezcla de dos líquidos inmiscibles que mediante un *agente tensoactivo* aumentan su estabilidad y tienden a separarse en tiempos prolongados.⁴

Al mezclar dos líquidos inmiscibles se generan superficies de contacto y la tendencia por permanecer en el seno de la fase con la que se tiene mayor afinidad. Existe una competencia entre fuerzas cohesivas y fuerzas adhesivas.

Las moléculas de la misma sustancia ejercen una influencia atrayente sobre las otras, y si no fuera por el hecho de que, en circunstancias normales, cada molécula está atraída por

“Elaboración de emulsiones por el método de inversión de fases”

1. OBJETIVOS:

- **Elaborar una emulsión aceite mineral-agua por inversión de fases (método indirecto).**
- **Identificar el fenómeno de inversión de fases mediante la medición de propiedades fisicoquímicas de las emulsiones.**
- **Determinar la influencia de diferentes pares en la estabilidad de una emulsión O/W,**
- **Encontrar el par de tensoactivos que proporcione mayor estabilidad a la emulsión.**

2. HIPÓTESIS:

Durante la fabricación de emulsiones, una alternativa es por inversión de fases o método indirecto y se puede determinar el punto en que sucede dicha inversión mediante la determinación de la viscosidad, la conductividad y el tamaño de partícula.

3. ANTECEDENTES.

El punto de partida de este estudio es responder a las preguntas ¿en que momento durante la fabricación de una emulsión se alcanza la inversión de fases?, ¿qué propiedades de la emulsión cambian drásticamente al invertirse las fases?. Para poder responder a estas interrogantes es necesario contar con información sobre los agentes formadores de emulsiones, particularmente los tensoactivos y sobre las características de una emulsión.

Por definición las *emulsiones* son una mezcla de dos líquidos inmiscibles que mediante un *agente tensoactivo* aumentan su estabilidad y tienden a separarse en tiempos prolongados.⁴

Al mezclar dos líquidos inmiscibles se generan superficies de contacto y la tendencia por permanecer en el seno de la fase con la que se tiene mayor afinidad. Existe una competencia entre fuerzas cohesivas y fuerzas adhesivas.

Las moléculas de la misma sustancia ejercen una influencia atrayente sobre las otras, y si no fuera por el hecho de que, en circunstancias normales, cada molécula está atraída por

muchas otras de su alrededor en todas las direcciones, cada dos moléculas se unirían. Este fenómeno se denomina “cohesión”. La magnitud de estas fuerzas de interacción (cohesivas) no depende únicamente del tamaño de las moléculas que intervienen, sino también de su constitución química. El principio básico es que “semejante atrae a semejante”. Las moléculas afines, tales como agua y etanol, no muestran tendencia a separarse debido a que las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua y etanol son similares en magnitud a aquellas que existen entre agua y agua o etanol y etanol. Sin embargo, cuando se introduce aceite mineral en agua, las fuerzas de cohesión entre el agua y el aceite mineral son despreciables comparadas con las que existen entre las moléculas de las dos sustancias mismas, y se produce rápidamente la separación.

La “afinidad” se manifiesta por sí misma, no sólo como solubilidad, sino también en el concepto de “fase”. Cuando dos o más sustancias en contacto coexisten como claramente diferentes y se separan en entidades, cada una de ellas se considera como una “fase”.

3.1. Propiedades de superficie.

En adelante se llamará superficie al límite entre una fase condensada y una fase gaseosa e interfase al límite entre dos fases condensadas.

En general, las capas más externas de las sustancias exhiben propiedades muy diferentes a las de la totalidad. El radio de acción de las fuerzas intermoleculares es relativamente pequeño, abarca a las moléculas vecinas más cercanas. Puesto que existen muchas moléculas atrayendo a una (en el interior de un líquido) en cualquier dirección, y atrayéndola en dirección opuesta unas con otras, no existe, por lo tanto, una fuerza resultante de cohesión sobre la molécula individual. Esto está lejos de la realidad de una segunda molécula, situada en la superficie del líquido. Aquí, las fuerzas de atracción por debajo de dicha molécula no son exactamente anuladas por la atracción de otras moléculas por encima de ella, y una fuerza resultante se ejerce sobre ésta, en un plano tangente a la superficie por unidad de longitud, tendiendo a empujarla hacia el interior del líquido. Se produce una turbulencia en la superficie del líquido a escala molecular que tiene como resultado un tráfico de moléculas entre el interior del líquido y la superficie del mismo.

Como todo sistema mecánico tiende a adoptar espontáneamente el estado de más baja energía potencial, se comprende que los líquidos tengan tendencia a presentar al exterior la

superficie más pequeña posible. De modo que el área superficial será la mínima para un volumen dado de líquido. Puesto que una esfera es la forma que tiene el área superficial mínima para un volumen dado, si no actúan otras fuerzas sobre el líquido, se debe esperar que tome una forma esférica.

El efecto de las fuerzas intermoleculares es de tirar las moléculas hacia el interior de la superficie de un líquido, manteniéndolas unidas y formando una superficie lisa. La energía mecánica necesaria para crear una nueva área superficial, trasladando las moléculas de la masa líquida a la superficie de la misma, es lo que se llama tensión superficial. A mayor tensión superficial, mayor es la energía necesaria para transformar las moléculas interiores del líquido a moléculas superficiales. Con esto la superficie tiende a enfriarse y, por tanto, el calor fluye hacia ella del entorno. Por tanto, hay un aumento de la energía superficial equivalente a la suma de la energía mecánica consumida y la energía calorífica absorbida. La relación entre el aumento de energía libre y el aumento de superficie, que se produce cuando disminuye el tamaño promedio de la partícula, puede expresarse como:

$$\Delta G = \gamma \Delta A ;$$

donde ΔG es el aumento de energía libre superficial en ergios, ΔA es el aumento de superficie en cm^2 y γ es la tensión interfacial, en N/m (anteriormente dinas/cm), entre las fases involucradas. Cuanto más pequeño es ΔG , más termodinámicamente es estable el sistema.

Si el aire, gas o sólido, de encima de la superficie del líquido muestra cierta afinidad por las moléculas superficiales, entonces la fuerza resultante hacia el interior y la tensión superficial serán menores. Cada fase es una frontera o interfase cuyas características, incluyendo la tensión superficial, dependen de la influencia de las sustancias de ambos lados. En el caso particular de moléculas que tienen la tendencia a concentrarse en la interfase se encuentran los anfífilos.²

Efectos de curvatura en la interfase: Ecuación de Young-Laplace.

Una gota es un pequeño volumen de líquido en equilibrio rodeado por su vapor, por aire o por otro líquido. En este último caso existe una interfase sometida a tensión (tensión superficial), o sea, se tienen dos superficies (una del lado de cada líquido) que implican un área superficial doble ($2\gamma^{\alpha\beta}$, que indica dependencia de las fases α y β).

Supongamos que se dispone de un sistema constituido por una gota de líquido (fase α) dentro de otra fase (β), sobre la que no actúa ninguna fuerza externa. La gota, por lo explicado anteriormente, tenderá a adoptar a forma esférica y a disminuir su radio r . La fuerza hacia adentro surge de la presión exterior y de la tensión superficial. La fuerza hacia afuera es la presión debida al incremento del área (aumenta r). En el equilibrio, las fuerzas hacia adentro y hacia afuera se contrarrestan, o sea, la tendencia a disminuir de su área superficial se contrarresta con el aumento de la presión que de ella resulta.

La presión dentro de una superficie cóncava (P^a), es siempre mayor que la presión dentro de la superficie convexa (P^b), siendo la diferencia tanto más importante cuanto menor es el radio. Esta diferencia queda reflejada en la ecuación de Young- Laplace:

$$\Delta P = 2 \gamma^{\alpha\beta} / r$$

3.2. Anfífilos.

La palabra anfífilo se constituyó a partir de dos raíces griegas. De un lado el prefijo "anfi" que significa "doble", de los dos lados. De otra parte la raíz "filo" que denota la afinidad como en hidrófilo (afín al agua). Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-no polar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc, y un grupo no polar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario el grupo no polar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica, del griego "phobos", el miedo, y "lipos", la grasa.³

3.2.1. Tensoactivos y surfactantes.

Del hecho de su doble afinidad, la molécula de anfífilo "no se siente bien" en el seno de un solvente, sea este no polar o polar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Debido a esto, las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases formando una capa monomolecular adsorbida en éstas, de forma tal, que su

grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo no polar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie.

Se utiliza la palabra "surfactante" (agente activo de superficie) para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Es necesario hacer resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba, porque de otra manera permanecería en la parte principal de la fase y no se adsorbería en la interfase. La palabra "surfactant" no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de "tensoactivo", que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de superficie.

El término tensoactivo es equivalente a surfactante sólo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión, lo cual es verdad en la mayor parte de los casos que tienen un interés práctico.

En general, el término tensoactivo se refiere a una propiedad de la sustancia. Los anfífilos tiene muchas otras propiedades y se les califica según las aplicaciones: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes, bactericida, inhibidores de corrosión, antiestático, etc.

Las soluciones de tensoactivos resultan ser activas al obtener una ubicación que "impide" el tráfico de moléculas que van de la superficie al interior del líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo así, el fenómeno de tensión superficial.

Clasificación.²

Sólo existe un número limitado de variaciones químicas en el tensoactivo que pueden afectar sus propiedades finales. Las referencias más importantes al extremo lipófilo de la molécula son las siguientes:

1. Variación en la longitud de la cadena de hidrocarburo.
2. Grado de insaturación de la cadena de hidrocarburo.
3. Grado de ramificación de la cadena de hidrocarburo.
4. Introducción y yuxtaposición de grupos arilo en la cadena de hidrocarburo.

Para el extremo hidrófilo de la molécula, son posibles las siguientes variaciones:

1. Introducción de grupos terminales aniónicos ionizables.
2. Introducción de grupos terminales catiónicos ionizables.
3. Introducción de grupos anfotéricos.
4. Introducción de otros grupos hidrosolubles pero “no ionizables”, tales como óxido de etileno.

Todas estas variaciones se han utilizado en la práctica, y la clasificación del tipo de tensoactivo depende, por costumbre, de la naturaleza de la terminal hidrófila de la molécula. Por tanto, los tensoactivos pueden ser : aniónicos, catiónicos, anfotéricos o no iónicos.

3.2.1.1. Materias primas para tensoactivos.

A continuación se tratarán solamente las materias primas de origen orgánico, es decir, las utilizadas para obtener la parte hidrófoba o lipofílica de los tensoactivos, y también el óxido de etileno. Las otras materias primas utilizadas para obtener los grupos hidrofílicos (compuestos del nitrógeno, oxígeno, azufre ó fósforo) son productos químicos corrientes y su producción no tiene esencialmente nada que ver con la industria de los tensoactivos.

Aceites y grasas naturales: triglicéridos.^{3a}

La gran mayoría de los aceites y grasas naturales animales y vegetales son triglicéridos, es decir, triésteres del glicerol (glicerina o propano triol) y ácidos grasos. Por ejemplo:

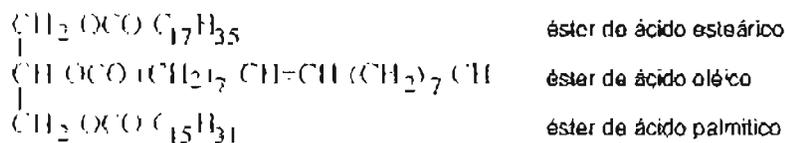
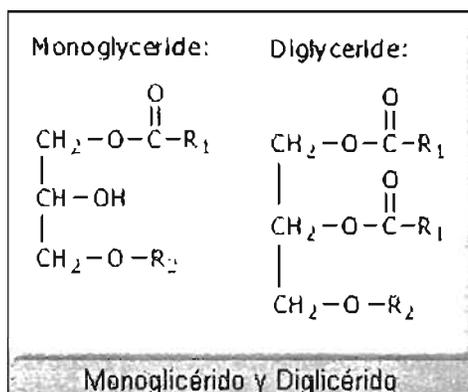


Fig 3.1. Mono, Di y Triglicérido.

En ciertos casos se pueden tener mono o diglicéridos. En todos los casos, la reacción de hidrólisis permite separar el polialcohol de los ácidos grasos.

Se encuentra ácido butírico (C4:1) en la mantequilla, ácido caprónico (C6:1), caprílico (C8:1) y cáprico (C10:1) en la leche, particularmente la de cabra, palmítico (C16:1) en el aceite de palma.

Los ácidos C18:1, principalmente el oléico, se encuentra en gran cantidad en la mayor parte de los aceites vegetales y grasas animales. También se consigue una fuerte proporción de los ácidos C18:2 (linoléicos) y C18:3 (linolénicos) en ciertos aceites vegetales como los de lino, soya, maíz y maní.

Se observa que los ácidos grasos naturales poseen, siempre, un número par de átomos de carbono y que el grupo ácido está localizado en el primer carbono.

Los ácidos grasos C12-C18, en particular de origen natural son de una gran importancia como materia prima en la industria de jabones y tensoactivos especiales. Ellos permiten introducir un grupo lipofílico no tóxico, adaptado a los tensoactivos de uso cosmético, farmacéutico o alimenticio.

Lignina y derivados.

La lignina representa alrededor del 30% de la materia prima no petrolera para la fabricación de tensoactivos. La lignina es un polímero tridimensional del grupo 4-hidroxi-4-metoxifenil-propano que alcanza pesos moleculares elevados (5.000-10.000).

Durante el proceso del pulpaje de la madera la lignina se solubiliza en forma de sulfonatos u otros derivados con carácter tensoactivo.

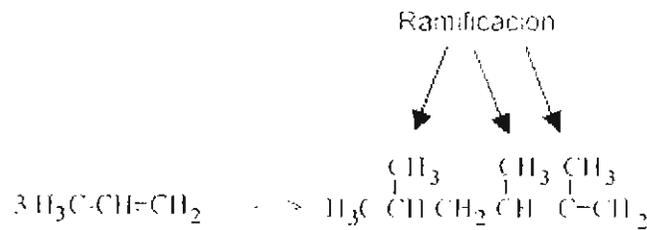
Materias primas de origen petrolero.

Para formar un grupo lipofílico adecuado, se necesita una cadena hidrocarbonada que posea entre 12 y 18 átomos de carbono. Se encuentra a este tipo de sustancias en los cortes ligeros de destilación atmosférica y en el craqueo catalítico (el craqueo consiste en romper las moléculas de hidrocarburos pesados para fabricar moléculas más pequeñas).

Alquilato para alquil bencenos.

Procesos como el craqueo catalítico producían olefinas cortas (en particular propileno). Una forma de utilizarlas es producir polímeros cortos de 3 o 4 eslabones para obtener alfa olefinas en C12, C15 o C18.

Del hecho de la diferencia de tres átomos de carbono entre el tetrámero, el pentámero y el hexámero, es muy fácil separarlos por destilación. La alfa olefina producida sirve de alquilato para obtener un alquil benceno.



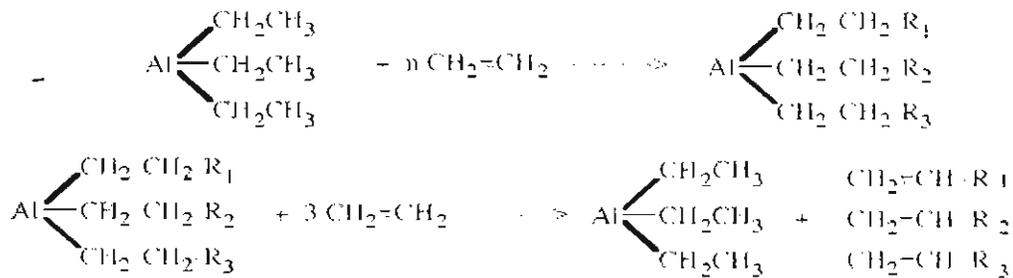
Trimerización del propileno

Se observa que el alquilato es ramificado, lo cual es un inconveniente, ya que las cadenas no-lineales no son suficientemente biodegradables.

Parafinas, olefinas y alquilatos lineales.

Las razones expuestas anteriormente indujeron a producir alquilatos lineales de olefinas por oligomerización del etileno.

El proceso de oligomerización de Ziegler consiste en formar una cadena de policondensación del etileno sobre un compuesto organo-metálico del tipo trietil-aluminio, y luego a romper estas cadenas para recuperarlas.



Oligomerización de Ziegler para producir n-alquenos

3.2.1.2. Sustancias intermediarias.

Óxido de etileno – policondensación.^{3a}

El óxido de etileno fue descubierto hace más de 100 años, pero solo se comenzó a fabricar después de la primera guerra mundial por oxidación directa del etileno con aire sobre un catalizador de plata (300°C y 10 atm.).

El óxido de etileno es un gas muy inestable y de peligroso manejo. Posee una estructura molecular cíclica tensionada. A continuación se muestra la fórmula del óxido de etileno, los valores de los ángulos de enlace y la longitud del enlace C-C.

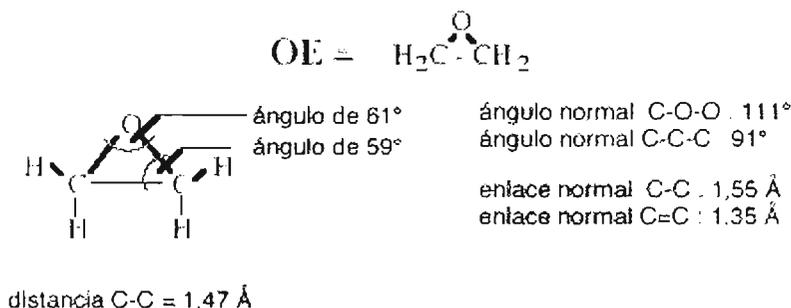


Fig 3.2. Óxido de etileno.

Por esta razón el óxido de etileno reacciona muy fácilmente con sustancias muy susceptibles a liberar un protón



donde: R es un radical hidrocarbonado cualquiera y X un heteroátomo susceptible de producir un ión negativo (O, S, ...). La reacción de la primera molécula de óxido de etileno se escribe:



Las otras moléculas de óxido de etileno existentes en el medio de reacción, pueden reaccionar con las moléculas RX^- o con el ión $\text{RX-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}^-$.

De hecho este segundo ión también presenta la estructura característica RX^- y por tanto la reacción continuará con el ión que posea el mayor carácter ácido.

Primer Caso:

RX^- es más ácido que $RX-CH_2CH_2-O^-$ como en los alquil fenoles $R-C_6H_4-OH$, mercaptanos o tioles (RSH), y ácidos RCOOH.

En estos casos el óxido de etileno posee más afinidad por los radicales RX^- puesto que estos son más negativos. Por tanto, se tiene primero la reacción de condensación de una primera molécula de óxido de etileno (por ejemplo con un alquil fenol ($R-OH$)):



Cuando todo el $R-OH$ existente inicialmente se ha agotado, se tendrá la policondensación, que se puede resumir:



En lo que concierne a la reacción de policondensación, cada molécula de óxido de etileno posee la misma posibilidad de combinarse con cualquier número de grupos óxido de etileno ya presentes.

Segundo caso:

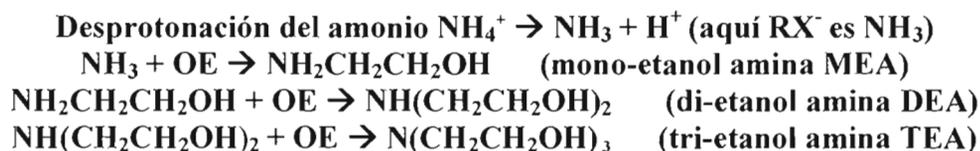
Los iones RX^- poseen la misma acidez que los iones $R-O-(CH_2-CH_2-O^-)_n$ como en el caso del agua H_2O , los alcoholes $R-OH$ o las amidas $R-CONH_2$.

Se tiene entonces una competencia, desde la reacción con la primera molécula de óxido de etileno.

Tercer caso:

La molécula RXH no es lo suficientemente ácida para liberar un protón a pH alcalino, como en el caso de las aminas.

La reacción se efectúa en dos etapas. Primero se condensa el primer grupo óxido de etileno a pH ácido donde la amina se protona; se obtiene de esta manera la mono, di o tri-etanolamina dependiendo del caso.



Una vez obtenida la etanol amina, se realiza la policondensación a pH alcalino como en los casos precedentes.

Alcoholes oxietilenados.

Los alcoholes lineales C12-16 se utilizan cada vez más como grupo lipofílico en los tensoactivos no iónicos que contienen benceno, ya que la industria trata de eliminar el núcleo aromático por razones de costo y también porque se ha demostrado que este presenta propiedades cancerígenas.

Se pueden fabricar por síntesis orgánica, como es el proceso OXO, que consiste en una hidroformilación de una olefina. Este método es el más importante desde el punto de vista industrial; en él se produce una mezcla de alcoholes primarios y secundarios.



3.2.1.3. Tensoactivos Aniónicos.

Jabones y otros carboxilatos.

Se llaman "jabones" a las sales de sodio o de potasio de ácidos grasos. Por extensión, el ácido puede ser cualquier ácido carboxílico y el metal alcalino puede reemplazarse por un catión orgánico o mineral cualquiera.

Después de la separación de los ácidos se procede a la neutralización de cada uno o de la mezcla apropiada, con el álcali deseado.

Los sulfatos.

En la fabricación de un alquil sulfato se comienza en general por hidrolizar un triglicérido para obtener un ácido graso, el que se transforma en un alcohol. Finalmente se realiza una sulfatación y se neutraliza con la ayuda de un álcali. Los tensoactivos sulfatados son excelentes agentes espumantes, humectantes y detergentes y hoy forman parte del gran número de productos de uso doméstico e industrial.

Alquil sulfatos.

Estos son los productos más corrientes, particularmente el dodecil (o lauril) sulfato de sodio o de etanol amina que es el agente espumante utilizado en los champúes, la pasta dental y en ciertos detergentes. Se preparan neutralizando el ácido alcohol éster sulfúrico con un álcali apropiado.



Fig 3.3. Lauril (dodecil) sulfato de sodio.

Se puede ajustar la hidrofiliicidad del tensoactivo obtenido modificando la cadena lipofílica y cambiando el catión.

Aquil éter sulfatos.

Estos son productos similares a los anteriores, pero en ellos la sulfatación se efectúa después de la condensación de varias (2-4) moléculas de óxido de etileno sobre el alcohol. Se obtiene entonces un tensoactivo donde la parte hidrofílica contiene un grupo aniónico y un grupo no iónico, llamado alquil éter sulfato; por ejemplo:



Por su carácter parcialmente no iónico, ellos toleran bien los cationes divalentes (calcio, magnesio) y son a menudo utilizados en combinación con jabones como agentes dispersantes de jabones de calcio.

Ellos son excelentes agentes espumantes, humectantes y detergentes, incluso en el agua dura; se les encuentra a menudo en los jabones en barra y en los productos cosméticos.

El dodecilbenceno sulfonato – los detergentes sintéticos.

Los nuevos productos, llamados alquil benceno sulfonatos lineales ó LAS tienen una cadena alquil de largo variable, entre C10 y C16, y que está unida al anillo bencénico, no necesariamente en el primer carbono de la cadena. Dependiendo de la posición de unión se

puede obtener toda una variedad de isómeros, siendo los más corrientes aquellos donde el benceno está situado a 3-6 carbonos del extremo.

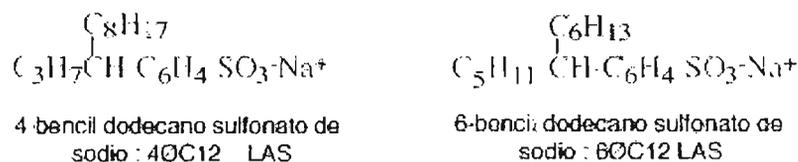


Fig 3.4. Alquil benceno sulfonatos lineales.

Los LAS son buenos tensoactivos, pero su poder espumante y sus propiedades emulsionantes no son tan buenas. Los LAS de sodio son solubles en el agua hasta 10C16, pero el máximo poder detergente se obtiene para C12-C13. Los LAS en C9-C12 se utilizan como agentes humectantes, mientras que los C15-C18 se utilizan como tensoactivos y emulsionantes. Los detergentes de uso doméstico contienen a menudo un LAS como tensoactivo principal. La utilización de los LAS en los productos de uso doméstico representa alrededor del 50% del total.

Compuestos sulfocarboxílicos.

Estos compuestos poseen, al menos, dos grupos hidrofílicos : el grupo sulfonato y uno o dos grupos carboxílicos, en forma de carboxilato ó éter.

Los compuestos sulfo-dicarboxílicos tales como los sulfosuccinatos y los sulfosuccinamatos son muy conocidos y usados. El ácido succínico es un diácido de nombre 2-buteno-1,4-dicarboxílico.

Estos tensoactivos son los mejores agentes humectantes que se conocen y también poseen buenas propiedades espumantes, dispersantes y emulsionantes. Se utilizan en la dispersión de pigmentos, las emulsiones de látex, los champúes, los cosméticos, etc. Sin embargo, su uso está limitado por el precio, el cual es más elevado que el de la mayoría de los tensoactivos aniónicos.

3.2.1.4. Tensoactivos no iónicos.

Principales tipos de tensoactivos no iónicos.^{3a}

Durante los últimos 30 años, los tensoactivos no iónicos han alcanzado cada día mayor importancia, hasta representar hoy más del 25% de la producción total de tensoactivos.

Estos tensoactivos no iónicos no producen iones en solución acuosa y por este hecho son compatibles con cualquier otro tipo; debido a esto son excelentes candidatos para formulaciones complejas que se consiguen a menudo en aplicaciones prácticas.

Por otra parte estos tensoactivos son menos sensibles a los electrolitos, especialmente a los cationes divalentes, que los aniónicos, y pueden por lo tanto ser utilizados en presencia de una salinidad alta.

Los tensoactivos no iónicos son buenos detergentes, humectantes y emulsionantes. Algunos poseen excelentes propiedades espumantes. Algunos presentan un muy bajo nivel de toxicidad y se utilizan en la fabricación de fármacos, cosméticos y alimentos.

Existen numerosos tipos, sin embargo el mercado lo dominan los productos oxietilenados, aquellos donde el grupo hidrofílico es una cadena poli-óxido de etileno fijada por la función hidroxilo o amina.

Tabla 3.1. Principales tensoactivos no iónicos.

Tipo de tensoactivo	% Total
Alcoholes lineales oxietilenados	40
Alquil fenoles oxietilenados	20
Ésteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y de amidas	10
Copolímeros óxido de etileno-óxido de propileno	---
Polialcoholes y polialcoholes oxietilenados	---
Tioles (mercaptanos) y derivados	---

Los productos comerciales presentan una distribución diferente del número de grupos óxido de etileno, de acuerdo a lo antes mencionado sobre la condensación y policondensación de dichos grupos. Típicamente, se necesitan al menos 5-7 grupos óxido de etileno para obtener una buena solubilidad en el agua, con un grupo corriente como C16. No obstante, se observará que la cadena poli-óxido de etileno es globalmente hidrofílica, aunque cada eslabón posee un átomo de oxígeno (hidrofílico) en una función éter, con dos grupos metileno (- CH₂ -) que son lipofílicos.

Sabiendo que la cadena poli-óxido de propileno es globalmente lipofílica, se nota que la hidrofílicidad producida por un átomo de oxígeno de tipo éter es más o menos compensada por la lipofílicidad producida por 2.5 grupos metileno.

Esto es importante puesto que permite explicar por qué el grupo hidrofílico formado por una cadena poli-óxido de etileno no se comporta como los grupos hidrofílicos iónicos. En particular esto permite explicar su solubilidad en solventes orgánicos.

Alcoholes lineales oxietilenados.

La reacción de policondensación de óxido de etileno sobre un alcohol anhidro se realiza en presencia de un catalizador alcalino (NaOH, KOH, sodio metálico), en ausencia de aire y con muchas precauciones. La probabilidad de condensación es la misma sobre las moléculas de alcohol, que sobre aquellas que están ya etoxiladas sea cual sea el grado de etoxilación. Se obtiene así una amplia distribución de pesos moleculares.

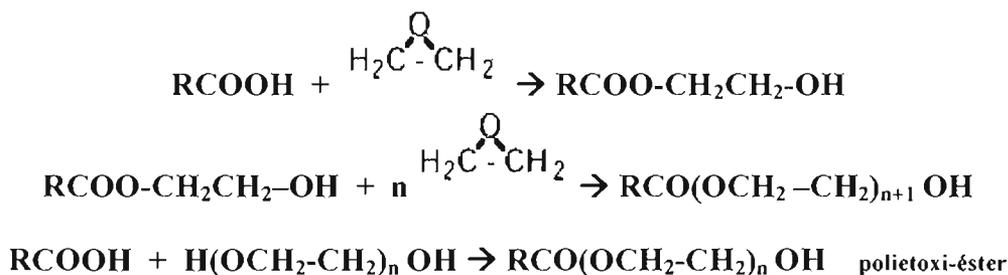
Se utilizan alcoholes C12-C16 con, en promedio, 6-10 grupos óxido de etileno para los detergentes y más de 10 para los dispersantes de jabones de calcio, los humectantes y los emulsionantes.

Ésteres de ácidos grasos.

La esterificación de un ácido graso por un grupo hidrofílico que contiene un hidroxilo (polietilenglicol, poli-alcoholes naturales) produce una parte muy importante de tensoactivos no iónicos, no solamente por su porcentaje (20%), sino también por el hecho de que estos tensoactivos no son tóxicos y pueden ser utilizados en farmacia y en los productos cosméticos y alimenticios.

Ácidos grasos oxietilenados (Ésteres polioxietilenados).

La condensación de óxido de etileno sobre un ácido carboxílico se produce de la misma manera que con los alquil fenoles. Se obtienen ésteres polioxietilenados, idénticos a aquellos que se producirían por esterificación del ácido con un polietilenglicol.



Los ésteres polioxietilenados de ácidos grasos y otros ácidos carboxílicos naturales (abiético) son los tensoactivos no iónicos más baratos. Aunque estos no son muy buenos detergentes y no producen mucha espuma.

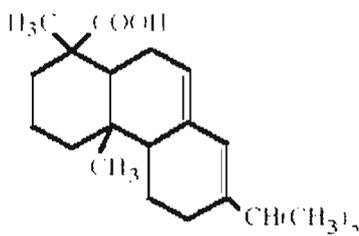


Fig 3.5. Acido abiético.

Se les utiliza por el hecho de su bajo precio en muchas fórmulas a pH no alcalino (que produciría la hidrólisis).

Ésteres de glicerol.

Los triglicéridos son tri-ésteres del glicerol que no son bastante hidrofílicos para ser tensoactivos. Por el contrario los mono y di-ésteres de glicerol, llamados mono y diglicéridos pueden ser tensoactivos.

Se puede aumentar la dimensión de la parte hidrofílica utilizando un poli-glicerol, que se forma por deshidratación del glicerol.

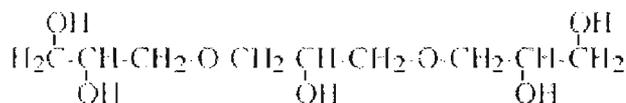
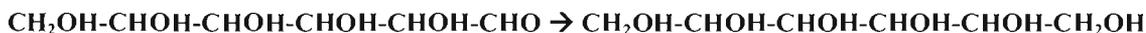


Fig 3.6. Trímero de glicerol.

Estos ésteres de glicerol y derivados se utilizan en gran escala en el acondicionamiento de productos alimenticios, el pan, las emulsiones y las espumas de productos lácteos (helados, bebidas), las margarinas y las mantequillas, etc. Se les utiliza en los productos farmacéuticos y cosméticos como emulsionantes, dispersantes y agentes solubilizantes.

Ésteres de hexitoles y de anhidrohexitoles cíclicos.^{3a}

Los hexitoles son los hexa-hidro-hexanos obtenidos por la reducción de hexosas o de monosacáridos. El más común es el sorbitol, producto de la reducción de la D-glucosa.



Se conoce que los monosacáridos son susceptibles de ciclizarse para dar un hemiacetaldehído; lo mismo sucede cuando los hexitales se calientan a pH ácido. Dos grupos hidroxilo se unen para formar un puente éter, formándose así un ciclo de 5 a 6 átomos llamado sorbitán.

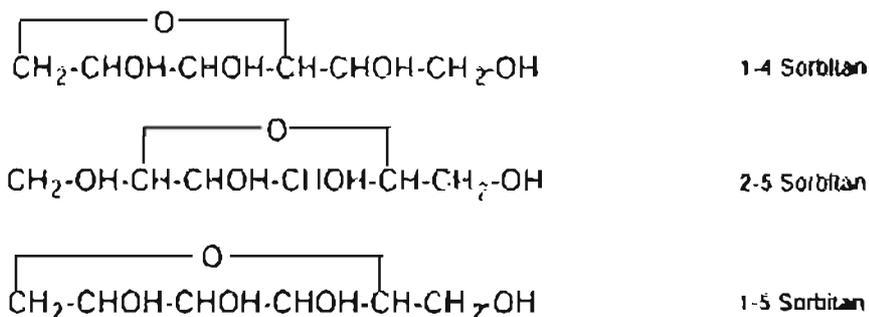


Fig 3.7. Anillos de sorbitán.

Los anillos sorbitán poseen 4 grupos hidroxilo libres. Estos grupos hidroxilo son susceptibles de recibir:

- a) Ácidos grasos, los cuales confieren a la molécula uno o varios grupos lipofílicos.
- b) Un producto de poli-condensación del óxido de etileno, lo cual aumenta la hidrofiliidad.

Gracias a estas dos posibilidades y las variaciones de cada una de ellas, se pueden fabricar tensoactivos a la medida. Los productos comerciales SPAN y sus homólogos, son ésteres de sorbitán, desde el monolaurato hasta el trioleato. Como ejemplo se muestra la figura 3.8:

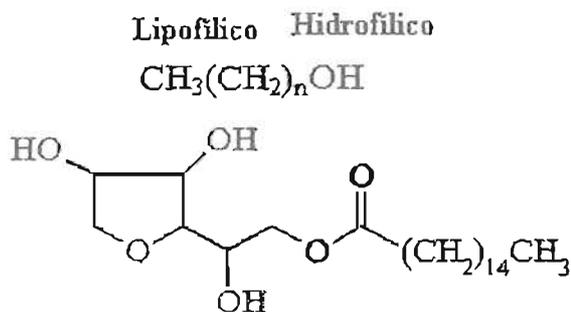


Fig 3.8. Span 40 (monopalmitato de sorbitán).

Los TWEEN y sus homólogos contienen un cierto número de grupos óxido de etileno (en general 20) repartidos en los diferentes grupos hidroxilo, antes de fijarles uno o varios ácidos grasos para así obtener un éster de sorbitán polioxietileno, como por ejemplo las

figuras 3.9 y 3.10 muestran un posible isómero de TWEEN 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)) y al TWEEN 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20)), respectivamente :

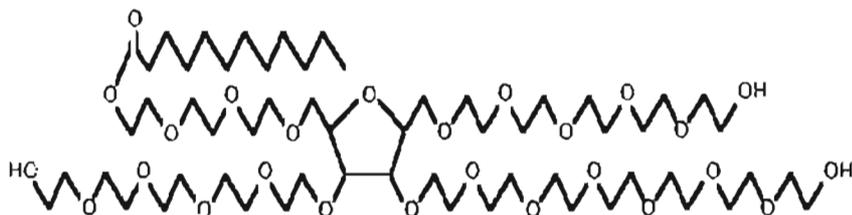


Fig 3.9. Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno (20)).

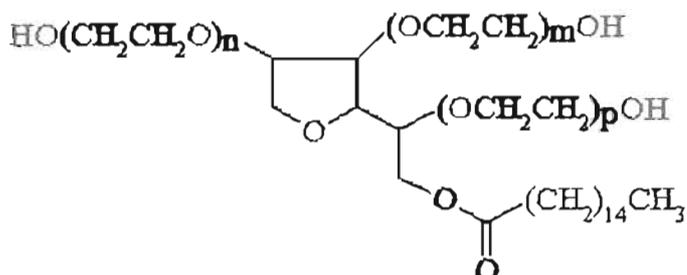


Fig 3.10. Tween 60 (monoestearato de sorbitán polioxietileno (20), $n+m+p=20$).

Es evidente que este producto posee una parte hidrofílica considerablemente más importante que su parte lipofílica. Estos tensoactivos tienen un aspecto muy complejo, pero son fáciles de fabricar a partir de materias primas naturales: azúcares y aceites, lo que los hace no tóxicos, haciendo posible su empleo en productos alimenticios o de uso interno.

Es fácil ajustar la hidrofílicidad de estos tensoactivos, ya sea en la molécula misma (relación EO / ácido graso) o formando mezclas de ellos. Se observa que las mezclas producen excelentes agentes emulsionantes que son muy utilizados en la industria alimenticia (cremas, mantequilla, margarina, helados, mayonesa, etc.) y en los productos farmacéuticos y cosméticos.

3.2.1.5. Tensoactivos Catiónicos.

Ellos no son ni buenos detergentes, ni buenos agentes espumantes y no se pueden utilizar en formulaciones que contienen tensoactivos aniónicos, con excepción de los tensoactivos nitrogenados no cuaternarios. Por el contrario, poseen dos propiedades enteramente excepcionales.

Por un lado su carga positiva les permite adsorberse muy fácilmente sobre sustratos cargados negativamente, como son la mayoría de los sustratos naturales. Esta propiedad los hace agentes antiestáticos y suavizantes para formulaciones de enjuagues de ropa, de pelo y de telas en general. Son también colectores de flotación e inhibidores de corrosión. La carga positiva que ellos confieren a la superficie sobre la cual se adsorben los hace también buenos dispersantes de partículas sólidas.

Se les utiliza como emulsionantes-dispersantes de asfalto, pinturas asfálticas, tintas, pigmentos, pulpa de papel, desechos magnéticos, etc.

Por otro lado, muchos de ellos presentan propiedades bactericidas. Se les utiliza en desinfectantes quirúrgicos, desinfectantes-antisépticos para productos domésticos y en productos para enjuague esterilizante en la industria alimenticia, en particular la industria láctea. Se utilizan soluciones diluídas (0.5%) de tensoactivos catiónicos para esterilizar instrumentos y embalajes farmacéuticos y alimenticios.

Alquil aminas y alquil amonios lineales.

Los tensoactivos catiónicos de cadena lineal más utilizados son las aminas grasas, sus sales y sus derivados cuaternarios. De hecho las aminas no son del tipo catiónico, pero sí del tipo no iónicas. Sin embargo, se les clasifica en la categoría de los catiónicos porque al pH de utilización (ácido) forman sales que son amonios catiónicos.

Las aminas grasas son las aminas derivadas de los ácidos grasos, es decir, aquellas donde el grupo alquilo es lineal y posee un número par de átomos de carbono.

Un producto corriente es el formado a partir de un sustituyente alquilo largo y tres sustituyentes cortos: dos metilos y un bencil-metil.

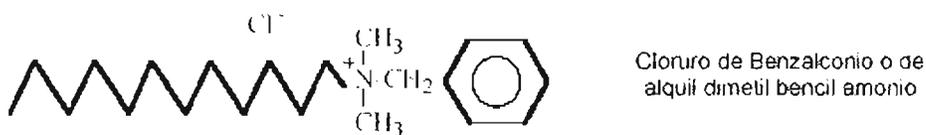


Fig 3.11. Cloruro de Benzalconio.

Es necesario hacer énfasis en que, para obtener una amina o un alquil amonio cuaternario se pone en juego una serie de reacciones químicas más o menos complejas y más o menos selectivas.

Es por esta razón que los tensoactivos catiónicos son netamente más costosos que los aniónicos e incluso que los no iónicos. Por esto, no serán utilizados comercialmente salvo en los casos donde no se pueden sustituir por aniónicos o no iónicos.

Se utilizan como principio antiestático en los productos suavizantes y desenredantes para telas y cabello. Por razones similares se utilizan como inhibidores de corrosión, particularmente en medio ácido, donde están en competencia con los protones.

Las aminas grasas son también utilizadas como emulsionantes-dispersantes de emulsiones asfálticas y en pinturas.

Finalmente se utilizan los halogenuros de benzalconio y de alquil trimetil amonio como agentes antisépticos, desinfectantes y esterilizantes.

Otros tensoactivos.

En esta sección se examinarán todos los otros tensoactivos, en particular los últimos de la clasificación dependiendo de la ionización, como son los tensoactivos anfotéricos, los cuales poseen a la vez una carga positiva y una carga negativa. Por otro lado, aquellos que se diferencian de los tensoactivos convencionales porque poseen una característica excepcional, incluso si ellos pertenecen a grupos vistos anteriormente: los tensoactivos siliconados, los fluorados y los de estructura polimérica.

3.2.1.6. Tensoactivos anfotéricos.

Los tensoactivos llamados anfotéricos poseen dos grupos funcionales, uno aniónico y el otro catiónico. En la mayoría de los casos es el pH quien determina el carácter dominante, favoreciendo una u otra de las posibles disociaciones: aniónico a pH alcalino, catiónico a pH ácido. Cerca de su punto isoeléctrico son realmente anfotéricos, es decir, poseen dos cargas a la vez y presentan a menudo un mínimo de actividad superficial. Estos tensoactivos son en general muy poco irritantes, compatibles con los otros tensoactivos y en la mayoría de los casos pueden utilizarse en fórmulas farmacéuticas o cosméticas. Casi todos los tensoactivos anfotéricos poseen un grupo catiónico de tipo amina o amonio, el cual puede estar eventualmente bloqueado por una cuaternización.

Aminoácidos propiónicos.

Los aminoácidos son tensoactivos anfotéricos que contienen a la vez un grupo amino y un grupo ácido carboxílico. La forma de disociación de estos grupos depende del pH del medio.

La fórmula general para los aminoácidos propiónicos es: $RN^+ -CH_2-CH_2-COO^-$. Su punto isoeléctrico se consigue a un pH del orden de 4. Son solubles en solución acuosa, ácida o alcalina, se adsorben fácilmente en la piel, el cabello y las fibras textiles. Se les utiliza como antiestáticos y lubricantes en los productos suavizantes para cabello y telas. El dodecil aminoácido propiónico se utiliza también en los cosméticos como agente humectante y como bactericida. A pH alto, poseen también buenas propiedades detergentes y espumantes. Sin embargo estos tensoactivos son en general muy sensibles a los cationes divalentes.

3.2.1.7. Tensoactivos siliconados.

El carácter hidrófobo de las polisiliconas es bien conocido. Si se introducen grupos de organo-silicona en una molécula de tensoactivo, se aumenta el carácter hidrófobo de éste. Como consecuencia se puede fabricar una "cola" lipofílica siliconada más corta que su equivalente hidrocarbonado.

Se consiguen prácticamente todos los equivalentes siliconados reemplazando varios átomos de carbono por uno de silicio:

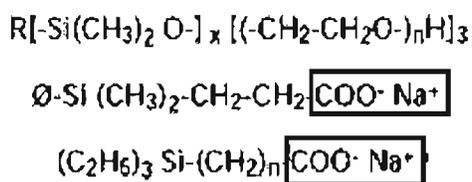


Fig 3.12. Equivalentes siliconados.

Muchos de estos tensoactivos pueden cristalizarse en acetona y por tanto obtenerse en forma muy pura.

Algunos de ellos se utilizan en farmacia como agentes antiflatulentos, ya que disminuyen la tensión superficial y son totalmente inertes desde el punto de vista biológico.

3.2.1.8. Tensoactivos fluorados.

La sustitución de átomos de hidrógeno en la cadena hidrocarbonada por átomos de flúor produce compuestos que se llaman fluorocarburos.

Se conocen las propiedades extraordinarias de los fluorocarburos como el poli-tetra-fluoroetileno, mejor conocido como TEFLÓN: muy alta pasividad química, mecánica y térmica, o sea, muy baja energía y por tanto muy fuerte hidrofobicidad.

La introducción de hidrocarburos perfluorados en las partes lipofílicas de los tensoactivos aumenta el carácter hidrófobo y disminuye la reactividad química.

Se les utiliza por ejemplo en las espumas de extintores de incendio, donde su resistencia térmica es una ventaja suplementaria.

Son capaces de volver las superficies no mojables a la vez al agua y a los solventes orgánicos. Producen tensiones superficiales del orden de 15-20 dinas/cm, más bajas que las producidas por los jabones.

3.2.1.9. Tensoactivos poliméricos.

Es evidente que se puede imaginar que una macromolécula posee una estructura anfifílica. Los asfaltenos contenidos en el petróleo poseen tanto grupos polares como grupos no polares. Sin embargo la posición de los diferentes grupos no está tan bien definida como dentro de las moléculas pequeñas.

Hay dos tipos de configuración de base: el tipo bloque y el tipo injerto. En la figura 3.13 se designa por H y L a los agrupamientos o eslabones hidrofílicos y lipofílicos, respectivamente.

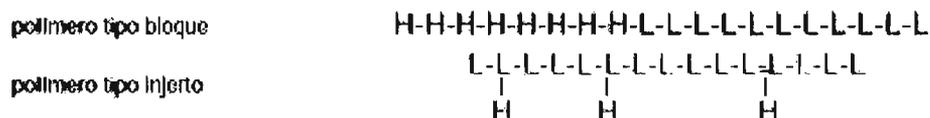


Fig 3.13. Configuraciones de un tensoactivo polimérico.

La mayoría de los tensoactivos poliméricos naturales son del tipo injerto, al igual que muchos de los productos de síntesis. Muchas moléculas de poli-electrolitos poseen la estructura "injerto", aunque éstas no son estrictamente tensoactivos o no son utilizados como tales. Aún así, se observa que estos poli-electrolitos hidrosolubles o hidrodispersables

se utilizan a menudo como aditivos por sus propiedades coloidales, o como agentes viscosantes (carboximetil celulosa, ácido poliacrílico y sus derivados).

Existe una gran variedad de tensoactivos poliméricos del tipo "injerto". Para fabricarlos es suficiente producir un polímero con eslabones lipofílicos susceptibles de aceptar un grupo hidrofílico. Por ejemplo, el grupo anhídrido puede reaccionar con el agua, un alcohol, una amina, un ácido, etc., de manera de producir un grupo hidrofílico.

3.3. Emulsiones.

Una emulsión es un sistema disperso que contiene por lo menos dos fases líquidas inmiscibles o parcialmente inmiscibles, una de las cuales es dispersada en la otra en forma de glóbulos. Invariablemente, uno de los dos líquidos no miscibles es acuoso, mientras que el segundo es un aceite. La fase dispersa, discontinua o interna, es el líquido desintegrado en glóbulos. El líquido circundante es la fase continua o externa. La mayoría de las emulsiones convencionales de uso farmacéutico tiene partículas dispersas de diámetro variable entre 0.1 a 100 μm .

3.3.1. Emulsiones O/W y W/O.

Una emulsión en la cual el aceite está disperso como gotitas en toda la fase acuosa (fase continua) se denomina *emulsión de aceite en agua*, O/W (oleo-acuosa). Cuando el agua es la fase dispersa y un aceite es el medio de dispersión, la emulsión es del tipo *agua en aceite*, W/O (acuoleosa).

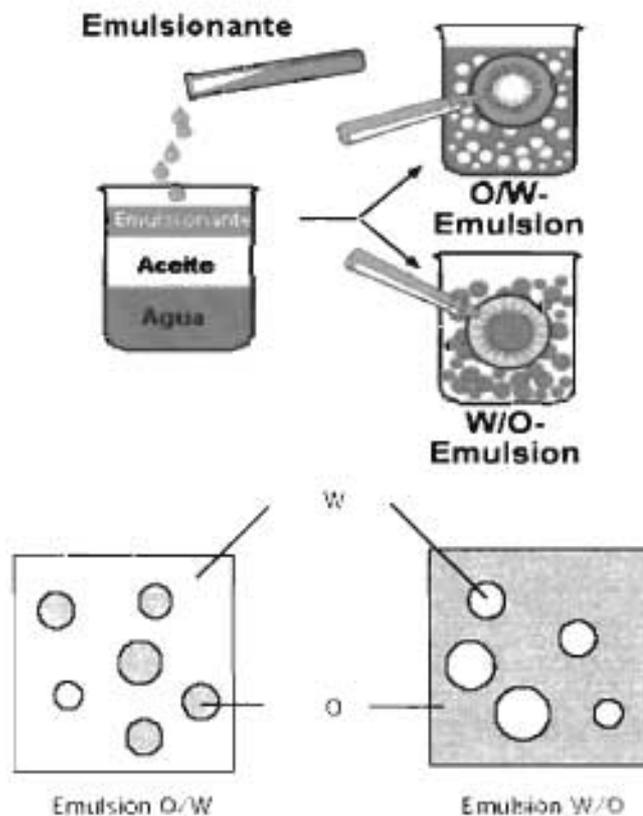


Fig 3.14. Tipos básicos de emulsiones.

3.3.2. Formación de una emulsión.

Formación y ruptura de las gotitas líquidas dispersas.

Una emulsión existe como resultado de dos procesos competidores: la dispersión de un líquido en otro como gotitas y la reunión de éstas para reconstituir las dos fases iniciales. El primer proceso incrementa la energía libre del sistema, mientras que el segundo la reduce. En consecuencia, el segundo proceso es espontáneo y continúa hasta que la "ruptura de la emulsión" es total, o sea, que las fases vuelven a formarse.

Es de poca utilidad formar una emulsión bien dispersada si se rompe rápidamente.

Proceso de dispersión para formar gotitas.

Es correcto afirmar que una mezcla de aceite y agua puede emulsionarse por agitación. Cuanto más enérgica es la agitación más pequeño es el tamaño de las gotitas de la fase dispersa. Para dispersar un líquido en gotitas dentro del otro, la interfase entre los dos líquidos debe agitarse y expandirse hasta un grado suficiente como para que “dedos” o filamentos de un líquido pasen al segundo líquido y viceversa. Estos filamentos son inestables y forman glóbulos. Éstos se separan y se hacen esféricos. Según la velocidad de agitación o corte que se use, las gotitas más grandes también se deforman para dar pequeños filamentos, que a su vez producen gotas más pequeñas. Por tanto, el tamaño de la gotita final depende casi exclusivamente de la tensión superficial en la interfase y del grado de turbulencia producido en ambas fases.

El tiempo de agitación es importante. Así, el tamaño medio de las gotitas disminuye rápidamente a los pocos segundos de agitación. El intervalo de tamaños limitante se alcanza en general dentro de los 1 a 5 minutos, y es el resultado de que el número de gotitas que coalescen es equivalente al número de nuevas gotitas formadas. Es antieconómico continuar con la agitación después de este momento.

Los líquidos se pueden agitar o cortar de varias maneras. Habitualmente se emplea la *agitación*, en especial cuando los componentes son de baja viscosidad. La agitación intermitente con frecuencia es más efectiva que la agitación continua, posiblemente porque el corto intervalo entre las agitaciones permite al filamento que es forzado a atravesar la interfase a dividirse en gotas, que quedan a continuación aisladas en la fase opuesta. La agitación continua y rápida tiende a dificultar esta división para formar gotas.

3.3.3. Aspecto de las emulsiones.

Las emulsiones pueden variar mucho de aspecto, desde el color blanco opaco brillante, pasando por traslúcido grisáceo, a transparente brillante. La opacidad es debida a dos factores interrelacionados: el tamaño de las gotitas de la fase interna y la diferencia entre los índices de refracción de las fases interna y externa. La luz es reflejada y refractada en cada una de las interfases entre gotitas y fase continua. Tales cambios de dirección son tan numerosos (debido al gran número de gotitas) que mucha de la luz escapa de la superficie de la emulsión en la misma dirección en la que penetró, esto es, retorna al observador. Si

las gotitas son grandes, cada rayo de luz encuentra solamente un pequeño número de interfases durante su paso a través de la emulsión. Luz suficiente se refleja de retorno hacia el observador para hacer evidente la presencia de las gotitas, pero la masa de luz, que se refracta, puede encontrar camino a su través. Esto explica el aspecto globular de las emulsiones en estado avanzado de agregación y separación. Conforme disminuye el tamaño de partícula de la fase interna, aparece el familiar blanco lechoso; si continúa la reducción de tamaño, el color toma un tono azulado, haciéndose gris, semitransparente y, finalmente, transparente. Estos cambios de aspecto se producen conforme el tamaño de partícula de las gotitas se aproxima al de la longitud de onda de la misma luz. La probabilidad de que un rayo de luz colisione con una partícula diminuta y se refleje en ella, es muy reducida, una vez que las partículas se hacen tan pequeñas que son comparables en tamaño a la longitud de onda de la luz. En estas circunstancias, la mayoría de los rayos pasan a través de la emulsión sin ser reflejados o refractados, y la emulsión se presenta transparente.

Tabla 3.2. Efecto del tamaño de partículas de la fase interna sobre el aspecto de la emulsión. ²

Tamaño de la gotita de la fase interna	Aspecto de la emulsión
≥ 0.5 mm	Glóbulos claramente visibles
0.5 mm a 1 mm	Blanco lechoso
1 μm a 0.1 μm	Blanco azulado
0.1 μm a 0.05 μm	Gris, semitransparente
< 0.05 μm	Translúcido o transparente

3.3.4. Coalescencia.

Coalescencia de las gotitas.

Las emulsiones son termodinámicamente inestables como resultado del exceso de energía libre asociada a la superficie de las gotitas. Por lo tanto, las gotitas dispersas hacen lo posible por juntarse (agregarse) y reducir la superficie de contacto.

El proceso de coalescencia puede ser considerado en varias fases. Primeramente, las gotitas tienen suficiente movilidad como para moverse por la fase continua y encontrarse unas con otras. Cuando chocan unas con otras, muy pocas colisiones dan por resultado coalescencia inmediata. La fina película de fase continua entre dos gotitas que chocan puede provocar su rebote. Si no rebotan se adhieren unas a otras (agrupamiento); ésta es la siguiente fase

esencial del proceso, y se denomina como “agregación” o “floculación”. Finalmente, la película de fase continua que interviene puede ser eliminada hasta el punto en que puede romperse, permitiendo que se combinen los contenidos de las dos gotitas para formar una gotita más grande con menor área superficial total. También la coalescencia es la fusión de los aglomerados en una gran gota o en gotas.

Velocidad de coalescencia.

La velocidad de coalescencia se determina por el más lento de estos procesos. Si la viscosidad de la fase externa es elevada y el volumen total de la fase interna es pequeño, entonces la baja movilidad de las gotas diseminadas de la fase dispersa puede determinar totalmente la velocidad de coalescencia.

Si las gotitas de la fase interna son uniformemente pequeñas, la colisión y adhesión determinan la velocidad de coalescencia. La facilidad de colisión aumenta con el tamaño de partícula, así, unas pocas gotas grandes en una emulsión pueden aumentar notablemente la velocidad de coalescencia.

Otro factor importante es la barrera energética, formada por varios factores contribuyentes que deben ser superados para que tenga lugar la coalescencia. Primero, depende del potencial eléctrico de las gotitas de aceite dispersas, o sea, la presencia de una carga bien definida sobre la superficie de la gotita provocará la repulsión entre las gotitas que se aproximan. Segundo, en una emulsión O/W la capa hidratada (fina película de fase continua) que rodea la porción polar del agente emulsionante debe romperse para que pueda haber coalescencia. Por último, la energía total de la barrera depende de la fracción de interfase cubierta por el agente emulsionante. Otro factor contribuyente es la cantidad de grupos $-CH_2-$ presentes en el agente emulsionante; cuanto más larga sea la cadena alquílica del emulsionante, mayor será el espacio que hay que salvar para que una gotita de aceite se una a otra.

Velocidad de coalescencia y tipo de emulsión.⁴

El tipo de emulsión producido en sistemas preparados por agitación está controlado por las velocidades relativas de coalescencia de las gotitas de aceite dispersas en el agua. Así, cuando una mezcla de agua y aceite se agita junto con un agente emulsionante, se produce inicialmente una dispersión múltiple, que contiene agua dispersa en aceite y aceite disperso

en agua. El tipo de emulsión final resultante depende de cuál coalesce más rápido, el aceite o el agua. Si la velocidad de coalescencia O/W (velocidad 1) es mucho mayor que la de W/O (velocidad 2), se forma una emulsión W/O, porque las gotitas de agua dispersas son más estables que las de aceite dispersas. A la inversa, si la velocidad 2 es significativamente mayor que la velocidad 1, la emulsión final es una dispersión O/W debido a que las gotitas de aceite son más estables.

3.3.5. Agente emulsionante.

La coalescencia es habitualmente rápida cuando dos líquidos no miscibles son agitados juntos, dado que no hay una gran barrera de energética que prevenga la fusión de gotas y la nueva formación de las fases originales.

Para minimizar este efecto un tercer componente, el agente tensoactivo (emulsionante), se añade al sistema para mejorar su estabilidad. Todavía puede producirse floculación, pero la coalescencia se reduce a un grado que depende de la eficacia del agente tensoactivo para formar una película estable y coherente en la interfase. Es por lo tanto posible preparar emulsiones que estén floculadas, sin que haya coalescencia. Como se mencionó anteriormente, además de la película de la interfase que rodea las gotitas, actuando como una barrera mecánica, las gotas también están impedidas de coalescer por la presencia de una capa delgada de fase continua entre las partículas agrupadas.

Algunas de las propiedades deseables de un agente emulsionante son:

1. Reducir la tensión superficial.
2. Ser adsorbidos rápidamente, alrededor de las gotas dispersas, como una película condensada, no adherente que prevendrá la coalescencia.
3. Impartir a las gotitas un potencial eléctrico adecuado para asegurar la repulsión mutua.
4. Aumentar la viscosidad de la emulsión.
5. Ser efectivos en una concentración razonablemente baja.

3.3.5.1. Mecanismo de acción.

El requisito principal de un agente emulsionante es que forme fácilmente una película alrededor de cada gotita de material disperso, o sea, una monocapa coherente y orientada de moléculas o iones adsorbidos en la interfase aceite/agua. El propósito principal de esta *película* es formar una barrera que impida la coalescencia de gotitas que entren en contacto unas con otras. Para que la película sea una barrera eficiente, tiene que poseer cierto grado de elasticidad superficial y no debe adelgazarse ni romperse cuando es presionada entre dos gotitas. Si se rompe, tiene que ser capaz de volver a formarse rápidamente.

Si el emulsionante que forma la monocapa está ionizado, la presencia de gotitas fuertemente cargadas y que se repelen mutuamente aumenta la estabilidad del sistema.

De acuerdo con la ley de Gibbs la presencia de un exceso de interfase o superficie requiere una reducción de su tensión. Esto resulta en una emulsión más estable debido a la reducción proporcional de la energía libre superficial, tras la introducción del agente emulsionante y su posterior migración a la interfase aceite/agua. Todo esto debido a que la afinidad de las moléculas de tensoactivo hacia las moléculas superficiales será mucho mayor que la del medio original (ya sea aceite o agua), y la fuerza resultante hacia el interior disminuirá, ya que será contrarrestada. Así, las tensiones superficiales entre las respectivas fases y la fina capa de tensoactivo serán menores que la tensión interfacial existente entre las dos fases originales, sin capa de tensoactivo (ver “Propiedades de superficie” y “Tensoactivos y surfactantes”, pags. 9-12).

Factores que contribuyen a la resistencia de la película interfacial del tensoactivo.

Los factores esenciales que rigen la integridad de la película interfacial y su resistencia a la ruptura son su extensión, su carácter compacto y su carga eléctrica.

Quizás, el requerimiento más claro es que debe haber presente suficiente emulsionante para formar al menos una monocapa sobre la superficie de las gotitas de la fase interna, y esto, a su vez, dependerá del tamaño de la gotita. En efecto, la estabilidad puede mejorarse generalmente por un cierto exceso de emulsionante sobre el mínimo esencial. Esto obedece a que, cuando hay peligro de ruptura en la película interfacial, se reparará el daño con las moléculas de emulsionante de reserva que están presentes en la fase continua.

Parece que las mezclas de más de un agente emulsionante son capaces de resistir aún más fácilmente la ruptura. Cuando en la emulsión se utiliza sólo un agente emulsionante, no solamente estas moléculas idénticas ocupan una monocapa, sino que están orientadas de modo que las moléculas vecinas tienen las partes idénticas de su estructura en estrecha proximidad. Tal monocapa empaquetada muy apretada no es estable termodinámicamente, y las moléculas del emulsionante están obligadas a mantenerse separadas unas de otras, de modo que se debilita la resistencia de la película interfacial. En donde las terminales hidrófilas de las moléculas están ionizadas, esta separación y debilitamiento están más exagerados por la repulsión de las cargas eléctricas semejantes yuxtapuestas.

El segundo fenómeno que tiende a interrumpir la continuidad de la monocapa interfacial es el simple impedimento estérico. Consideremos, por ejemplo, el problema experimentado por las moléculas adyacentes de ésteres insaturados de sorbitán polioxietilenado, indicado en la figura 3.15

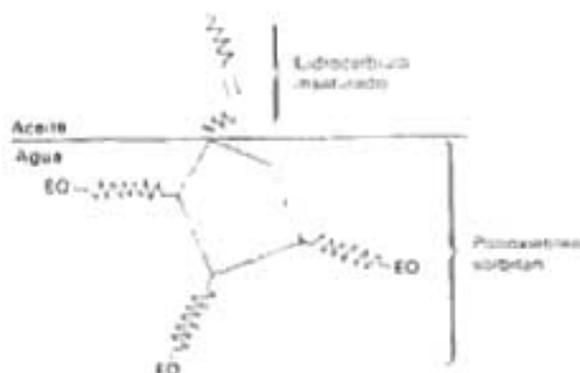


Fig 3.15. Interfase aceite-agua mostrando la orientación de una molécula de un éster insaturado de sorbitán polioxietilenado.

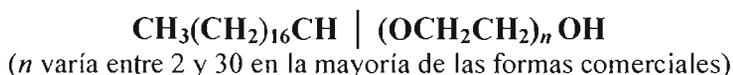
Claramente no resulta fácil para tales moléculas empaquetarse de modo compacto en una monocapa orientada.

Una forma de superar estos problemas es incorporar una o más especies adicionales de moléculas de emulsionante en la película interfacial, en otras palabras, usar una mezcla emulsionante. Para esto, se debe tomar en cuenta que los emulsionantes seleccionados sean compatibles química y físicamente unos con otros.

3.3.5.2. Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo de los tensoactivos.

Como se verá más adelante, a medida que el emulsionante se hace más hidrófilo, su solubilidad en agua aumenta y se favorece la formación de una emulsión O/W. A la inversa, las emulsiones W/O se favorecen con los emulsionantes más lipófilos. Esto origina el concepto de que el tipo de emulsión está relacionado con el equilibrio entre tendencias a soluciones lipófilas e hidrófilas de los agentes emulsionantes tensoactivos.

El punto fundamental es que el poder humectante acuoso u oleoso parece ser una propiedad relacionada con ciertos átomos o grupos químicos de la molécula de tensoactivo. En otras palabras, estas entidades contribuyen a la humectabilidad de un modo predecible, de manera que el valor de cada uno puede añadirse al conjunto con el fin de obtener un valor del compuesto. Por ejemplo, en emulsionantes no iónicos que constan de cadenas alquílicas ligadas a cadenas poli-óxido de etileno, cada átomo de oxígeno es equivalente en poder humectante de agua, al poder humectante de aceite de tres grupos CH₂. Un grupo de óxido de etileno (-CH₂CH₂-O-) está, por tanto, equilibrado por cada grupo CH₂ de la cadena alquílica. Este punto importante se ejemplifica haciendo referencia a la siguiente fórmula generalizada para los productos de condensación del óxido de etileno y el alcohol estearílico (CH₃(CH₂)₁₆CH₂OH), es decir, éteres de polietilenglicol del alcohol estearílico:



La línea intermedia indica el “punto de equilibrio” de la molécula; los grupos a la izquierda son liposolubles, y los de la derecha, hidrosolubles. Contando cada grupo CH₂ o grupo CH₃ como unidad, la terminal lipófila de las moléculas se adiciona hasta 18, y la terminal hidrófila se adiciona a 3 + *n* (O = 3; -CH₂CH₂O- = 1). Por tanto, si *n* es menor que 15, las tendencias lipofílicas de la molécula superan sus propiedades hidrofílicas, mientras que es cierta la situación inversa para valores de *n* superiores a 15. Además, cuanto mayor es la diferencia en valor numérico entre los dos lados, mayor es el desequilibrio en la afinidad relativa presentada por la molécula para las dos fases.

Griffin creó una escala basada en el equilibrio de estas dos tendencias opuestas: la denominada escala HLB. Ésta, es una escala numérica que se extiende (en teoría) desde 0, para una molécula totalmente lipófila, hasta 20, para una totalmente hidrófila. En el sistema HLB, a cada emulsionante le es asignado un valor numérico, al cual le llamamos su HLB.

El HLB de un emulsionante es una expresión de su Balance Hidrófilo-Lipófilo, es decir, el balance del tamaño y la intensidad de los grupos hidrofílico y lipofílico del emulsionante. Cuando los grupos lipofílicos en el tensoactivo son predominantes, el HLB es bajo y es usado para producir emulsiones W/O. Cuando los grupos hidrofílicos predominan, el tensoactivo tiene un HLB alto y es usado para producir emulsiones O/W. Cuando los grupos lipofílicos e hidrofílicos están bastante bien balanceados, el HLB es intermedio (alrededor de 10.0). Es decir, a un emulsionante con carácter lipofílico le es asignado un número bajo de HLB (inferior a 9.0), y a uno que es de carácter hidrofílico se le asigna un número alto de HLB (superior a 11.0). Aquéllos en el rango de 9.0-11.0 son de carácter intermedio.

Los tensoactivos con un equilibrio adecuado de sus afinidades lipófilas e hidrófilas son agentes emulsionantes efectivos, dado que se concentran en la interfase aceite/agua.

El HLB de un emulsionante o mezcla de emulsionantes es un excelente indicio de lo que dicho sistema conformará, esto es, si éste promoverá la formación de una emulsión O/W ó una emulsión W/O. El HLB de una clase de emulsionante o mezcla, es también un indicio de la eficiencia de emulsionantes químicamente relacionados, o de pares de emulsionantes mezclados para realizar alguna tarea emulsionante en particular.

Cuando se considera una variedad de tipos químicos de emulsionantes, y se clasifican de acuerdo a su estructura, cada clase cubre un segmento de la escala HLB. La eficiencia de éstas clases es diferente. El HLB no es un indicio de la eficiencia relativa de una clase a otra. Esta “eficiencia de clase” muestra estar más relacionada a la estructura química y la relación de su estructura química con la estructura química del material a ser emulsionado.

Influencia estabilizadora de la fase del tensoactivo en la interfase.

Se ha mencionado, en el mecanismo de acción de un tensoactivo, que la película interfacial producida por éste produce dos nuevas tensiones superficiales interfaciales, una entre el tensoactivo y la fase acuosa, y otra entre el tensoactivo y la fase oleosa. Estas tensiones superficiales se designarán T_{WS} y T_{SO} respectivamente. Claramente, puesto que ambas tensiones dependen de la afinidad de los segmentos apropiados de las moléculas de tensoactivo, hacia su medio acuoso u oleoso, la relación T_{SO} / T_{WS} está directamente relacionada al valor HLB del tensoactivo. Si el HLB es elevado (superior a 10), entonces

T_{SO} es mayor que T_{WS} . Recordando que la fuerza neta hacia el interior en las moléculas de una superficie es directamente proporcional a la tensión interfacial, la superficie en donde se ubica el tensoactivo tiene tendencia a curvarse hacia el lado que tiene mayor tensión superficial, en este caso, hacia la fase oleosa. Con agitación mecánica, por tanto, tal sistema produciría inevitablemente una fase interna de aceite dispersa en agua. Para tensoactivos que tienen un valor bajo de HLB, tiene lugar la situación inversa, y el resultado final más probable es una emulsión de agua en aceite.

Si las tensiones superficiales a ambos lados de la interfase son iguales – o próximas -- entonces se puede esperar que se produzca un fenómeno conocido como “inversión de fases”, del cual se hablará posteriormente con mayor detalle.

Por lo tanto, se puede observar que la disminución relativa de la tensión superficial a cada lado de la interfase del tensoactivo colabora a determinar la naturaleza de la emulsión y la facilidad de la emulsificación. Sin embargo, no determina la estabilidad de la emulsión.

HLB relacionado a solubilidad.

El HLB de un emulsionante está relacionado a su solubilidad. Así, un emulsionante con un bajo HLB tenderá a ser liposoluble, y uno con un alto HLB tenderá a ser hidrosoluble, aunque dos emulsionantes pueden tener el mismo HLB y mostrar muy diferentes características de solubilidad.

Normalmente se utilizaría un emulsionante o mezcla hidrosoluble para formar una emulsión O/W, o para solubilizar aceites. Por otro lado, si se busca formar una emulsión W/O, o juntar materiales hidrosolubles en un aceite, se seleccionaría un emulsionante liposoluble. Sin embargo, hay emulsionantes liposolubles y mezclas de emulsionantes liposolubles (usualmente intermedios en HLB) que producen emulsiones O/W.

Entonces, se esperaría que las funciones de los emulsionantes se puedan clasificar por su HLB, y esto es verdad, como muestra la siguiente tabla:

Tabla 3.3. Relación entre los límites HLB de los tensoactivos y su aplicación.^{2,4,7}

Límites HLB	Uso
0-3	Agentes antiespuma
4-6	Agentes emulsionantes W/O
7-9	Agentes humectantes
8-18	Agentes emulsionantes O/W
13-15	Detergentes
10-18	Agentes solubilizantes

3.3.5.3. Agentes emulsionantes mixtos.

Los agentes emulsionantes se usan por lo común en combinación porque casi siempre se obtiene una emulsión mejor. Este incremento puede deberse a varias razones, una o más de las cuales pueden operar en cualquier sistema dado. Así, el uso de una combinación o mezcla de emulsionantes puede:

1. Producir el equilibrio hidrófilo-lipófilo requerido en el emulsionante.
2. Aumentar la estabilidad y cohesividad de la película de interfase.
3. Afectar la consistencia y textura del producto.

El primer punto será considerado en detalle en una discusión posterior acerca del HLB requerido.

En relación con el segundo punto, se ha demostrado que las combinaciones de ciertos anfífilos forman películas estables en la interfase aire/agua. Se sugirió que el complejo formado por estos dos materiales (uno soluble en aceite y el otro en agua) en la interfase aire/agua también estaba presente en la interfase O/W. Este complejo de interfase era responsable de la mejor estabilidad. Por ejemplo, los pares Span 20/Tween 20 o Span 60/Tween 60, los cuales incluyen dos emulsionantes de la misma clase química, uno lipofílico y el otro hidrofílico respectivamente. Así, los emulsionantes Span/Tween “20” son ambos lauratos; los “40” son palmitatos; los “60” son estearatos y los “80” son oleatos. Esto sugiere con firmeza que es necesario un alto grado de alineación molecular en la interfase O/W para formar una emulsión estable. Por ejemplo, los oleatos proporcionan el mejor “tacto” a la emulsión, mientras los estearatos proporcionan un mejor control sobre la viscosidad. Al mismo tiempo, tal vez los lauratos forman una emulsión de estabilidad satisfactoria a una muy baja concentración de emulsionante. Asimismo, se encuentra que se pueden obtener los mejores resultados mezclando un tipo químico de emulsionante Span o Tween con otro diferente, como es la mezcla **Span 20 / Tween 80**.

Cuando se usan combinaciones de emulsionantes, hay que tener cuidado de asegurarse de que son compatibles química y físicamente, ya que es probable que agentes emulsionantes con cargas de signo opuesto interactúen, neutralicen electroquímicamente sus cargas y precipiten cuando se mezclan. Sin embargo, esto no significa que tengan que ser de valores de HLB similares. En efecto, frecuentemente se logran mejores resultados con una

asociación de moléculas tensoactivas que tengan muy diferentes valores de HLB, asociadas en cantidades tales, como para producir un HLB resultante próximo al óptimo para el sistema a ser emulsificado. La razón evidente de este fenómeno es que dos tipos de moléculas diferentes, alternando en la interfase, forman una película interfacial condensada mucho más compacta. Como se observa en la figura 3.16a, la fase interna se ha rodeado por una interfase de moléculas de tensoactivo de bajo valor de HLB que, a causa del impedimento estérico y la repulsión mutua de entidades químicamente idénticas, ha formado sólo una película discontinua. La figura 3.16b demuestra que este tensoactivo, parcialmente reemplazado por otros dos con muy diferentes valores de HLB y composición química, hace posible una película compacta firme y continua que actúa como una barrera mecánica mucho mejor para evitar la coalescencia.

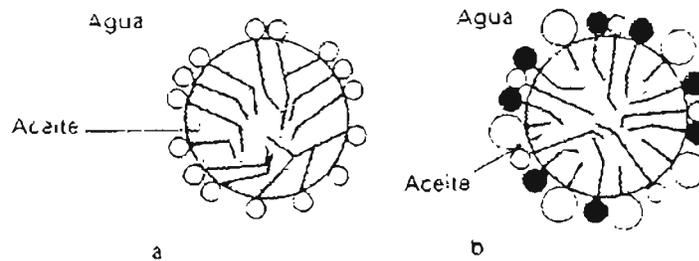


Fig 3.16. Efecto de mezcla emulsionante sobre la estabilidad de la emulsión.

a Estabilidad pobre.

b Estabilidad buena

o HLB bajo-insaturado

• HLB medio-insaturado

O HLB alto-saturado

3.3.5.4. El HLB requerido.

Nuevamente, Griffin desarrolló una serie de “valores requeridos de HLB”, es decir, el valor necesario para que un material determinado sea emulsionado efectivamente. Naturalmente, el valor de HLB requerido depende de que la emulsión final sea O/W o W/O.

El valor de HLB óptimo o “requerido” del sistema emulsionante para una composición dada de fases aceite y agua proporciona un punto de partida útil en la selección de los emulsionantes que darán una emulsión de buena estabilidad.

Para la utilidad del concepto de HLB es fundamental que sus valores se pueden sumar en forma algebraica. Así, utilizando un tensoactivo de HLB bajo junto con otro que tenga uno alto es posible preparar mezclas que tengan valores intermedios entre los dos

emulsionantes. Estos emulsionantes son un par contrastado, uno lipófilo y otro hidrófilo, de valores HLB conocidos. Para obtener valores HLB intermedios, estos se mezclan en proporciones relacionadas según la fórmula:

$$\text{HLB} = xA + (1-x)B$$

donde x es la proporción de un tensoactivo que tiene un valor A de HLB y el otro tensoactivo posee un valor B. Esto es una relación lineal y, por tanto, puede calcularse gráficamente.

El sistema HLB no informa sobre la *PROPORCION* de TENSOACTIVOS requerida. Una vez que se ha determinado la mezcla correcta, el formulador debe preparar otra serie de emulsiones, todas con el mismo HLB, pero con concentraciones crecientes de la mezcla emulsionante. Por lo regular se elige la concentración mínima que tenga el grado deseado de estabilidad física.

La concentración del agente emulsionante es variable, pero en la práctica existen dos límites. Debajo de una concentración mínima del orden de algunos miles de ppm (0.1% por ejemplo), no hay bastante emulsionante para estabilizar la emulsión. Más allá de algunos porcentajes (5% por ejemplo), no se gana nada aumentando la concentración del mismo. En las aplicaciones prácticas, se encuentra una concentración ideal de emulsionante en el rango 0.2 – 3.0%. Por razones de eficiencia y de costo se usa en general un emulsionante compuesto de una mezcla de varios tensoactivos.

3.3.6. Estabilidad de las emulsiones.

Existen diversos criterios que debe satisfacer una emulsión bien formulada. Probablemente el más importante y evidente sea que tenga una estabilidad física adecuada, ya que sin ella cualquier emulsión vuelve pronto a formar dos fases separadas.

La presente discusión se limitará a detallar la cuestión de la estabilidad física.

Los tres fenómenos principales asociados con la estabilidad física son:

1. El movimiento ascendente o descendente de las gotitas dispersas en relación con la fase continua, denominados *formación de crema* o *sedimentación*, respectivamente.

2. La *agregación* y la posible *coalescencia* de las gotitas dispersas para formar nuevamente las fases separadas.
3. La inversión, en la cual una emulsión O/W se transforma en W/O y viceversa.

Estabilización estérica.

Muchos tensoactivos no iónicos de utilidad son porciones hidrófobas compuestas por ácidos grasos u otro compuesto orgánico lipofílico y porciones hidrófilas compuestas por cadenas poli-óxido de etileno. Cuando se preparan emulsiones O/W, las cadenas de óxido de etileno quedan dentro de la parte acuosa de la interfase O/W, mientras que la porción hidrófoba del emulsionante se colocará en mayor medida dentro de la parte oleosa. Como en el caso de las suspensiones, el acercamiento de las gotas se verá influido tanto por las fuerzas atractivas como por las repulsivas de Van der Waals. En el caso de una emulsión estabilizada por un tensoactivo no iónico, las fuerzas repulsivas son electrostáticas y no electrostáticas. Las primeras son similares a las encontradas en las suspensiones y dependen del potencial zeta de las gotas de aceite.

Las fuerzas no electrostáticas pueden provenir de un fenómeno descrito con frecuencia como *estabilización estérica*. Este efecto se explica como sigue. Primero, se acercan las gotas de la emulsión y se comienza a mezclar la capa adsorbida de tensoactivo de cada una. Las cadenas óxido de etileno hidrófilas se comportan como polímeros solubles; como su concentración aumenta en la región de mezcla interfacial los segmentos de polímeros separados de las gotas compiten por moléculas de agua. El resultado es la restricción del movimiento de las cadenas de polímero o la pérdida de entropía. La mezcla de los polímeros en la interfase provoca un calor de solución positivo (entalpía). La pérdida de entropía, el aumento de entalpía o ambas cosas, generan un aumento de la energía libre de la mezcla; esto significa que la mezcla espontánea en la región interfacial no es favorable. Las partículas tenderán a separarse en orden directo al aumento temporario en la energía libre de la mezcla.

Un efecto adicional que causa repulsión de las gotas puede ser resultado de un aumento de la presión osmótica que genera el área de contacto entre dos gotas emulsionadas. La concentración de grupos óxido de etileno aumenta en la región solapada entre dos gotas y se precisa un flujo de agua dentro de la región. Este aumento de la presión osmótica fuerza a las gotas a apartarse. Así, además de su efecto favorable para reducir la tensión

interfacial, los tensoactivos no iónicos que tienen cadenas hidrófilas largas proveen una estabilización adicional a la emulsión, por el resultado desfavorable en términos energéticos de mezclar cadenas de polímero en la interfase gota-gota.

Si están presentes iones móviles en la fase externa de una emulsión, serán atraídos por las gotitas cargadas de la fase interna (si se utilizaron emulsionantes iónicos y si éstos le proporcionaron a las gotitas una carga opuesta) originando la formación de una doble capa eléctrica. La naturaleza y el efecto de esta doble capa son notablemente diferentes en las emulsiones O/W y en las emulsiones W/O. El espesor de la doble capa alrededor de las gotitas de aceite en emulsiones O/W alcanza únicamente 10^{-3} a 10^{-2} μm . Por tanto, la repulsión eléctrica se produce a distancias interglobulares muy pequeñas y esto da por resultado una barrera eléctrica muy considerable que hay que superar antes de que se pueda originar la coalescencia de dos gotitas. Por otra parte, las dobles capas eléctricas alrededor de las gotitas de agua en el aceite son muy difusas (varios μm de tamaño), y los potenciales eléctricos de las gotitas adyacentes se solapan, disminuyendo la barrera del potencial. Por tanto, la estabilidad de las emulsiones W/O no puede atribuirse a la repulsión eléctrica de las gotitas cargadas.

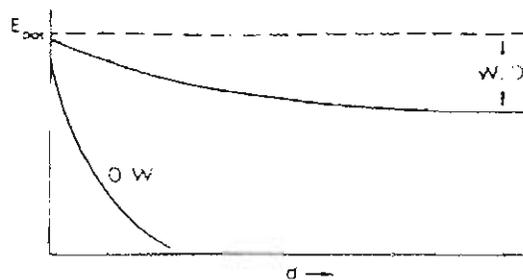


Fig 3.17. Energía potencial (E_{pot}) de repulsión debida a las dobles capas eléctricas representadas frente a la distancia (d) entre gotitas de la fase interna.

3.3.6.1. Otros factores que afectan la estabilidad de las emulsiones.

Como se ha visto, la barrera física proporcionada por la capa molecular condensada de los emulsionantes en la interfase de una emulsión puede colaborar a evitar la coalescencia, además, ésta misma capa puede por repulsión eléctrica e impedimento estérico, evitar que las gotitas se junten. Ambos fenómenos tienen una influencia estabilizante en la emulsión,

pero intervienen otros factores que también pueden afectar la estabilidad para mejorarla o empeorarla.

La Ley de Stokes demuestra que la movilidad de las gotitas de la fase interna se afecta por la viscosidad de la fase continua, la diferencia en densidad entre las fases oleosas y acuosas y el tamaño de las gotitas de la fase dispersa. De éstos, la diferencia de densidad entre las dos fases es menos sensible al control experimental:

$$v = \frac{[2r^2(\rho_1 - \rho_2)g]}{9\eta}$$

dónde v es la velocidad final de sedimentación de una colección uniforme de partículas esféricas, en cm/seg, r es el radio de las partículas en cm, ρ_1 y ρ_2 son las densidades (g/cm^3) de la fase dispersa y del medio de dispersión, respectivamente; g es la aceleración debida a la gravedad y η es la viscosidad del medio de dispersión expresado en poises (g/cm/seg). La Ley de Stokes se cumple sólo si el movimiento hacia debajo de las partículas no es lo suficientemente rápido como para causar turbulencia

Viscosidad de las fases.

La viscosidad de una emulsión cuando hay exceso de fase continua es virtualmente la viscosidad de dicha fase. Al aumentar la proporción de la fase interna es perfectamente razonable desde el punto de vista intuitivo considerar que a mayor contenido de gotas, mayores interacciones entre gotas y por lo tanto mayor viscosidad de la emulsión hasta un punto en que la emulsión deja de ser líquida. Una emulsión con diferentes variaciones en tamaño de partícula, muestra mayores viscosidades a menores variaciones. El empaquetamiento es mas efectivo entre partículas uniformes en diámetro, ya que si se encuentran partículas de diámetros suficientemente separados, se puede obtener una reducción considerable de la viscosidad, la cual se debe a que las gotas pequeñas se ubican entre las grandes.

Cuando el volumen de la fase interna sobrepasa el de la externa, se aglomeran las partículas de la emulsión y la viscosidad aparente es parcialmente viscosidad estructural.

Teóricamente, el volumen máximo, que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión es 74% del volumen total. En estos casos la

emulsión se transforma de tal modo que tiene una consistencia similar a pasta, y el examen al microscopio muestra que la forma esférica habitual de las gotitas de la fase interna se vuelve angular y sufren una considerable deformación (viscosidad estructural). Así, su capacidad para mantenerse estable depende fundamentalmente de la resistencia mecánica proporcionada por una película de tensoactivo interfacial fuertemente condensada y estructurada (al aumentar la concentración de emulsionante, disminuye el tamaño de gota con el resultante aumento de la viscosidad). Siempre que sea posible el volumen de la fase dispersa no debe exceder el 50% del volumen total de la emulsión.

La viscosidad es un parámetro importante, debido a que puede variar con facilidad, generalmente con la adición de un agente espesante o gelificante (con tal de que éste sea compatible con el sistema emulsionante), mediante el aumento de la proporción de la fase interna, o por la reducción del tamaño de partícula de la emulsión o de la aglomeración de las partículas existentes.

Finalmente, debe destacarse que el aire atrapado en la emulsión puede ocasionar un considerable aumento en la viscosidad aparente, particularmente si está muy finamente dividido.

El formulador se limita en su selección a causa de que el comportamiento reológico de la mayoría de las emulsiones está casi totalmente determinado por el de la fase externa o continua. Así, la viscosidad de la emulsión total puede afectarse por el espesante seleccionado para la fase continua. El mecanismo de acción de muchos agentes espesantes es doble: en primer lugar, formando geles consistentes de moléculas largas, entrelazadas, que obstaculizan físicamente el flujo de la fase continua y de las partículas de la fase interna en el interior de ella; en segundo lugar, compiten químicamente con la fase interna por la fase externa disponible.

Relación de la fase oleosa a la fase acuosa.

Aunque la proporción de la fase oleosa a la fase acuosa tiene un efecto marcado sobre tales parámetros, como la viscosidad total y apariencia de la emulsión, puede también influir en la estabilidad. A mayor proporción de fase interna, mayor cantidad de gotitas. Por tanto, la probabilidad de colisión aumenta, y la distancia media que una gotita recorre para colisionar con otra se reduce. Todo esto aumenta la probabilidad de la coalescencia.

Temperatura.

Se ha destacado que la estabilidad óptima se logra por la correcta selección de la asociación de emulsionantes. Los emulsionantes seleccionados deben ser compatibles, de correcto valor HLB y tipo químico correcto. Estas dos últimas características dependen considerablemente de la solubilidad relativa de las terminales hidrófilas y lipófilas del tensoactivo en las fases acuosa y oleosa respectivamente. Sin embargo, la solubilidad depende mucho de la temperatura. Es improbable que, cuando la temperatura de una emulsión cambia, las solubilidades relativas de ambas terminales de todo el sistema emulsionante cambie en proporción exacta. En otras palabras, el HLB es en cierto grado una propiedad en sí misma dependiente de la temperatura. Por tanto, la variación de la temperatura disminuye la estabilidad de una emulsión.

Concentración de iones en la fase acuosa.

La disociación es un factor importante en las emulsiones O/W, no sólo a causa de la influencia en los emulsionantes iónicos, sino también debido a los efectos de otras especies ionizables solubles en la solución, incluyendo iones hidronio e hidróxilo.

La influencia de la concentración del ión hidronio en las emulsiones O/W es espectacular cuando se utiliza un sistema emulsionante ionizable a causa del cambio de sustancias que puede originarse. Los emulsionantes aniónicos se transforman en sales no ionizables en medio ácido, y también es cierta la inversa en los emulsionantes catiónicos. En ambos casos se pierde la solubilidad en agua y, por tanto, toda actividad emulsionante. El efecto del pH en emulsionantes anfotéricos es menos espectacular, pero obviamente determina si predomina la forma aniónica o catiónica.

3.3.6.2. Evaluación de la estabilidad de una emulsión.

Aunque todas las emulsiones perderán finalmente su exceso de energía rompiéndose, es lógicamente importante que todo producto debe retener su integridad a lo largo de su vida útil. Debido a esto, el químico necesita información acerca de la estabilidad relativa de su emulsión para guiarse en las fases iniciales de formulación y fabricación piloto. Es así como han sido diseñados y utilizados los procedimientos de ensayo de almacenamiento denominados “acelerados”. Estos ensayos toman dos formas complementarias: los que se

diseñan para acelerar el proceso de envejecimiento de las emulsiones y los diseñados para detectar el envejecimiento y medirlo de un modo objetivo.

Puesto que ninguna emulsión puede ser separada de su medio, no se debe ignorar en toda evaluación de estabilidad, la influencia de factores como variación de temperatura, luz, vibración mecánica, oxígeno atmosférico y contaminación microbiológica. Por esta razón, casi todas las emulsiones tienen que ser evidentemente sujetas a uno o más de los siguientes procesos de envejecimiento acelerado en algún momento de su desarrollo:

- a) Almacenamiento a temperatura ambiente durante nueve meses en envases de vidrio o plástico.
- b) Almacenamiento a 35-40 °C durante tres meses en envases de vidrio o plástico.
- c) Almacenamiento en envases parcialmente llenos a temperatura ambiente o elevada.
- d) Almacenamiento a bajas temperaturas (-5 a +5 °C) durante tres meses.
- e) Almacenamiento en cámaras con ciclo de congelación-descongelación (-5 a +30 °C, dos ciclos en 24 horas).
- f) Ensayos de centrifugación.
- g) Ensayos de contraste microbiológico.

El hecho de que una emulsión se rompa rápidamente a temperatura elevada no es importante como guía para su comportamiento a temperaturas más normales durante períodos de tiempo más prolongados. Tales procedimientos de ensayos acelerados deben, por tanto, considerarse únicamente como una evaluación de la resistencia a los cambios de temperatura, y como mucho pueden únicamente estimarse como una indicación de la estabilidad ambiental normal.

La centrifugación acelera la velocidad de sedimentación al aumentar el valor de g según la ecuación de Stokes. Esto implica la aglomeración y posible coalescencia de las gotas, aunque no es seguro que tenga un efecto en la probabilidad de cohesión una vez que se han aproximado mucho unas gotas a otras, ya que esto dependerá de la integridad y efectividad de la capa molecular condensada interfacial de emulsionante. No obstante, la centrifugación proporciona un método simple y rápido de evaluar la estabilidad potencial de varias fórmulas emulsionadas. Una emulsión estable debe ser capaz de resistir hasta 5000-10000 rpm en una centrífuga estándar de laboratorio durante treinta minutos sin mostrar signos de separación.

Por lo tanto la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el grado de separación, o sea, el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se les da una interpretación adecuada.

Existen métodos de evaluación de emulsiones que dan una medida de la velocidad del proceso de envejecimiento. El más antiguo, y probablemente el más ampliamente utilizado de éstos, es el examen al microscopio. El tamaño, la distribución y la forma de las gotitas de la fase dispersa pueden decir mucho sobre la emulsión y su probable estabilidad. En particular, la distribución irregular del tamaño y la agregación de las partículas son signos peligrosos que deben buscarse cuando se compara el comportamiento del emulsionante en un sistema dado; evidentemente se prefieren los que ayudan a formar gotitas de menor tamaño en idénticas condiciones.

Conductividad³

Otro enfoque para el monitoreo de la ruptura de la emulsión es monitorear la constante dieléctrica o conductividad eléctrica de la mezcla.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos situados en una solución electrolítica, los iones son atraídos por los electrodos (de carga opuesta) y se genera una corriente eléctrica, cuya intensidad depende de dos factores:

- La geometría de la celda y electrodos.
- La resistencia eléctrica del medio.

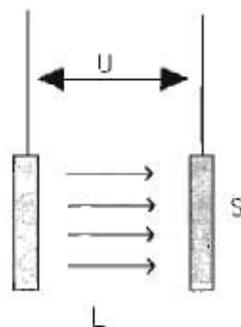


Fig 3.18. Celda de conductividad.

Para una celda con electrodos planos y rectangulares de superficie S, alejadas a una distancia L; la resistencia eléctrica R esta dada por:

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

donde ρ es la resistividad del medio y R la resistencia eléctrica del paralelepípedo de fluido. Unidades: R en ohmio (Ω), ρ en ohmio/cm (Ω/cm).

El inverso de la resistencia se llama la *conductancia* (χ) y el inverso de la resistividad se llama conductancia específica o *conductividad* (κ). La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista unidad. Se expresa en unidad ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ o Siemens por cm: S/cm). El término S/L se llama constante de la celda.

Una solución salina al 1% de Cloruro de Sodio posee una conductividad del orden 0,01 S/cm ó 10 mS/cm, mientras que la conductividad de las sustancias aceitosas u orgánicas son del orden de algunos $\mu\text{S}/\text{cm}$, o sea, mil veces más pequeñas.

La conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas (ya que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto). En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos.

Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad. Esta característica permite deducir inmediatamente el tipo de una emulsión de un dato de conductividad aun bastante aproximado.

La conductividad de una emulsión de O/W ha sido calculada por Brugeman como:

$$\kappa = \kappa_w (1 - \phi)^{3/2} = \kappa_w f^{3/2}$$

donde ϕ indica la fracción volumétrica de fase interna, f la fracción de fase externa, y κ_w es la conductividad de la fase acuosa.

Para emulsiones W/O en las cuales la conductividad de la fase aceite es mucho menor que la del agua, se ha propuesto la expresión siguiente (κ_o es la conductividad de la fase oleosa):

$$\kappa = \kappa_o \frac{(1 + \phi)(2 + \phi)}{(1 - \phi)(2 - \phi)}$$

En la práctica se ha encontrado que en un medio emulsionado agitado constantemente, la conductividad de una emulsión O/W varía esencialmente en forma proporcional al contenido de agua:

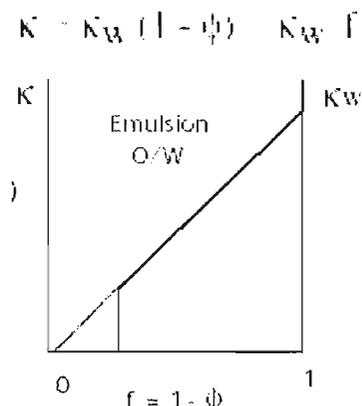


Fig 3.19. Conductividad de una emulsión O/W con respecto a la fracción de fase acuosa.

En especial, puede esperarse que la conductividad de las emulsiones O/W disminuya al aumentar el tamaño de gotita de la fase dispersa. La conductividad de una emulsión W/O debería ser cero, pero, cuando las partículas de la fase dispersa alcanzan un tamaño crítico (dependiendo de la composición de la emulsión y el voltaje aplicado), vías continuas de fase acuosa conductora permiten fluir una corriente medible.

3.3.6.3. Fenómeno de Inversión de Fases.

Otro tipo de inestabilidad de una emulsión consiste en la inestabilidad con respecto al tipo, por ejemplo, la emulsión puede repentinamente cambiar de O/W a W/O y viceversa. Tal emulsión se dice que se ha *invertido*.

Existen al menos dos tipos de inversión de fases. Cuando la inversión de fases es provocada por un cambio en la fracción volumétrica de las dos fases, se le llama inversión “catastrófica”. Este tipo de inversión no es reversible y puede ocurrir en un amplio rango de fracciones volumétricas. El paso principal de este proceso de inversión es la rápida coalescencia de las gotas a lo largo de todo el sistema (emulsión), para formar la nueva fase continua.

Cuando la inversión de fases es provocada por un cambio en la afinidad del o los tensoactivos hacia las dos fases (cambio en el HLB), se le llama inversión “transicional”.

Este fenómeno, aunque es un efecto de la concentración (o volumen) de la fase dispersa, no es demasiado importante, ya que se ha demostrado que para una emulsión dada, la concentración para la inversión varía con la concentración del emulsionante. Aunque la máxima viscosidad de una emulsión obtenida antes de la inversión aumenta uniformemente con la concentración de agente emulsionante, el volumen de fase para la inversión atraviesa un máximo a una concentración de emulsionante de 3.5%. Recientemente se ha demostrado que la amplia variación en la concentración de la fase dispersa para la inversión es a la vez una función del tipo y concentración del emulsionante. Las figuras 3.20 y 3.21 muestran la concentración de la fase oleosa para la inversión para el caso O/W a W/O y para el caso W/O a O/W respectivamente, en emulsiones de aceite mineral y agua, estabilizadas por agentes emulsionantes no iónicos. Como puede verse, se muestran amplias variaciones en la concentración para la inversión, pero aparece una pequeña correlación con la estructura del emulsionante.

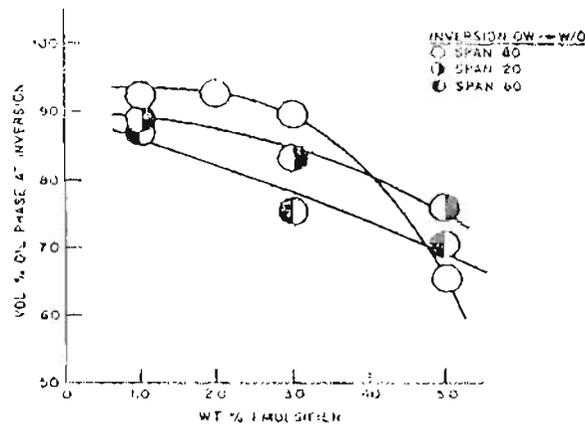


Fig 3.20. Efecto de la concentración de emulsionante en la concentración de aceite para la inversión, para tres agentes emulsionantes. La inversión es de O/W a W/O.

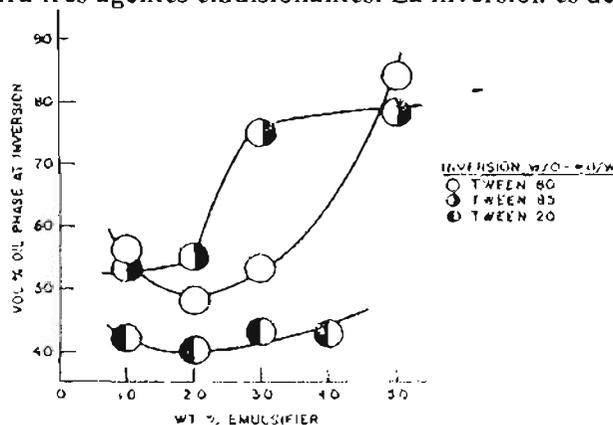


Fig 3.21. Efecto de la concentración de emulsionante en la concentración de aceite para la inversión, para tres agentes emulsionantes. La inversión es de W/O a O/W.

Generalmente hablando, cuando un emulsionante específico, que forma una capa estabilizadora en un tipo de emulsión, es químicamente cambiado en el seno de dicha emulsión por otro de tipo opuesto, puede esperarse que la inversión ocurra. Por ejemplo, una emulsión O/W con estearato de sodio como emulsionante puede invertirse por el agregado de cloruro de calcio, porque el estearato de calcio que se forma es un emulsionante lipófilo y favorece la formación de un producto W/O.

Un ejemplo del mecanismo de inversión, ideado por Schulman y Cockbain, es ilustrado en la **figura 3.22** :

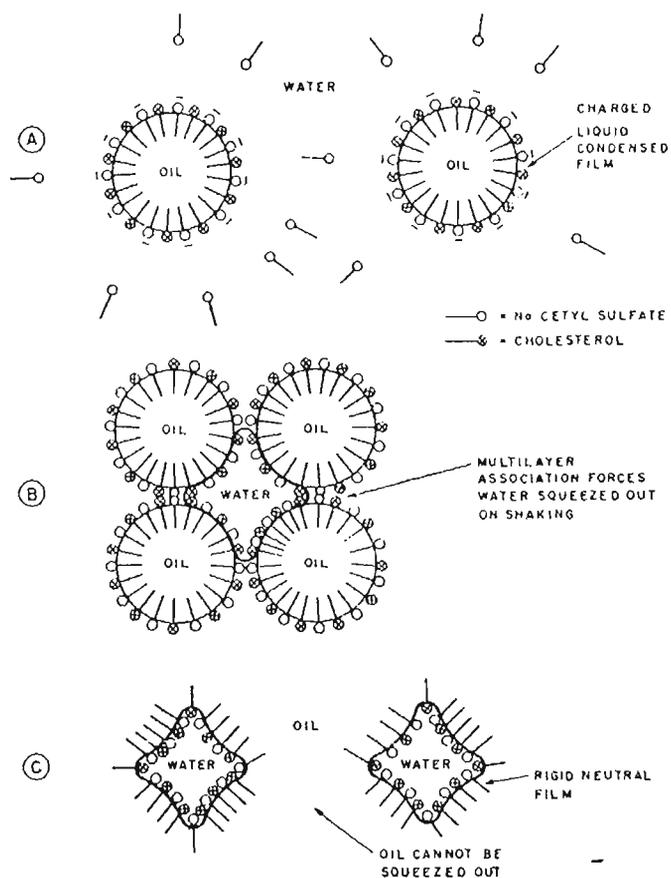


Fig 3.22. Mecanismo de inversión de fases propuesto por Schulman y Cockbain.¹

Una emulsión O/W estabilizada por una capa condensada de una mezcla de colesterol y cetil sulfato de sodio, es adicionalmente estabilizada por la existencia de una carga negativa (figura A). Si un catión multivalente (por ejemplo, Ba^{++} o Ca^{++}) es adicionado en este sistema, provocará principalmente la neutralización de la carga superficial, haciendo posible la coalescencia de las gotas. La valencia del ión adicionado tiene un efecto significativo en la concentración del electrolito requerida para provocar la inversión. Dicha

capacidad de los electrolitos decrece en el orden: $Al^{+++} > Cr^{+++} > Ni^{++} > Pb^{++} > Ba^{++} > Sr^{++}$ (el calcio, el hierro bivalente y el magnesio muestran la misma efectividad que el estroncio).

En este caso, sin embargo, se asume que pequeñas cantidades de fase acuosa son atrapadas en medio de las agrupadas gotas de aceite. Así, es ahora posible para las moléculas de la película interfacial realinearse ellas mismas, de tal manera, que gotas de agua irregulares, estabilizadas por una película rígida sin carga, son formadas (figura B). La coalescencia de las gotas de aceite para formar la fase continua ahora completa el proceso de inversión (figura C). Por tanto, el fenómeno de coalescencia es de importancia como un paso inicial en los procesos de formación de crema e inversión.

Temperatura de inversión de fases (PIT)

Los emulsionantes no iónicos oxietilenados son solubles en agua, como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos hidrófilos de éstos. Cuando la temperatura aumenta, este enlace de hidrógeno se rompe, disminuyendo la solubilidad del emulsionante en agua. Lo anterior implica que el HLB disminuya, o sea, a altas temperaturas, la formulación tiende a volverse una emulsión agua en aceite (W/O). La temperatura a la cual se equilibran las tendencias O/W (hidrófilas) y W/O (lipófilas) de los emulsionantes se denomina "temperatura de inversión de fases" o PIT, por las siglas en inglés de "Phase Inversion Temperature". A medida que la temperatura cae por debajo de este punto, ocurre una inversión de la emulsión de W/O a O/W.

En general, al disminuir el valor de HLB del emulsionante, esto es, cuando la longitud de la cadena hidrófila se reduce, disminuirá su temperatura de inversión de fases.

La PIT puede ser usada como una guía para la selección de los emulsionantes no iónicos adecuados. Por lo tanto, se seleccionarán los emulsionantes no iónicos que tengan una PIT superior a las condiciones normales de almacenamiento de la emulsión.

Para una emulsión O/W, el emulsionante requiere una PIT de 20 – 60°C superior a la temperatura de almacenamiento. Para una emulsión W/O, se requiere una PIT de 10 – 40°C inferior a la temperatura de almacenamiento.

3.3.7. Preparación de emulsiones.⁴

Una vez determinado el tipo de emulsión, es decir, O/W o W/O y seleccionados los componentes apropiados, además de tener considerada la teoría de emulsificación antes expuesta, puede procederse a la preparación de formulaciones experimentales.

Un número creciente de emulsiones se formula con emulsionantes sintéticos, en especial no iónicos. Los componentes de estas formulaciones se dividen entre los que son solubles en aceite y los que lo son en agua. Éstos son disueltos en sus respectivos solventes calentándolos a alrededor de 70°C a 75°C. Cuando la disolución es total, las dos soluciones se mezclan y el producto se revuelve hasta su enfriamiento. Este método es usado necesariamente en la preparación de emulsiones que contienen ceras y otros materiales de alto punto de fusión, que deben fundirse antes de que puedan dispersarse en la emulsión.

Griffin sugirió el siguiente método:

1. Agrupar los componentes de acuerdo con sus solubilidades en las fases acuosa y oleosa.
2. Determinar el tipo de emulsión requerida y calcular un valor de HLB aproximado.
3. Mezclar un emulsionante de bajo HLB con uno de alto HLB hasta llegar al valor calculado. En el caso de formulaciones experimentales, utilizar una concentración de emulsionante más grande que la requerida para producir un producto satisfactorio (p. ej., 10 a 30% de la fase oleosa). Las emulsiones no deben coalescer a temperatura ambiente después de ser congeladas y descongeladas repetidamente, ni a temperaturas elevadas de hasta 50°C. La energía mecánica varía según el tipo de equipo utilizado para preparar la emulsión. Cuanto mayor es el aporte de energía, menores serán las demandas sobre el emulsionante. Tanto el proceso como las variables de la formulación pueden afectar la estabilidad de una emulsión.
4. Disolver los componentes liposolubles y los emulsionantes en el aceite. Calentar, en caso de que sea necesario, hasta una temperatura de aproximadamente 5-10°C por encima del punto de fusión del componente con mayor punto de fusión, o hasta una temperatura máxima de 70-80°C.
5. Disolver los componentes hidrosolubles (salvo los ácidos y las sales) en una cantidad suficiente de agua.

6. Calentar la fase acuosa a una temperatura de 3-5°C mayor que la de la fase oleosa.
7. Agregar la fase acuosa a la fase oleosa con agitación adecuada.
8. Si se utilizan ácidos o sales, disolverlos en agua y agregar la solución a la emulsión fría.
9. Examinar la emulsión y efectuar correcciones en la formulación si el producto es inestable. Puede ser necesario agregar una mayor cantidad de emulsionante, ó utilizar un emulsionante con características químicas diferentes.

Las emulsiones pueden prepararse mediante 4 métodos principales:

1. Adición de la fase interna a la fase externa. Por lo general éste es el método más satisfactorio para preparar emulsiones, dado que siempre existe un exceso de fase externa presente que promueve el tipo de emulsión deseado. Si la fase externa es agua y la fase interna aceite, las sustancias hidrosolubles se disuelven en agua y las sustancias liposolubles se mezclan completamente en el aceite. La mezcla oleosa se agrega en fracciones a la preparación acuosa agitando constantemente. A veces, para poder lograr una mejor acción de corte durante la preparación, no se mezcla toda el agua con el agente emulsionante hasta que se forme la emulsión primaria con el aceite; después se agrega el agua restante.
2. Adición de la fase externa a la fase interna (método indirecto). Utilizando una emulsión O/W como ejemplo, el agregado de agua (fase externa) al aceite (fase interna) promueve la formación de una emulsión W/O, debido al predominio de la fase oleosa. Después del agregado adicional de agua debe producirse la inversión de las fases, para formar una emulsión O/W.
3. Mezcla de las dos fases después de calentar cada una. Este método se utiliza con ceras u otras sustancias que requieran fusión. Los agentes emulsionantes liposolubles, los aceites y las ceras se fusionan y se mezclan completamente. Los componentes hidrosolubles disueltos en agua se calientan a una temperatura ligeramente mayor que la de la fase oleosa. Luego se mezclan las dos fases y se revuelve hasta que la mezcla se enfríe. Por motivos prácticos, la solución acuosa se

agrega a la mezcla oleosa, aunque ese procedimiento no es imprescindible. Este método se utiliza a menudo en la preparación de ungüentos y cremas.

4. Adición alternada de las dos fases al agente emulsionante. Si se prepara una emulsión O/W se agrega una fracción de aceite a todos los agentes emulsionantes liposolubles mientras se remueve y luego se agrega una cantidad igual de agua que contiene a todos los agentes emulsionantes hidrosolubles, revolviendo hasta que se forme la emulsión. Posteriormente se agregan en forma alternada fracciones de aceite y agua hasta la formación del producto final. La alta concentración de agente emulsionante en la emulsión original facilita la emulsificación inicial y la gran viscosidad aporta una acción de corte efectiva que determina la formación de pequeñas gotitas en la emulsión.

4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Diseño Experimental.

Este proyecto consiste principalmente en la formulación de emulsiones de aceite mineral en agua (O/W), por el método de inversión de fases, utilizando como emulsionantes 5 diferentes parejas de tensoactivos no-iónicos, en el orden siguiente: Tween 80–Span 80, Tween 40-Span 40, Tween 60-Span 60, Tween 20-Span 20 y Tween 80-Span 20.

Durante la elaboración de dichas emulsiones, se estudiará el fenómeno de inversión de fases mediante la medición de ciertas propiedades fisicoquímicas de las emulsiones, como son: la conductividad eléctrica, la viscosidad, la coalescencia y el tamaño de gota. A su vez se determinará la influencia de cada pareja emulsionante en la estabilidad de la emulsión formada.

Se realizarán dos experimentos (más un duplicado para c/u) por cada pareja emulsionante:

- Las determinaciones antes mencionadas al inicio y al final del proceso de inversión de fases, o sea, antes y después de adicionar en un solo paso, el volumen complementario de fase externa que provocará dicha inversión (forma continua).
- Las mismas determinaciones de forma discontinua, o sea, mientras se adicionan cantidades constantes de la fase externa complementaria de la emulsión; antes, durante y después del proceso de inversión de fases.

4.2. Material.

Material:	Equipo:
1 vaso de precipitados 1000 mL	1 agitador de propela
2 vasos de precipitados de 500 mL	1 viscosímetro de Brookfield c/agujas
4 vasos de precipitados 100 mL	1 Refractómetro Abbe
1 probeta graduada de 350 mL	1 Equipo de tamaño de partícula.
2 probetas graduadas 100 mL	1 conductímetro
5 probetas graduadas de 10 mL	2 parrillas de calentamiento
2 agitadores de vidrio	1 centrífuga
10 tubos para centrífuga de 10 mL	1 piseta
1 espátula	1 agitador magnético
1 termómetro	1 gradilla

4.3. Metodología.

Emulsión O / W (Aceite mineral / agua)

Tabla 4.1. Parejas de tensoactivos propuestas.

Mezcla	1	2	3	4	5	Tamaño de gota
Fase acuosa	Tween 80	Tween 40	Tween 60	Tween 20	Tween 80	Tween 20
Fase oleosa	Span 80	Span 40	Span 60	Span 20	Span 20	Span 80
Δ HLB	10.7	8.9	10.2	8.1	6.4	12.4

Tabla 4.2. HLB y Estado físico de los tensoactivos propuestos.

Tensoactivo	HLB	Estado físico
Tween 20 (1.464 nD)	16.7	Líquido amarillo
Tween 40	15.6	Líquido gelificado amarillo
Tween 60	14.9	Líquido amarillo
Tween 80	15	Líquido amarillo
Span 20	8.6	Líquido ámbar
Span 40	6.7	Sólido (fundes a 48°C)
Span 60	4.7	Sólido (fundes a 53°C)
Span 80 (1.463 nD)	4.3	Líquido ámbar

RHLB de aceite mineral para emulsión O / W = 10

Estructuras Químicas por pareja.

Fig 4.1.1. TWEEN 20 (Monolaurato de sorbitán polioxi etileno (20)).

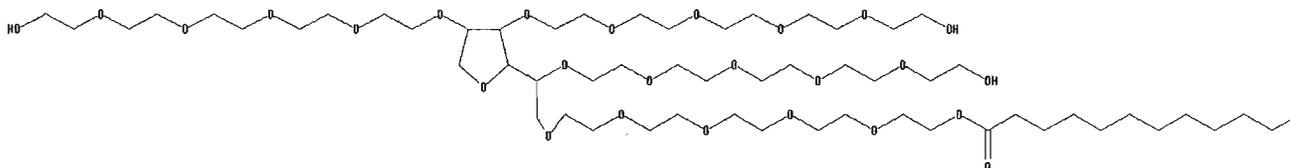


Fig 4.1.2. SPAN 20 (Monolaurato de sorbitán).

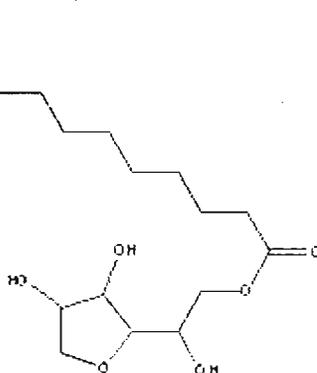


Fig 4.2.1. TWEEN 40 (Monopalmitato de sorbitán polioxietilenado (20)).

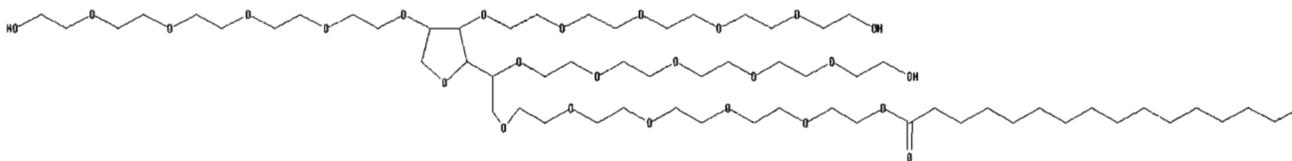


Fig 4.2.2. SPAN 40 (Monopalmitato de sorbitán).

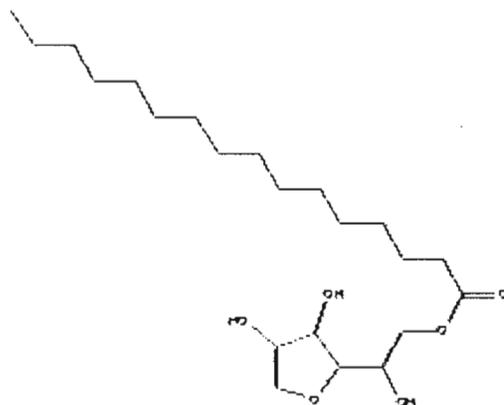


Fig 4.3.1. TWEEN 60 (Monoestearato de sorbitán polioxietilenado (20)).

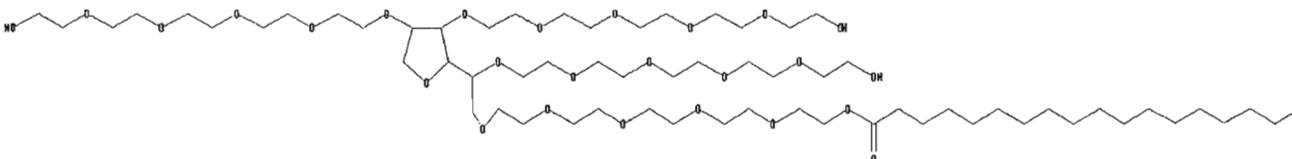


Fig 4.3.2. SPAN 60 (Monoestearato de sorbitán).

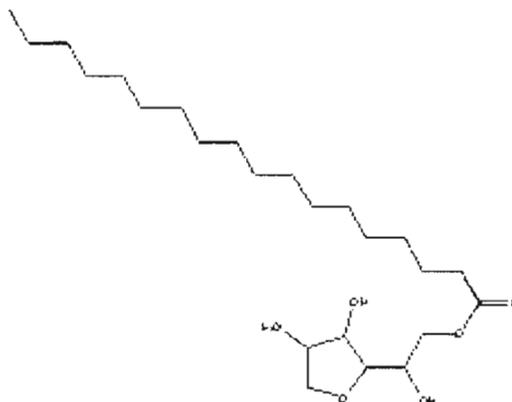


Fig 4.4.1. TWEEN 80 (Monooleato de sorbitán polioxietilenado (20)).

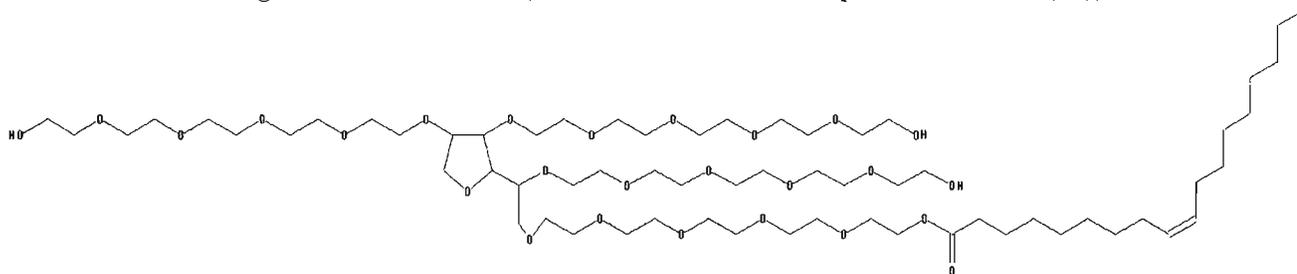


Fig 4.4.2. SPAN 80 (Monooleato de sorbitán).

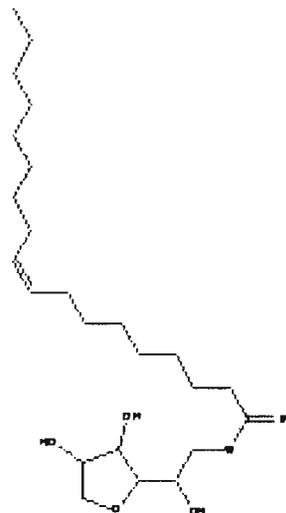


Fig 4.5.1. TWEEN 80 (Monooleato de sorbitán polioxietilenado (20)).

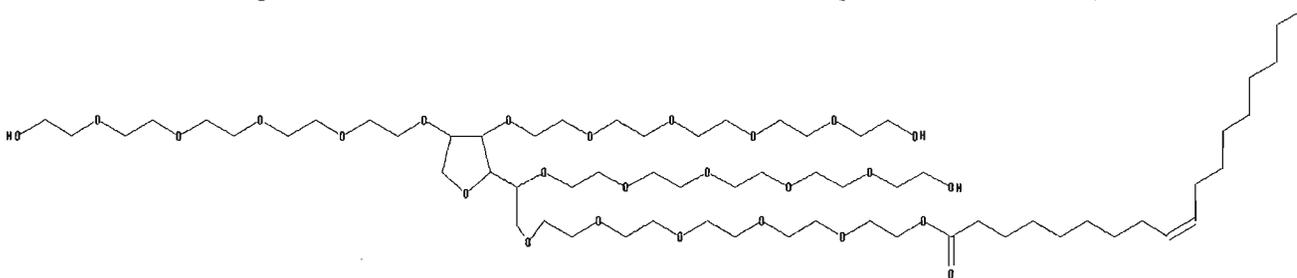
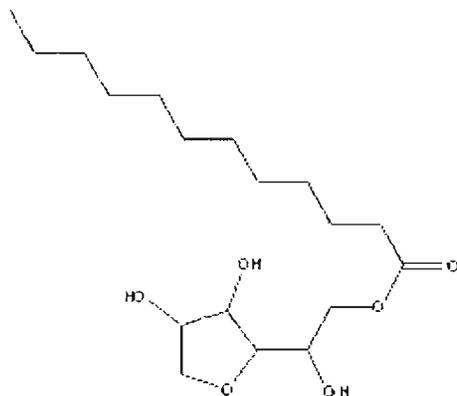


Fig 4.5.2. SPAN 20 (Monolaurato de sorbitán).



Formulación.

Aceite Mineral (**1.400 nD**).....250 g.
*Mezcla de tensoactivos (**1.4635 nD**)..... 30 g. (5% del volumen total)
Agua destilada (**1.334 nD**) c.b.p.....600 g.

**Ejemplo de cálculo (Mezcla 1).*

Donde :

- x = fracción de Tween por cada g de mezcla.**
- (1-x) = fracción de Span por cada g de mezcla.**
- 10 = RHLB de aceite mineral para emulsión O / W**
- 15 = HLB_{TWEEN 80}**
- 4.3 = HLB_{SPAN 80}**
- 30 g = Peso total de mezcla de tensoactivos.**

$$\begin{aligned} 15(x) + 4.3(1-x) &= 10 \\ 15x + 4.3 - 4.3x &= 10 \\ 10.7x &= 10 - 4.3 \\ 10.7x &= 5.7 \\ x &= 5.7 / 10.7 = 0.53 \\ (1-x) &= 1 - 0.53 = 0.47 \\ 0.53 * 30 \text{ g} &= \underline{\underline{15.9 \text{ g Tween 80}}} \\ 0.47 * 30 \text{ g} &= \underline{\underline{14.1 \text{ g Span 80}}} \end{aligned}$$

Tabla 4.3. Cantidades utilizadas de tensoactivos por mezcla.

Mezcla	1	2	3	4	5	Tamaño de gota
Tween (g)	15.9	11.1	15.6	5.1	6.6	6.9
Span (g)	14.1	18.9	14.4	24.9	23.4	8.1

Experimento en continuo.

1. En un vaso de precipitados de 1000 mL verter el aceite mineral, calentar a 40°C, adicionar el Span y agitar con la varilla de vidrio hasta disolver. Mantener la temperatura.
2. En un vaso de precipitados de 500 mL verter 350 mL de agua, calentar a 40°C, adicionar el Tween y agitar con agitador magnético hasta disolver. Mantener la temperatura.
3. Verter 150 mL de la mezcla obtenida en el paso 2 gradualmente a la mezcla obtenida en el paso 1, con agitación constante mediante el agitador de propela, verificando la igualdad de temperaturas entre las dos mezclas. Mantener a 40°C y continuar agitando por 10 minutos .
4. Después del tiempo de agitación, detener la misma y determinar la viscosidad del lote completo con el viscosímetro de Brookfield a 50 rpm y aguja #1.
5. Determinar la conductividad del lote del paso 4.
6. Colocar a c/u de dos tubos de ensaye 5 mL de la emulsión del paso 4 y centrifugar a 5000 rpm por 5 minutos. Después de este tiempo verificar la existencia de separación de fases (coalescencia).
7. Reincorporar la muestra del paso 6 a la emulsión principal, continuar agitando y ajustar la temperatura a 40°C.
8. Después de lo anterior, adicionar gradualmente y con agitación continua, el resto de la mezcla del paso 2, verificando la igualdad de temperaturas entre las dos mezclas. Mantener a 40°C y continuar agitando por 10 minutos.
9. Después del tiempo de agitación repetir las determinaciones 4, 5, 6 y 7.

Experimento en discontinuo.

1. En un vaso de precipitados de 1000 mL verter el aceite mineral, calentar a 40°C, adicionar el Span y agitar con la varilla de vidrio hasta disolver. Mantener la temperatura.
2. En un vaso de precipitados de 500 mL verter 350 mL de agua, calentar a 40°C, adicionar el Tween y agitar con agitador magnético hasta disolver. Mantener la temperatura.

3. Verter 150 mL de la mezcla obtenida en el paso 2 gradualmente a la mezcla obtenida en el paso 1, con agitación constante mediante el agitador de propela, verificando la igualdad de temperaturas entre las dos mezclas. Mantener a 40°C y continuar agitando por 10 minutos .
4. Después del tiempo de agitación, detener la misma y determinar la viscosidad del lote completo con el viscosímetro de Brookfield a 50 rpm y aguja #1.
5. Determinar la conductividad del lote del paso 4.
6. Colocar a c/u de dos tubos de ensaye 5 mL de la emulsión del paso 4 y centrifugar a 5000 rpm por 5 minutos. Después de este tiempo verificar la existencia de separación de fases (coalescencia).
7. Reincorporar la muestra del paso 6 a la emulsión principal, continuar agitando y ajustar la temperatura a 40°C.
8. Después de lo anterior, adicionar gradualmente y con agitación continua, 20 mL de la mezcla del paso 2, verificando la igualdad de temperaturas entre las dos mezclas. Mantener a 40°C y continuar agitando por 2 minutos.
9. Después del tiempo de agitación repetir las determinaciones 4, 5, 6 y 7.
10. Reincorporar las muestras del paso 10 a la emulsión principal, continuar agitando y ajustar la temperatura a 40°C.
11. Repetir pasos 9, 10 y 11 a intervalos regulares de 15 minutos, hasta agotar la mezcla del paso 2.

NOTA: Ambos experimentos se realizaron para cada pareja de tensoactivos propuesta.

Tamaño de gota.

Se realizó esta determinación en una emulsión adicional elaborada con una pareja de tensoactivos diferente a las 5 antes utilizadas: Tween 20/ Span 80.

- La emulsión se elaboró de la misma forma que los anteriores experimentos, pero con la mitad de las cantidades de excipientes y por tanto el volumen final de la emulsión.
- Las adiciones de la mezcla agua / Tween 20 fueron de 10 mL tras 1 minuto de agitación.

- Se tomó una muestra representativa de aproximadamente 5 mL de la emulsión inicial y tras cada adición de la mezcla agua / Tween 20. Total de muestras: 10.
- Antes de la medición de las muestras, el equipo de tamaño de partícula requirió el dato de Índice de Refracción de los excipientes involucrados a la temperatura de trabajo. Estos datos se determinaron experimentalmente en el Refractómetro Abbe.
- El equipo realizó 3 determinaciones para cada muestra, emitiendo un total de 70 datos con su respectiva gráfica, además de una gráfica comparativa y los promedios de tamaño de gota para cada muestra.

5. RESULTADOS:

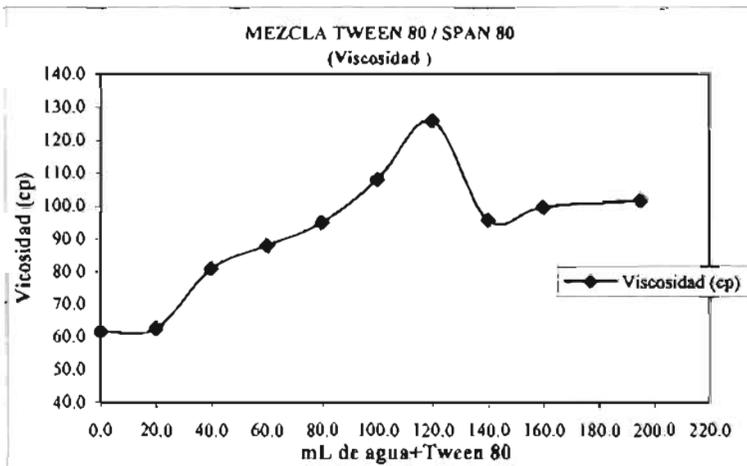
Los datos y gráficas presentados a continuación, son el promedio de los experimentos en continuo y discontinuo realizados por duplicado, de las diferentes mezclas de tensoactivos.

5.1. Mezcla Tween 80 / Span 80.

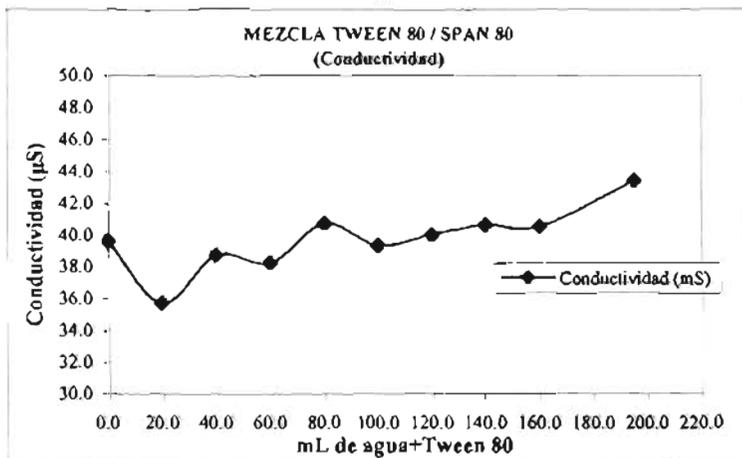
Tabla 5.1.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.

mL de agua+Tween 80	Viscosidad (cp)	Conductividad (μ S)	*Coalescencia
0.0	61.6	39.6	NO
20.0	62.6	35.7	NO
40.0	81.0	38.7	NO
60.0	88.0	38.2	NO
80.0	95.0	40.7	NO
100.0	108.0	39.3	NO
120.0	126.0	40.0	LIGERA
140.0	95.6	40.6	LIGERA
160.0	99.6	40.5	LIGERA
195.0	101.6	43.4	LIGERA

Gráfica 5.1.1. Viscosidad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.



Gráfica 5.1.2. Conductividad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.



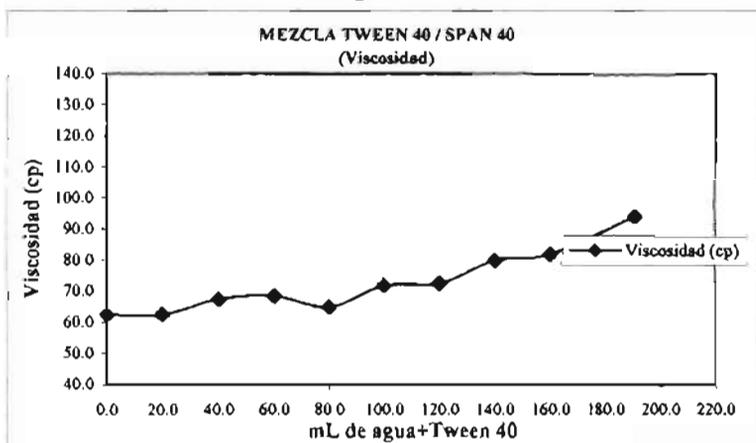
El aceite mineral es al principio la fase mayoritaria (conductividad muy baja), así al incrementar la fase acuosa (conductividad alta), dicho parámetro tiende a incrementarse. La viscosidad indica el punto de inversión (120 mL), ya que su magnitud se incrementa en el mismo grado que la fracción de fase dispersa (agua), la cantidad de tensoactivo y el HLB, ya que el tensoactivo al ser hidrofílico (alto HLB) ayudará a la disminución del tamaño de gota del agua, logrando un mayor empaquetamiento, hasta un punto en que estas gotas se fusionan y se convierten ahora en la fase continua y mayoritaria en una emulsión invertida estable, gracias a compatibilidades químicas entre los tensoactivos. La conductividad no muestra cambios significativos para esta pareja de tensoactivos.

5.2. Mezcla Tween 40 / Span 40.

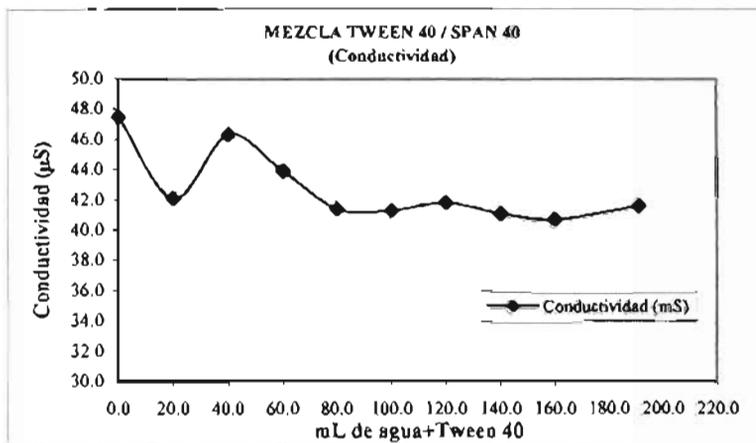
Tabla 5.2.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 40 añadido.

mL de agua+Tween 40	Viscosidad (cp)	Conductividad (μ S)	*Coalescencia
0.0	62.6	47.5	MEDIA
20.0	62.6	42.1	MEDIA
40.0	67.6	46.3	MEDIA
60.0	68.6	43.9	MEDIA
80.0	65.0	41.4	MEDIA
100.0	72.0	41.3	MEDIA
120.0	72.6	41.8	LIGERA B
140.0	80.0	41.1	LIGERA B
160.0	82.0	40.7	LIGERA B
191.0	94.0	41.6	LIGERA B

Gráfica 5.2.1. Viscosidad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 40 añadido.



Gráfica 5.2.2. Conductividad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 40 añadido.



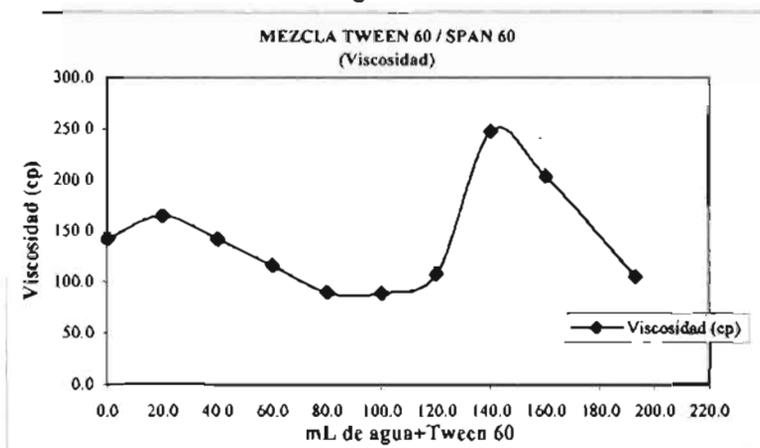
En contraste a la anterior pareja de tensoactivos utilizada, ésta no forma una emulsión estable, ya que el Span 40 es sólido a temperatura ambiente y funde a 48°C, por tanto, pudo no haberse disuelto completamente en la cantidad de aceite mineral utilizada (después de ser fundido y mezclado con dicha fase). Así, al enfriarse la emulsión a la temperatura de trabajo (40°C), este tensoactivo precipitó (como se pudo observar en las pruebas de centrifugación) y la emulsión inicial no se formó, visulizándose una separación gradual de fases y un incremento ligero en la viscosidad, sólo debida a la presencia del tensoactivo hidrofílico que no alcanzó la concentración, ni el HLB necesarios para emulsionar de manera estable a la fase oleosa. La conductividad se aprecia de esta forma por la profundidad a la que se encontraba el conductímetro a la hora de hacer las determinaciones (nivel medio). La viscosidad tiende a incrementarse gradualmente a partir de los 80 ml. Pero no se aprecia ningún descenso que indique la inversión de fases. La conductividad muestra de manera contradictoria un descenso, al ir incorporando la fase acuosa cambios significativos para esta mezcla de tensoactivos.

5.3. Mezcla Tween 60 / Span 60.

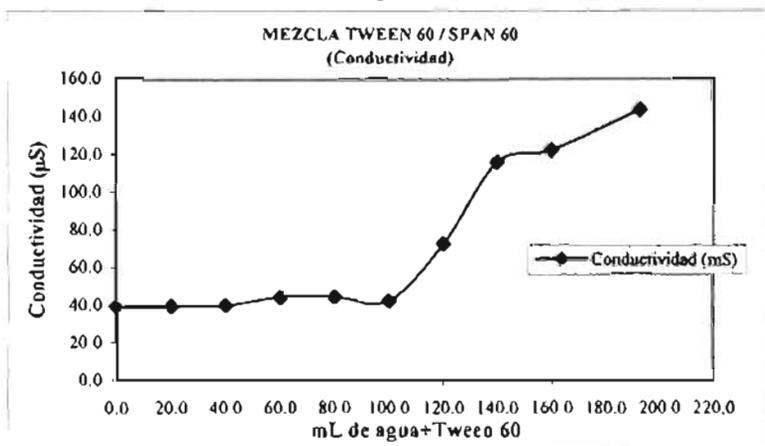
Tabla 5.3.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 60 añadido.

mL de agua+Tween 60	Viscosidad (cp)	Conductividad (μ S)	*Coalescencia
0.0	143.0	39.1	MEDIA
20.0	165.5	39.5	MEDIA
40.0	142.5	40.0	MEDIA
60.0	116.5	44.2	MEDIA
80.0	90.5	44.6	MEDIA
100.0	90.0	42.4	MEDIA
120.0	108.5	72.6	MEDIA B
140.0	248.0	115.9	SI
160.0	204.0	122.6	SI
193.0	106.0	143.9	SI

Gráfica 5.3.1. Viscosidad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 60 añadido.



Gráfica 4.3.2. Conductividad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 60 añadido.



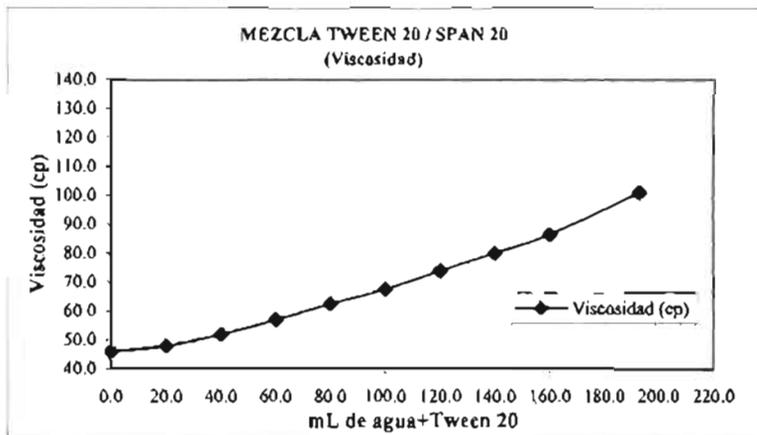
En esta pareja se observa una situación similar con el Span 40 anterior (no es muy soluble en aceite mineral), pero en menor grado. Se tuvo un mejor control a la hora de la fundirlo (53°C) y solubilizarlo. Así, se tiene una emulsión bien formada a lo largo del experimento, con dos emulsionantes de cadena hidrófoba saturada idéntica, que los hace compatibles químicamente. Por tanto, forman una monocapa continua en la interfase aceite-agua. El punto de inversión se hace notorio en ambas gráficas: de 140 mL en la gráfica de viscosidad y 100 mL en la de conductividad. El declive en la gráfica de viscosidad se debe a que ahora la fase continua es agua y ahora esta fase es la que determina la viscosidad, al ir incrementando la cantidad de agua se va diluyendo la fase oleosa y presenta descenso en la viscosidad.

5.4. Mezcla Tween 20 / Span 20.

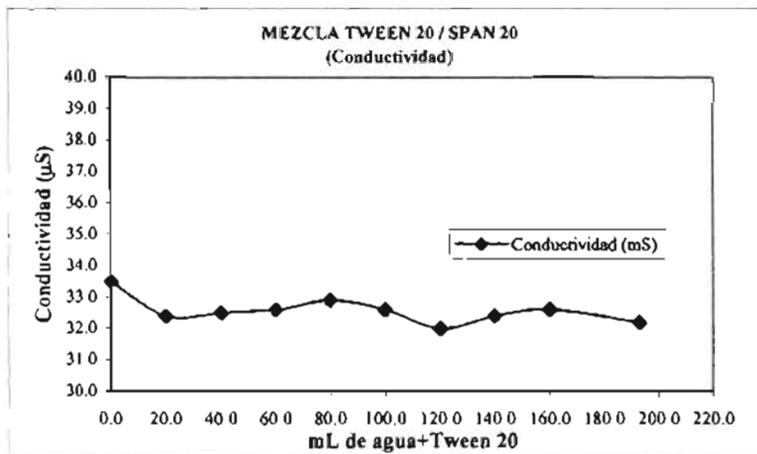
Tabla 5.4.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 20 añadido.

mL de agua+Tween 20	Viscosidad (cp)	Conductividad (μ S)	*Coalescencia
0.0	46.0	33.5	BAJA
20.0	48.0	32.4	BAJA
40.0	52.0	32.5	BAJA
60.0	57.0	32.6	BAJA
80.0	62.5	32.9	BAJA
100.0	67.5	32.6	BAJA
120.0	74.0	32.0	BAJA
140.0	80.0	32.4	BAJA
160.0	86.5	32.6	BAJA
193.0	101.0	32.2	BAJA

Gráfica 5.4.1. Viscosidad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 20 añadido.



Gráfica 5.4.2. Conductividad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 20 añadido.



Una emulsión notoriamente más estable que cualquiera de las anteriores, ya que como puede observarse en la tabla correspondiente, la prueba de centrifugación muestra un bajo nivel de coalescencia.

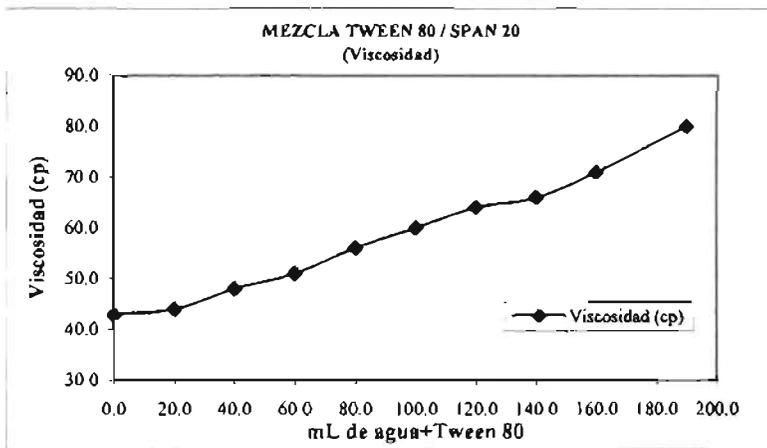
La viscosidad muestra una tendencia a subir hasta los límites del volumen final de la emulsión, sin hacer notorio el punto de inversión de fases. La conductividad de igual forma, prácticamente se mantiene constante a niveles muy bajos; lo que quiere decir, en ambos casos, que no se ha alcanzado dicho punto. Ya que el HLB de ambos se encuentra en el intervalo del requerido para estabilizar una emulsión O/W, por tanto la emulsión W/O inicial no es estable sólo con Span 20 y las gotas de agua de dicha emulsión serán de gran tamaño, así que con una mayor cantidad de Tween, se podrán introducir gotas de fase continua en estas primeras, formando una emulsión O/W/O, hasta lograr un aumento en la fracción volumétrica de la fase dispersa (agua). Así, al multiplicarse dichas gotas de esta emulsión se llegará a un punto máximo de empaque, en el cual se fusionarán (en un proceso combinado de inversión transicional y catastrófica) y la fase dispersa se convertirá en continua.

5.5. Mezcla Tween 80 / Span 20.

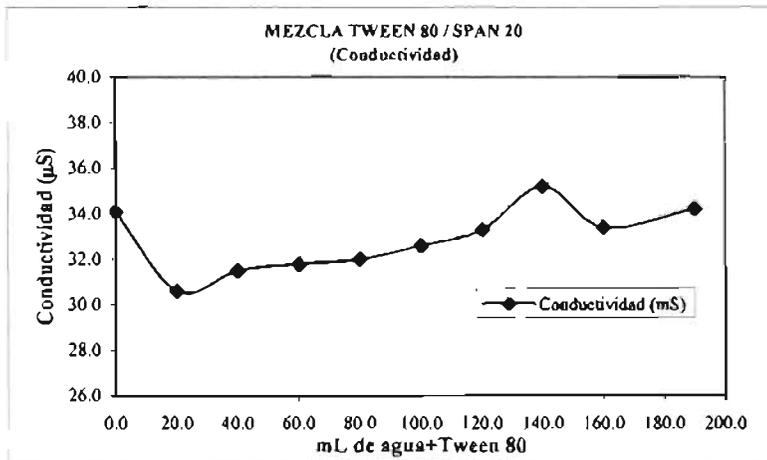
Tabla 5.5.1. Mediciones de viscosidad y conductividad respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.

mL de agua+Tween 80	Viscosidad (cp)	Conductividad (μ S)	*Coalescencia
0.0	43.0	34.1	NO
20.0	44.0	30.6	NO
40.0	48.0	31.5	NO
60.0	51.0	31.8	NO
80.0	56.0	32.0	NO
100.0	60.0	32.6	NO
120.0	64.0	33.3	BAJA
140.0	66.0	35.2	BAJA
160.0	71.0	33.4	BAJA
190.0	80.0	34.2	BAJA

Gráfica 5.5.1. Viscosidad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.



Gráfica 5.5.2. Conductividad de la emulsión con respecto al volumen de agua/Tween 80 añadido.



Esta mezcla de tensoactivos fue la que mostró los mejores resultados en cuanto a estabilidad en la prueba de centrifugación, ya que dos tipos de moléculas diferentes, con muy diferentes valores de HLB y composición química, alternando en la interfase, forman una película interfacial condensada mucho más compacta, firme y continua que actúa como una barrera mecánica mucho mejor para evitar la coalescencia.

En cuanto al hecho de que no se identifica el punto de inversión de fases, la explicación puede ser la misma que la expuesta en el punto anterior (pareja Tween 20 / Span 20), ya que la conductividad no se incrementa notoriamente y la viscosidad se incrementa muy ligeramente en ambos casos.

*Donde:

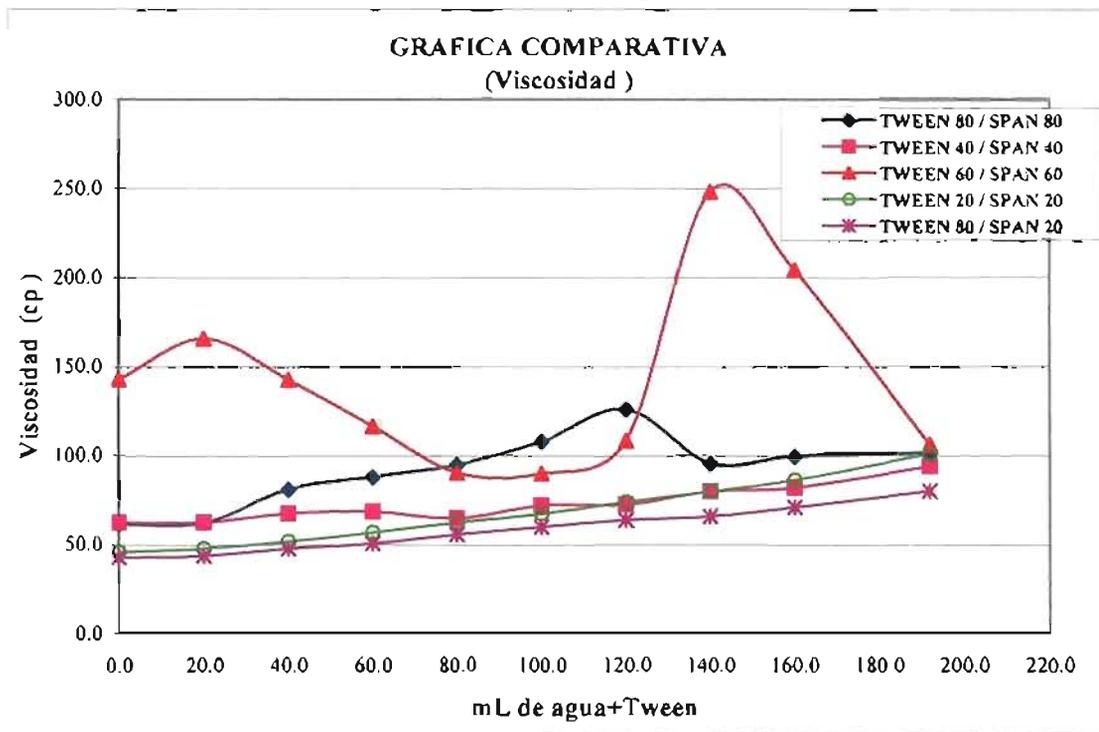
NO	No hay coalescencia
BAJA	Superficie (10%) blanca translúcida
LIGERA	Aprox. el 25% inferior es una solución lechosa opaca.
LIGERA B	Aprox. el 25% superior es una solución lechosa opaca. Con botón suave intermedio
MEDIA	La mitad superior es una solución lechosa opaca.
MEDIA B	Aprox. el 50% superior es una solución blancuzca translúcida, con botón sólido intermedio de emulsionante.
SI	La mitad inferior es una solución blancuzca opalescente.

5.6. Gráficas comparativas.

Tabla 5.6.1. Mediciones de viscosidad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos respecto al volumen de agua/Tween añadido.

mL de agua+Tween	TWEEN 80 / SPAN 80	TWEEN 40 / SPAN 40	TWEEN 60 / SPAN 60	TWEEN 20 / SPAN 20	TWEEN 80 / SPAN 20
0.0	61.6	62.6	143.0	46.0	43.0
20.0	62.6	62.6	165.5	48.0	44.0
40.0	81.0	67.6	142.5	52.0	48.0
60.0	88.0	68.6	116.5	57.0	51.0
80.0	95.0	65.0	90.5	62.5	56.0
100.0	108.0	72.0	90.0	67.5	60.0
120.0	126.0	72.6	108.5	74.0	64.0
140.0	95.6	80.0	248.0	80.0	66.0
160.0	99.6	82.0	204.0	86.5	71.0
192.0	101.6	94.0	106.0	101.0	80.0

Gráfica 5.6.1. Viscosidad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos utilizadas respecto al volumen agua/Tween añadido

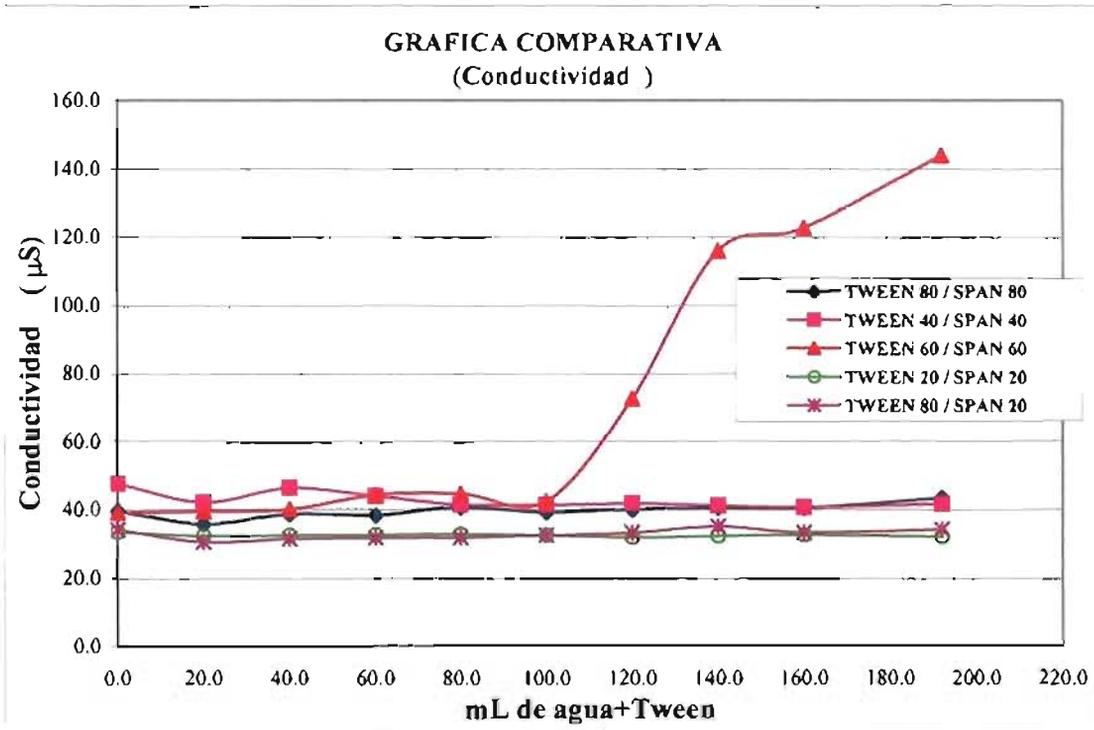


Como puede observarse en esta gráfica y se mencionó en los apartados anteriores, las parejas de tensoactivos que evidencian el punto de inversión de fases más notoriamente (refiriéndose a viscosidad) son: Tween 80 / Span 80 y Tween 60 / Span 60.

Tabla 5.6.2. Mediciones de conductividad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos respecto al volumen de agua/Tween añadido.

mL de agua+Tween	TWEEN 80 / SPAN 80	TWEEN 40 / SPAN 40	TWEEN 60 / SPAN 60	TWEEN 20 / SPAN 20	TWEEN 80 / SPAN 20
0.0	39.6	47.5	39.1	33.5	34.1
20.0	35.7	42.1	39.5	32.4	30.6
40.0	38.7	46.3	40.0	32.5	31.5
60.0	38.2	43.9	44.2	32.6	31.8
80.0	40.7	41.4	44.6	32.9	32.0
100.0	39.3	41.3	42.4	32.6	32.6
120.0	40.0	41.8	72.6	32.0	33.3
140.0	40.6	41.1	115.9	32.4	35.2
160.0	40.5	40.7	122.6	32.6	33.4
192.0	43.4	41.6	143.9	32.2	34.2

Gráfica 5.6.2. Conductividad de la emulsión para las diferentes mezclas de tensoactivos utilizadas respecto al volumen agua/Tween añadido



En esta gráfica solo se puede observar una pareja de tensoactivos que evidencia el punto de inversión de fases (refiriéndose a conductividad) de manera muy notoria: Tween 60 / Span 60.

5.7. Tamaño de gota: Mezcla Tween 20 / Span 80.

Tabla 5.7.1. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión Inicial.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	0
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	0.3
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	3.4
4	0.621	0	28	21	0	52	712	8.8
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	14.2
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	17.2
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	16.6
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	12.7
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	7.1
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	2.3
11	1.74	0	35	58.8	0	59	1990	0
12	2.01	0	36	68.1	0	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	0.5	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	1.6	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	2.6	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	3	64	4150	0
17	4.19	0	41	142	2.4	65	4800	0.9
18	4.85	0	42	164	1.2	66	5560	5
19	5.61	0	43	190	0.2	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	0	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	0	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.1. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión Inicial.

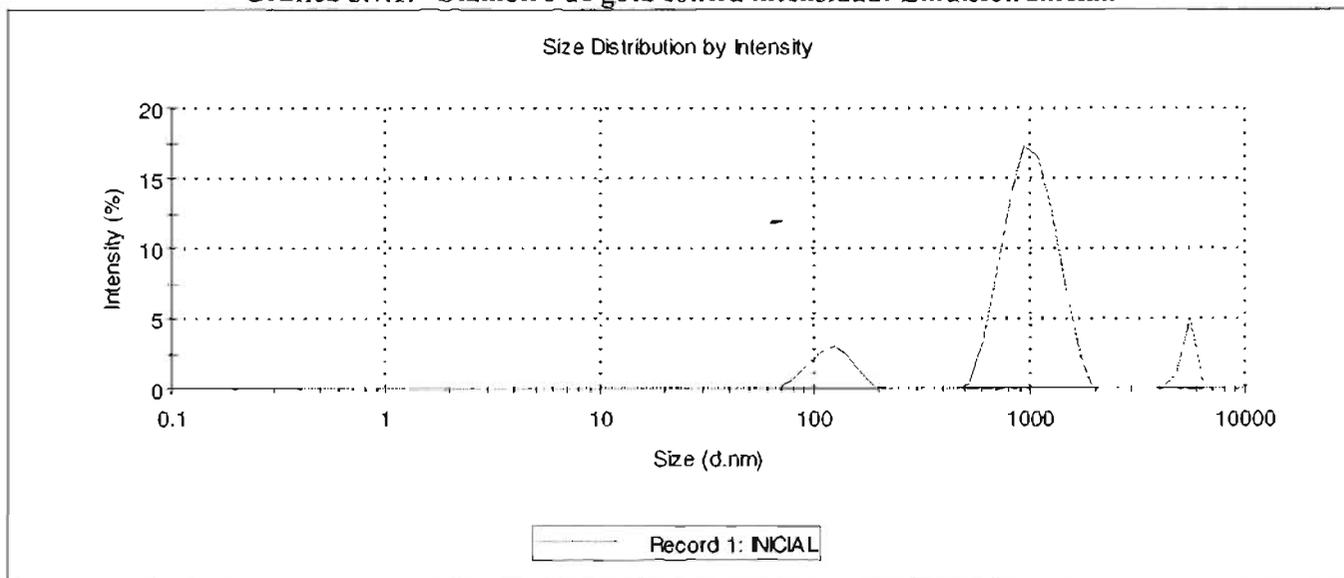


Tabla 5.7.2. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 10 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	0.8
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	2.5
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	4.8
4	0.621	0	28	21	0	52	712	7.2
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	9
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	9.7
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	9.2
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	7.7
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	5.4
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	3.1
11	1.74	0	35	58.8	0	59	1990	1.2
12	2.01	0	36	68.1	0	60	2300	0.1
13	2.33	0	37	78.8	0	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	0	62	3090	0.6
15	3.12	0	39	106	0.8	63	3580	2
16	3.62	0	40	122	2.1	64	4150	4.2
17	4.19	0	41	142	3.3	65	4800	6.4
18	4.85	0	42	164	3.9	66	5560	8.3
19	5.61	0	43	190	3.6	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	2.5	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	1.3	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0.3	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.2. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 10 mL de mezcla agua/ Tween 20.

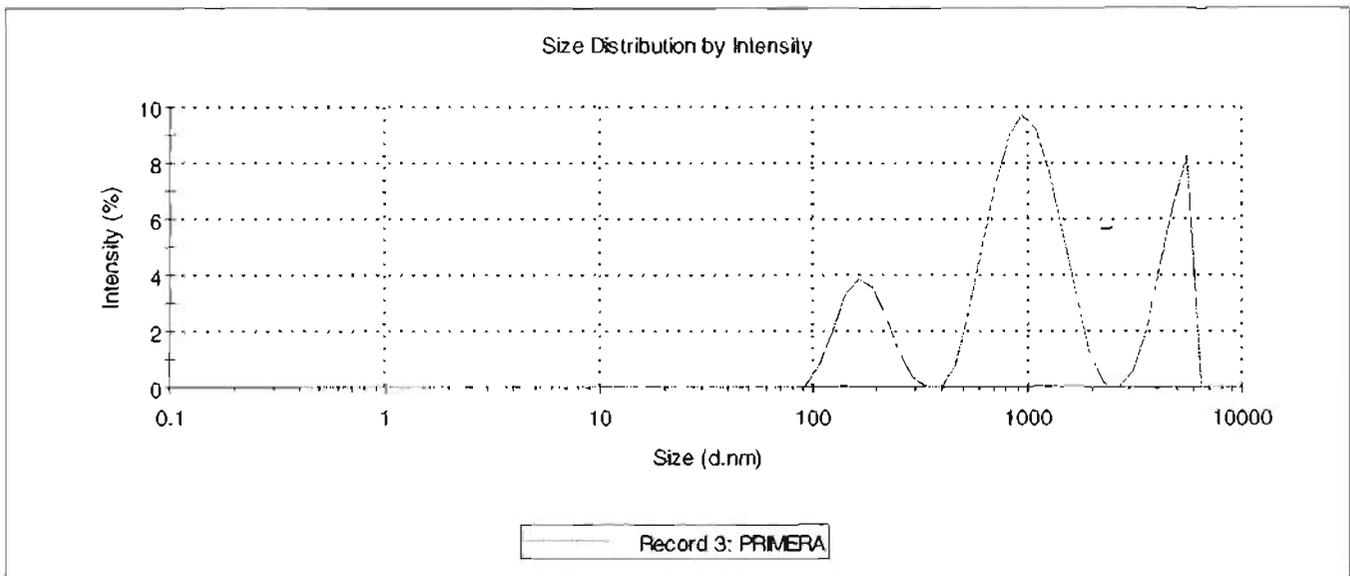


Tabla 5.7.3. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 20 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	5.4
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	6.3
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	7.2
4	0.621	0	28	21	0	52	712	7.9
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	8.2
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	7.8
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	6.6
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	4.7
9	1.29	0	33	43.8	0.5	57	1480	2.7
10	1.5	0	34	50.7	1.4	58	1720	1
11	1.74	0	35	58.8	2.2	59	1990	0.1
12	2.01	0	36	68.1	2.4	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	2	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	1.2	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	0.4	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	0	64	4150	1.6
17	4.19	0	41	142	0	65	4800	5.1
18	4.85	0	42	164	0	66	5560	9.6
19	5.61	0	43	190	0.4	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	1.2	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	2.2	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	3.1	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	3.9	71		
24	11.7	0	48	396	4.6	72		

Gráfica 5.7.3. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 20 mL de mezcla agua / Tween 20.

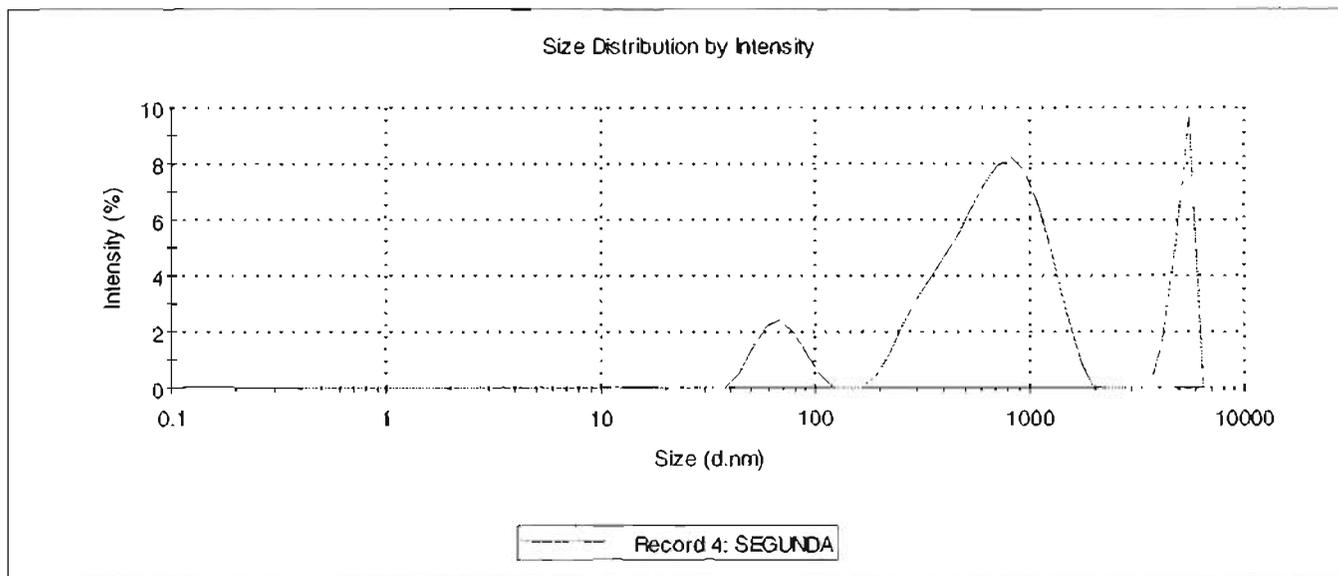


Tabla 5.7.4. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 30 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	2.1
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	1.5
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	1.3
4	0.621	0	28	21	0	52	712	1.7
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	2.5
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	3.6
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	4.6
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	5.5
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	6.1
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	6.4
11	1.74	0	35	58.8	0	59	1990	6.3
12	2.01	0	36	68.1	0	60	2300	5.9
13	2.33	0	37	78.8	0	61	2670	5.3
14	2.7	0	38	91.3	0	62	3090	4.7
15	3.12	0	39	106	0	63	3580	4.1
16	3.62	0	40	122	0.2	64	4150	3.6
17	4.19	0	41	142	1	65	4800	3.2
18	4.85	0	42	164	2.2	66	5560	2.8
19	5.61	0	43	190	3.6	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	4.6	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	5	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	4.8	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	4.1	71		
24	11.7	0	48	396	3.1	72		

Gráfica 5.7.4. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 30 mL de mezcla agua / Tween 20.

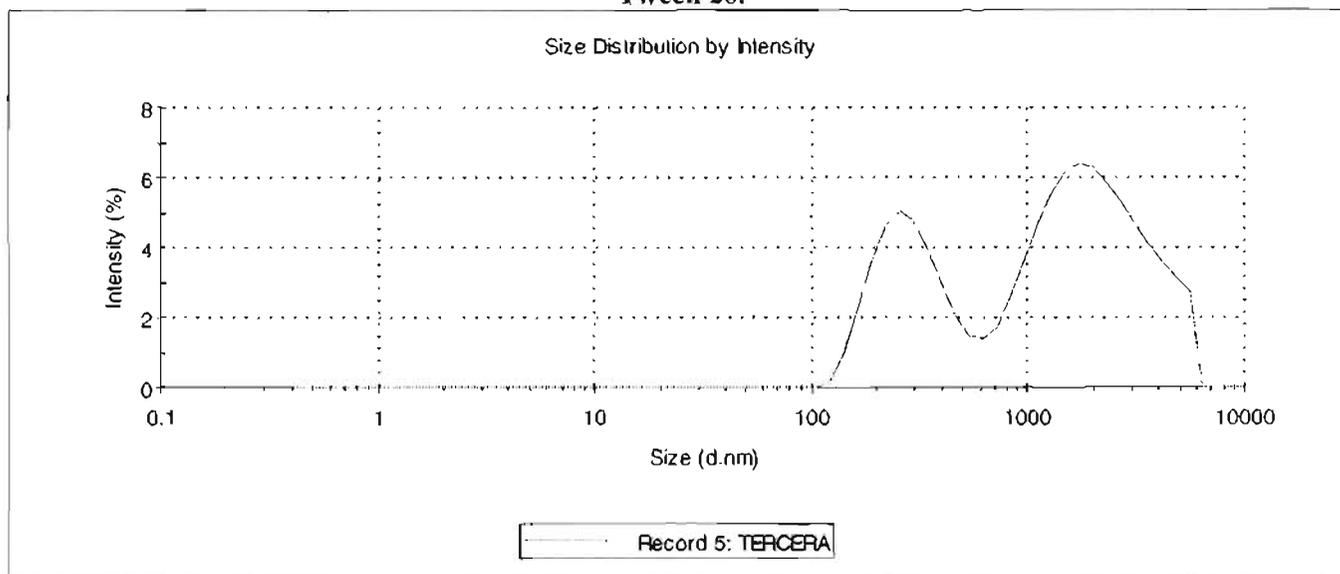


Tabla 5.7.5. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 40 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	6.1
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	6.2
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	5.7
4	0.621	0	28	21	0	52	712	5
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	4.1
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	3.1
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	2.2
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	1.4
9	1.29	0	33	43.8	0.1	57	1480	0.8
10	1.5	0	34	50.7	0.8	58	1720	0.5
11	1.74	0	35	58.8	2	59	1990	0.6
12	2.01	0	36	68.1	3.3	60	2300	1
13	2.33	0	37	78.8	4	61	2670	1.7
14	2.7	0	38	91.3	3.9	62	3090	2.8
15	3.12	0	39	106	3.1	63	3580	4
16	3.62	0	40	122	1.9	64	4150	5.2
17	4.19	0	41	142	0.7	65	4800	6.2
18	4.85	0	42	164	0.1	66	5560	6.8
19	5.61	0	43	190	0.1	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	0.8	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	2	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	3.4	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	4.7	71		
24	11.7	0	48	396	5.6	72		

Gráfica 5.7.5. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 40 mL de mezcla agua / Tween 20.

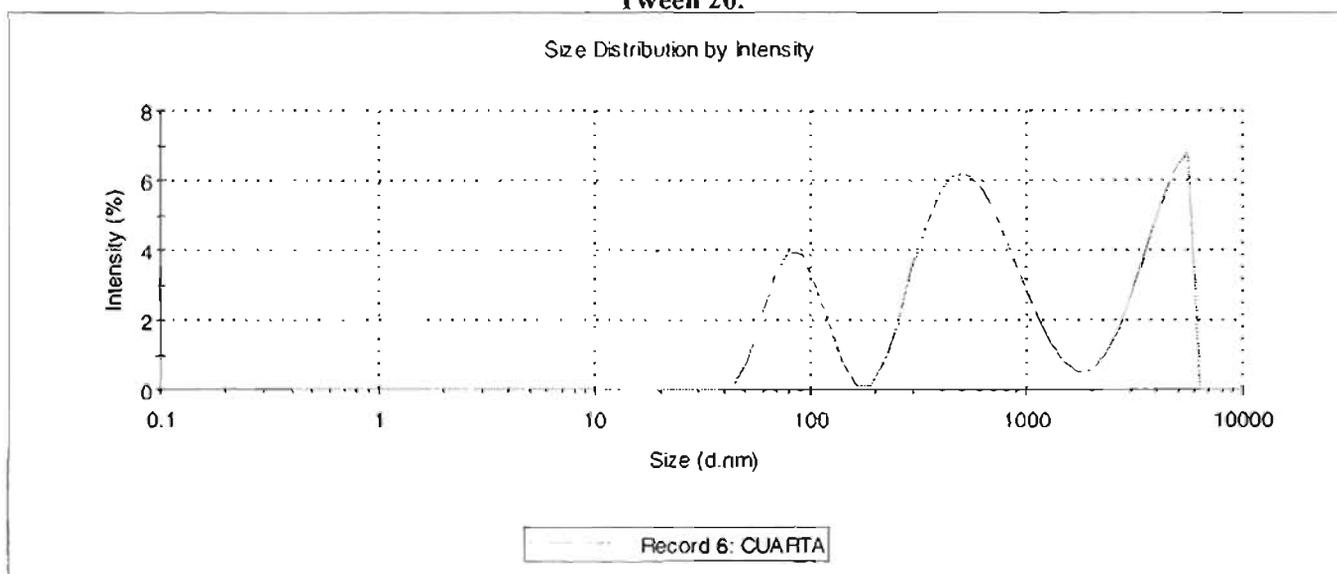


Tabla 5.7.6. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 50 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	0.6
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	2
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	3.8
4	0.621	0	28	21	0	52	712	5.6
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	7.1
6	0.833	0	30	28.2	0.3	54	955	7.9
7	0.965	0	31	32.7	0.9	55	1110	7.9
8	1.12	0	32	37.8	1.4	56	1280	7.1
9	1.29	0	33	43.8	1.6	57	1480	5.6
10	1.5	0	34	50.7	1.4	58	1720	3.9
11	1.74	0	35	58.8	0.9	59	1990	2.3
12	2.01	0	36	68.1	0.6	60	2300	1
13	2.33	0	37	78.8	0.8	61	2670	0.4
14	2.7	0	38	91.3	1.5	62	3090	0.6
15	3.12	0	39	106	2.5	63	3580	1.4
16	3.62	0	40	122	3.5	64	4150	2.7
17	4.19	0	41	142	4.1	65	4800	4.1
18	4.85	0	42	164	4.1	66	5560	5.2
19	5.61	0	43	190	3.4	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	2.3	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	1.1	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0.3	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.6. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 50 mL de mezcla agua / Tween 20.

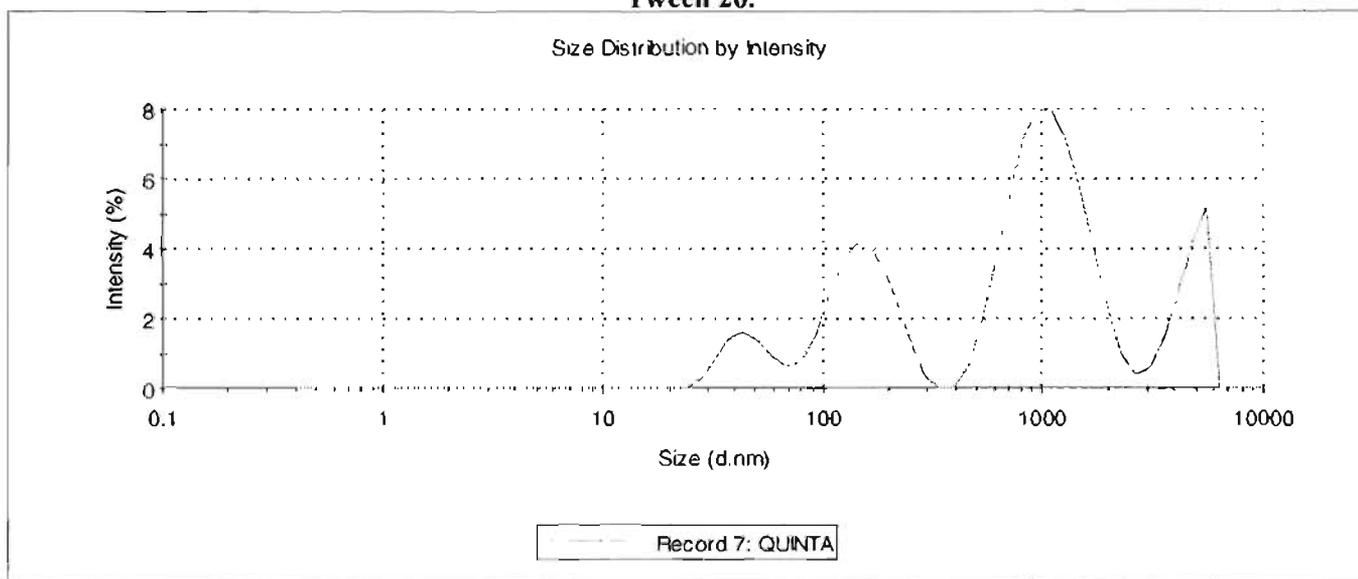


Tabla 5.7.7. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 60 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	0.9
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	4.5
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	9.7
4	0.621	0	28	21	0	52	712	13.9
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	14.9
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	12
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	6.8
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	2
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	0
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	0
11	1.74	0	35	58.8	0	59	1990	0
12	2.01	0	36	68.1	0	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	0	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	1.3	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	3.9	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	6.4	64	4150	0
17	4.19	0	41	142	7.4	65	4800	0
18	4.85	0	42	164	6.3	66	5560	4.9
19	5.61	0	43	190	3.7	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	1.2	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	0	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.7. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 60 mL de mezcla agua / Tween 20.

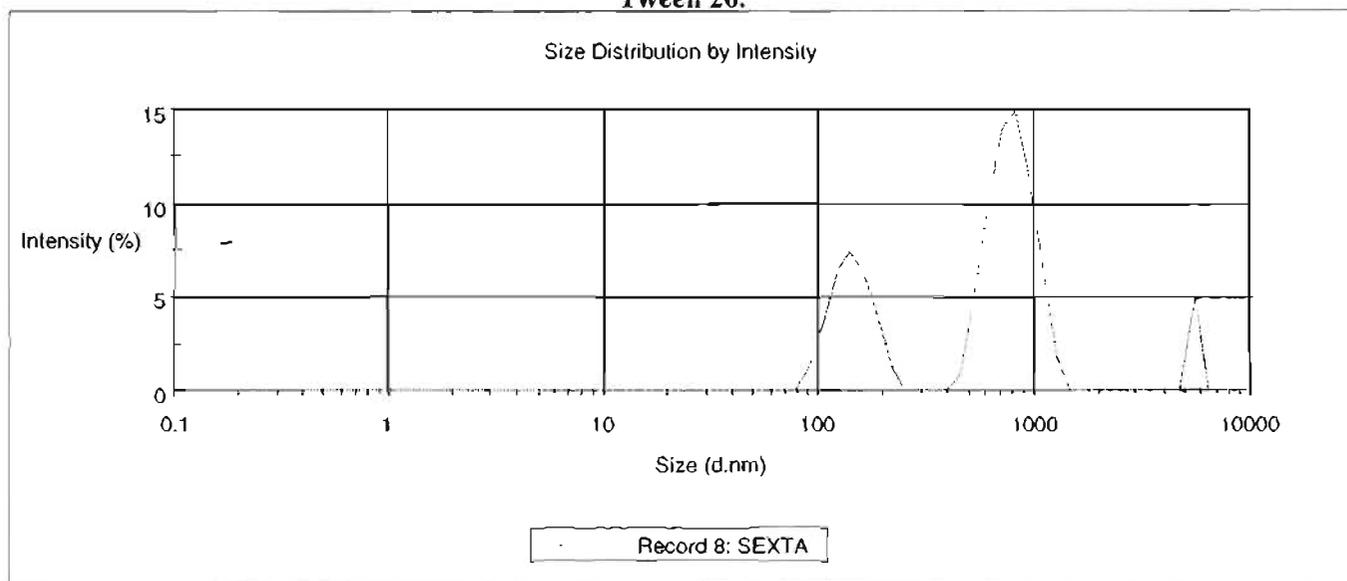


Tabla 5.7.8. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 70 mL de mezcla agua/ Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0.3	49	459	0
2	0.463	0	26	15.7	0.4	50	531	0.7
3	0.536	0	27	18.2	0.4	51	615	2.9
4	0.621	0	28	21	0.2	52	712	6.2
5	0.719	0	29	24.4	0.1	53	825	9.4
6	0.833	0	30	28.2	0.2	54	955	11.1
7	0.965	0	31	32.7	0.4	55	1110	10.4
8	1.12	0	32	37.8	0.8	56	1280	7.4
9	1.29	0	33	43.8	1.2	57	1480	3.6
10	1.5	0	34	50.7	1.2	58	1720	0.7
11	1.74	0	35	58.8	1	59	1990	0
12	2.01	0	36	68.1	0.6	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	0.3	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	0.4	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	1.1	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	2.5	64	4150	0
17	4.19	0	41	142	4.1	65	4800	0
18	4.85	0	42	164	5.6	66	5560	7.3
19	5.61	0	43	190	6.2	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	5.7	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	4.3	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	2.4	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0.8	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.8. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 70 mL de mezcla agua / Tween 20.

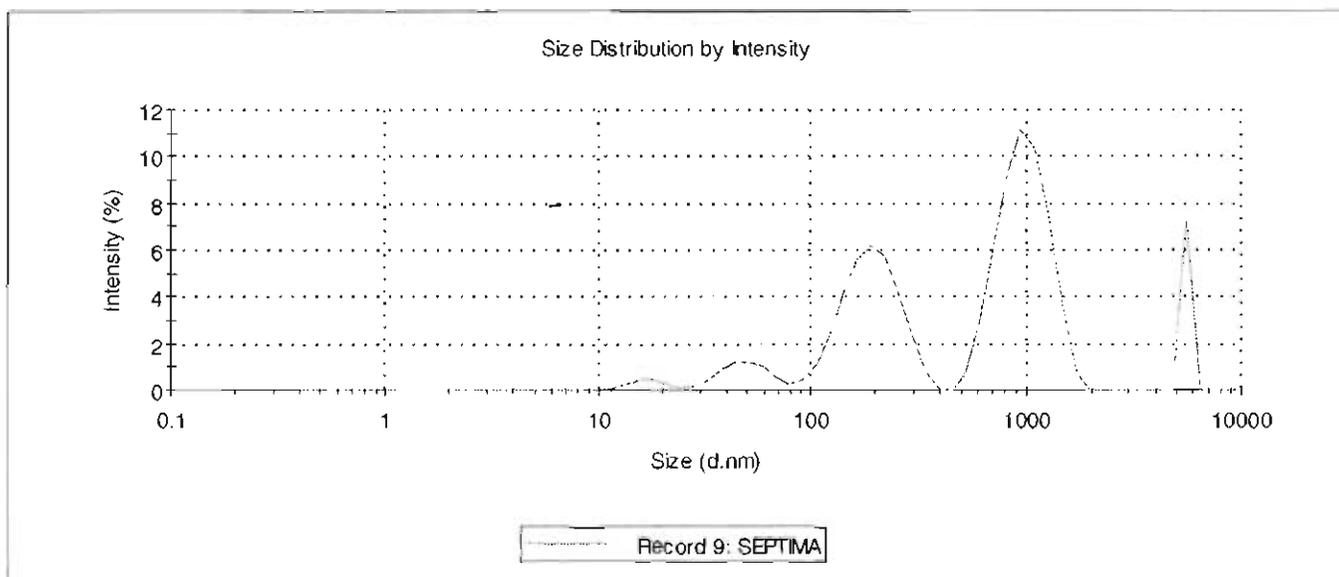


Tabla 5.7.9. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + 80 mL de mezcla agua / Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	0
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	3.6
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	11
4	0.621	0	28	21	0	52	712	17.5
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	18.7
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	13.5
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	5.3
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	0
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	0
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	0
11	1.74	0	35	58.8	0	59	1990	0
12	2.01	0	36	68.1	0	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	0.6	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	3.2	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	6.5	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	8.2	64	4150	0
17	4.19	0	41	142	7.1	65	4800	0
18	4.85	0	42	164	4	66	5560	0
19	5.61	0	43	190	0.9	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	0	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	0	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	0	71		
24	11.7	0	48	396	0	72		

Gráfica 5.7.9. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + 80 mL de mezcla agua / Tween 20.

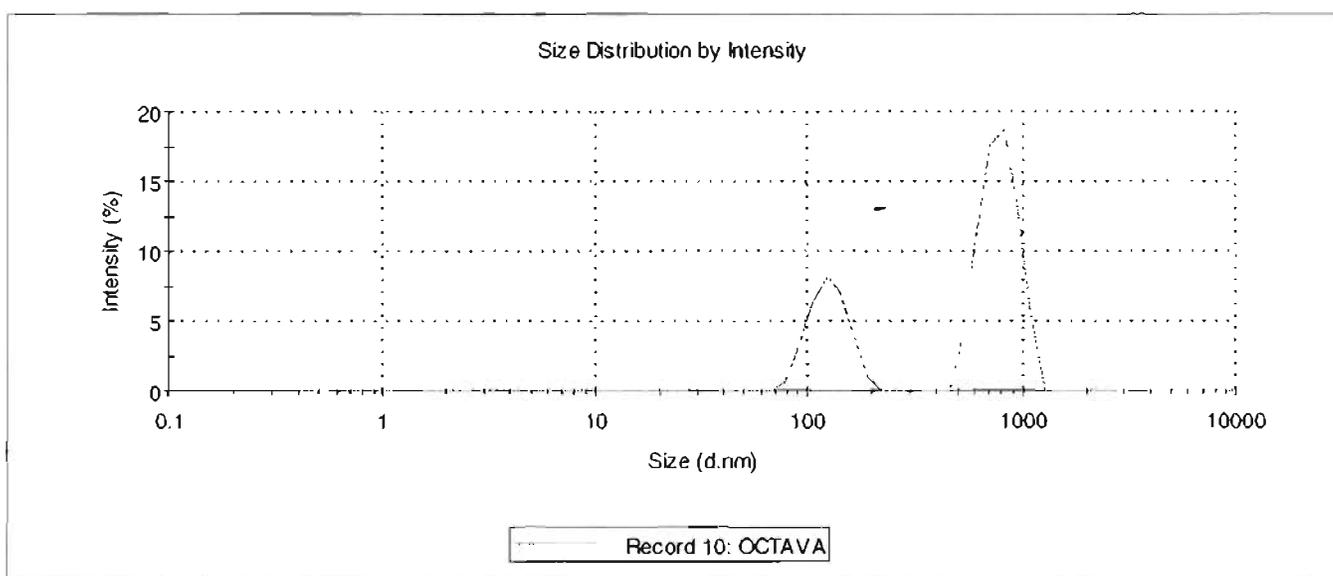


Tabla 5.7.10. Mediciones de diámetro de gota e intensidad: Emulsión + resto de mezcla agua / Tween 20.

# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)	# de Dato	Diámetro (nm)	Intensidad (%)
1	0.4	0	25	13.5	0	49	459	21.7
2	0.463	0	26	15.7	0	50	531	20
3	0.536	0	27	18.2	0	51	615	10.8
4	0.621	0	28	21	0	52	712	1.5
5	0.719	0	29	24.4	0	53	825	0
6	0.833	0	30	28.2	0	54	955	0
7	0.965	0	31	32.7	0	55	1110	0
8	1.12	0	32	37.8	0	56	1280	0
9	1.29	0	33	43.8	0	57	1480	0
10	1.5	0	34	50.7	0	58	1720	0
11	1.74	0	35	58.8	0.7	59	1990	0
12	2.01	0	36	68.1	3.1	60	2300	0
13	2.33	0	37	78.8	5.8	61	2670	0
14	2.7	0	38	91.3	6.9	62	3090	0
15	3.12	0	39	106	5.6	63	3580	0
16	3.62	0	40	122	2.6	64	4150	0
17	4.19	0	41	142	0.2	65	4800	0
18	4.85	0	42	164	0	66	5560	0
19	5.61	0	43	190	0	67	6440	0
20	6.5	0	44	220	0	68	7460	0
21	7.53	0	45	255	0	69	8630	0
22	8.72	0	46	295	0	70	1.00E+04	0
23	10.1	0	47	342	5.9	71		
24	11.7	0	48	396	15.3	72		

Gráfica 5.7.10. Diámetro de gota contra intensidad: Emulsión + resto de mezcla agua / Tween 20.

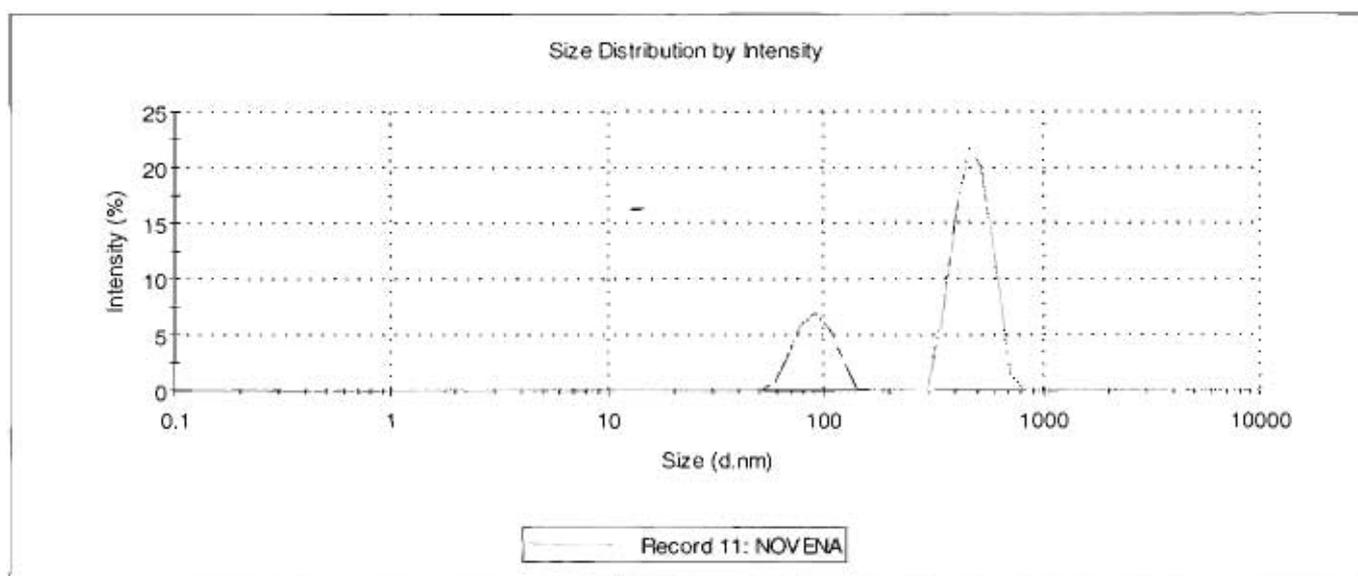
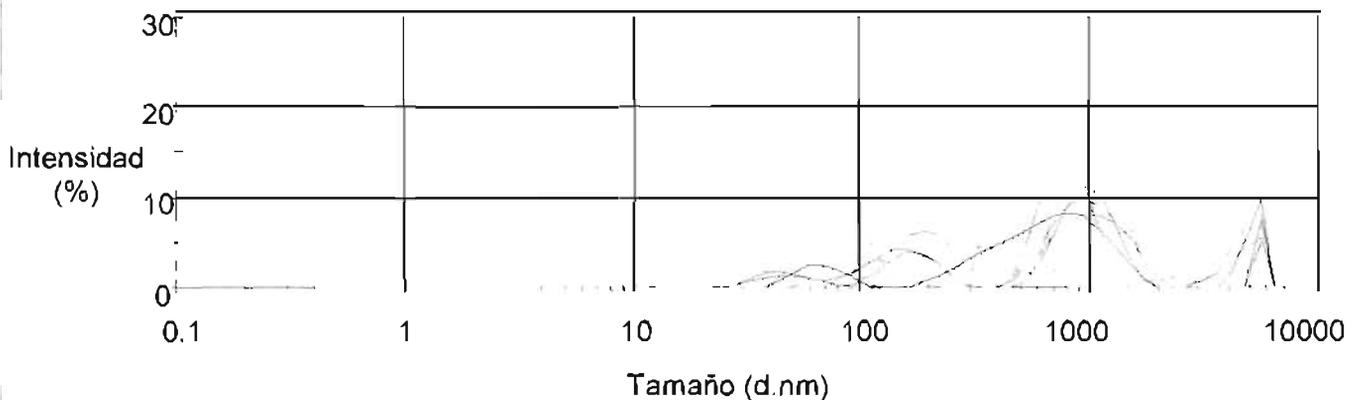


Tabla 5.7.11. Mediciones de diámetro de gota e intensidad para las diferentes adiciones de mezcla agua / Tween 20 a la emulsión.

Nombre de muestra	Volumen adicionado (mL)	Pico 1 Intensidad (d.nm)	Pico 2 Intensidad (d.nm)	Pico 3 Intensidad (d.nm)	Area Pico 1 Intensidad (%)	Area Pico 2 Intensidad (%)	Area Pico 3 Intensidad (%)	Promedio (d.nm)
INICIAL	0	1040	122	5440	82.6	11.4	5.9	885
PRIMERA	10	1030	4800	175	60.8	21.5	17.7	605
SEGUNDA	20	740	5180	68.6	73.4	16.3	10.2	674
TERCERA	30	2290	302	0	66.9	33.1	0	502
CUARTA	40	605	4200	87.2	51.7	28.7	19.6	399
QUINTA	50	1120	154	4700	54.8	23.9	14.3	361
SEXTA	60	811	145	5560	64.8	30.3	4.9	888
SEPTIMA	70	1000	194	5560	52.3	33.2	7.2	935
OCTAVA	80	795	127	0	69.6	30.4	0	1300
NOVENA	Vol. restante	484	91.4	0	75.2	24.8	0	1260

Gráfica 5.7.11. Diámetro de gota contra intensidad para las diferentes adiciones de mezcla agua / Tween 20 a la emulsión.

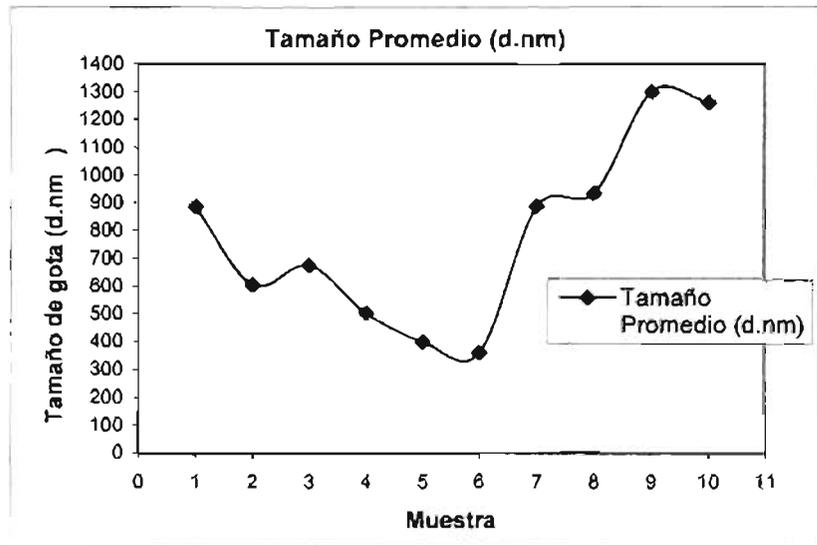
**DISTRIBUCION DE TAMAÑO POR INTENSIDAD
GRAFICA COMPARATIVA**



Record 1: INICIAL	Record 3: PRIMERA	
Record 4: SEGUNDA	Record 5: TERCERA	Record 6: CUARTA
Record 7: QUINTA	Record 8: QUINTA	Record 9: SEPTIMA
Record 10: OCTAVA	Record 11: NOVENA	

Tabla y Gráfica 5.7.12. Tamaño promedio de gota por muestra.

Muestra	Tamaño Promedio (d.nm)
(1) INICIAL	885
(2) PRIMERA	605
(3) SEGUNDA	674
(4) TERCERA	502
(5) CUARTA	399
(6) QUINTA	361
(7) SEXTA	888
(8) SEPTIMA	935
(9) OCTAVA	1300
(10) NOVENA	1260



Estas gráficas muestran un comportamiento en el tamaño de gota durante el proceso de inversión de fases, en la emulsión ac. mineral – agua (con Tween 20 / Span 80 como emulsionante) que se puede explicar de la siguiente forma:

El tamaño de partícula de la fase dispersa en una emulsión, durante un proceso de inversión de fases, presenta un comportamiento relacionado directamente con la concentración de tensoactivos (en el caso de una mezcla) en dicha emulsión.

En un principio, se tiene una emulsión W/O con Tween 20 como tensoactivo con cierta tensión interfacial, la cual varía en relación inversa con la concentración de éste. Por tanto, conforme se incrementa la concentración de Tween 20, la tensión interfacial disminuirá en la superficie de la gota, lo cual ayudará a que se incremente su área total superficial, o sea, reducirá su diámetro.

En las vecindades del punto de inversión, dicha tensión interfacial y el tamaño de gota, alcanzarán un mínimo, lo que implica que se alcanzó el valor máximo de empaque de las gotas de la fase dispersa. Tras este empaque, las gotas comenzarán a fusionarse tras un reordenamiento y reorientación de las moléculas de tensoactivo (cuña inversa) puesto que la combinación de Tween 20 y Span 80 llegaron a una concentración en la cual se alcanzó el HLB requerido para emulsionar al aceite mineral.

Esta fusión de gotas después del punto de inversión de fases, formará varias poblaciones de distintos tamaños, las cuales reducirán su número en el mismo grado en que se conviertan en gotas mas grandes y paulatinamente en la fase continua .

Los datos de tamaño de gota presentan una distribución doble que inicia con tamaños de 100 y 1000 nm y durante la inversión llega a presentar partículas muy pequeñas, terminando en una distribución con tamaño menor al inicial.

Cabe mencionar que esta distribución de tamaños de gota implica un efecto negativo directo en la estabilidad de la emulsión, ya que las gotas pequeñas se ubicarán entre las grandes y esto desencadenará en una disminución de la viscosidad del sistema (a menor tamaño de gota, mayor viscosidad), a su vez, se incrementará la velocidad de sedimentación y la frecuencia de colisión entre las gotas. Esta interacción desemboca en un incremento en la probabilidad de coalescencia de las partículas de la fase interna, con la consecuente separación gradual de las fases que componen al sistema.

6. CONCLUSIONES.

- Mediante la determinación de viscosidad se pudo apreciar el volumen de inversión de fases para la emulsión elaborada con las mezclas Tween 80 / Span 80 y Tween 60 / Span 60.
- Mediante la determinación de conductividad se pudo apreciar el volumen de inversión de fases para la emulsión elaborada con la mezcla Tween 60 / Span 60.
- Los datos de tamaño de partícula presentan una distribución doble que inicia con tamaños de 100 y 1000 nm y durante la inversión llega a presentar partículas muy pequeñas, terminando en una distribución con tamaño menor al inicial. Dicha distribución doble indica inestabilidad en el sistema.
- El método de inversión de fases es una alternativa fácil y controlable para la elaboración de emulsiones de tipo O/W y W/O, ya que mediante la adición progresiva de una de las dos fases y, por tanto, de un tensoactivo disuelto en aquella en la que es afín, se alcanzará el HLB requerido para emulsionar una fase en cuestión (inversión transicional) y la fracción volumétrica de la fase contraria que implique su presencia mayoritaria (inversión catastrófica).
- El HLB de cada tensoactivo involucrado en la elaboración de la emulsión, determina en cual de las dos fases es soluble cada uno, y por tanto, el tipo de emulsión que puede formar.
- La estabilidad de una emulsión se incrementa con la utilización de tensoactivos en combinación alternando en la interfase, los cuales deben tener como características: composición química diferente, pero compatible y valores muy diferentes de HLB, para promover la formación de una película interfacial condensada mucho más compacta, firme y continua que actúa como una barrera mecánica mucho mejor para evitar la coalescencia.

- La pareja de tensoactivos que promovió en mayor grado la formación de una emulsión O/W (aceite mineral-agua) estable, elaborada para los fines de este estudio fue Tween 80 / Span 20.
- La inversión de fases se identifica principalmente mediante la determinación y seguimiento del tamaño de partícula y viscosidad de la emulsión a lo largo de su elaboración, debido a la alta sensibilidad y fácil determinación experimental de ambos métodos, así como su práctica visualización mediante el método gráfico.

7. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- BECHER P., "*Emulsions: Theory and Practice*", 2nd edition, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida (1966). Pags. 155-166
- 2.- WILKINSON J. B. – MOORE R. J., "*Cosmetología de Harry*", Ediciones Díaz de Santos, Madrid (1990). Pags. 810-834.
- 3.- Enciclopedia: "*Surfactant Science*"
 - a) SCHICK M. J., Editor "*Noionic Surfactants*", Marcel Dekker, New York (1967). Pags. 8-13, 142-153, 260-265, 277, 279.
 - b) JUNGERMAN E., Editor, "*Cationic Surfactants*", Marcel Dekker, New York (1970). Pags. 35-40, 174-180, 492-495.
 - c) LINFIELD W. M., Editor, "*Anionic Surfactants*", Marcel Dekker, New York (1976). Pags. 21-23, 110-126, 273-278, 527-535.
 - d) LISSANT K. J., Editor, "*Emulsions and Emulsion Technology (in two parts)*", Marcel Dekker, New York (1974). Part I. Pags. 884 – 887.
- 4.- REMINGTON, "*Farmacía*", Tomo I, 20a edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires (2003). Pags. 365, 367, 372-375, 379-384, 859-860.
- 5.- MARTIN A. N., "*Physical Pharmacy: Physical Chemical principles in the Pharmaceutical Sciences*", 2nd edition, Lea and Febiger, London (1969). Pags. 372, 416, 528-535.
- 6.- SAJJADI S., ZERFA M., BROOKS B. W., "*Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair polyoxyethylene sorbitan monolaurate/ sorbitan monolaurate (Tween 20/Span 20)*", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 218/1-3, 241-254 (2003).
- 7.- ICI SURFACTANTS, "*A time-saving guide to emulsifier selection*"
- 8.- ATKINS P. W., "*Química Física*", 6ª edición, Ediciones Omega, Barcelona (1999). Pags. 156 - 158.
- 9.- SANZ P., "*Fisicoquímica para Farmacia y Biología*", Masson S. A., Barcelona (1996). Pags. 512 – 515.