



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

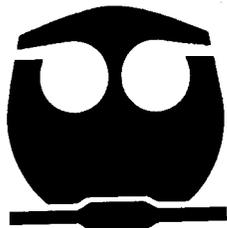
FACULTAD DE QUÍMICA

**”EMULSIÓN/MICROEMULSIÓN: SISTEMA TERNARIO
AGUA-ACEITE MINERAL-HEXAOLEATO DE
SORBITOL ETOXILADO 40”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

P R E S E N T A

NOEMI DALIA ESPINOSA GARCIA



MÉXICO D.F.

2009



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. Jesús Gracia Fadrique
Vocal: Profra. Josefina Esperaza Viades Trejo
Secretario: Profra. María del Socorro Alpizar Ramos
1er. Suplente: Profra. Emma González Chimeo
2do. Suplente: Prof. Abraham Faustino Vega

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de superficies
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Asesor del Tema

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante

Noemí Dalia Espinosa García

AGRADECIMIENTOS

A nuestro Señor Jesucristo mi mejor amigo y confidente muchas gracias por la paz, la alegría, por esos ojos que con ternura y comprensión me miraron, por esa mano oportuna que me levantó, por esos labios cuyas palabras y sonrisas me alentaron, por esos oídos que me escucharon, por esos corazones que amistad, cariño y amor me dieron, por el éxito que me estimuló y por la salud que me sostuvo por el amor y todo lo hermoso y dulce de la vida. Gracias Señor por la fe que me has dado que muchas veces se tambaleó pero nunca dejaste de fortalecer, gracias por todo lo que me acercó a ti mas íntimamente gracias por haberme dejado vivir...

A la Universidad Nacional Autónoma de México especialmente a la Facultad de Química por darme esta oportunidad, los conocimientos que he adquirido que me han permitido desarrollarme no solo intelectualmente sino como persona. El tiempo que aquí pase y las personas que conocí las tendré siempre presentes.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por darme la oportunidad de unirme a su equipo de trabajo, por el tiempo, dedicación, paciencia y atenciones para conmigo, todos los conocimientos que me trasmitió fueron de gran utilidad. ¡Muchísimas gracias por todo!

A la M en C Socorro Alpizar Ramos el tiempo, disponibilidad, conocimientos y consejos que me dio, por recibirme siempre con una sonrisa y no hacerme de menos. Un día nos dijo en clase que siempre que podamos hacer algo por alguien lo hagamos en el momento que se nos pida, es maravilloso ver como lleva esto a la práctica. Mil gracias por todo su apoyo.

A la Dra. Josefina Viades Trejo por sus conocimientos y atenciones, gracias por el tiempo que dedicó a la revisión de mi trabajo, por todos sus consejos y por siempre estar en la mejor disponibilidad de atenderme. Mil Gracias.

A Miriam Novelo Torres, por todo su tiempo por sus conocimientos, consejos, por permitirme conocerla y por darme su valiosa amistad, por su ayuda y su forma tan cariñosa de ofrecérmela siempre llevaré eso conmigo. Eres una maravillosa persona muchísimas gracias.

A mis padres Marce y Gerardo ellos son el principio y el fin de mi vida, gracias por darme esta oportunidad por todos sus esfuerzos y sacrificios, por su amor, ustedes son el motor de mi vida, todo lo que soy es gracias a ustedes, siempre han estado conmigo y han apoyado todas mis decisiones, no tengo palabras para agradecerles todo lo que me han dado. Los amo.

Dedicatorias

Este trabajo esta dedicado mi hermano y mis hermanas que han estado conmigo en las buenas y en las malas. *Rosy* gracias por todo lo que me has dado por cuidarme y por darme tu cariño y apoyo económico nunca olvidaré que gracias a ti tuve ésta oportunidad. *Luz* eres una maravillosa persona gracias porque no solo eres mi hermana eres mi amiga, por todo lo que me has dado y por estar junto a mi toda mi siempre. *Stephy* te agradezco todos los momentos maravillosos que hemos pasado juntas, por siempre tener una broma para hacerme sonreír. *Andy* sabes que te quiero muchísimo gracias por soportar todas mis histerias, para mi siempre serás la mas pequeña de mis hermanas. *Gerardo* y *Concha* gracias por su apoyo incondicional. A todos los quiero mucho.

A *Melissa* y *Esteban* gracias por brindarme su amistad desde el principio, por todos los gratos momentos que hemos vivido juntos, por ser siempre tan buenos conmigo y hacerme sentir bien con ese maravilloso sentido del humor que tienen, por ayudarme, amigos como ustedes son muy difíciles de encontrar. A *Dulce* gracias por todos los consejos que me diste por la oportunidad de conocerte y por tu valiosa amistad. A todos los quiero mucho.

A *Raquel* y *Nélida*, por regalarme su valiosa amistad sin condiciones desde el principio de la carrera y hacer más ameno mi paso por la universidad por darme su tiempo, sus consejos y cariño sincero siempre sin condiciones, por estar en todo momento conmigo por ser tan alegres y sinceras, por los momentos buenos y malos que pasamos juntas, se que aunque no nos frecuentemos mucho siempre estarán ahí para mantenerme en pie. Las quiero mucho.

A *Salvador*, por permitirme conocerte y formar parte de tu vida, estar a mi lado y apoyarme en todo momento por soportar mis defectos, por aconsejarme cuando lo necesito, por permanecer conmigo en todo momento, darme tu tiempo y amor pero principalmente tu amistad, siempre serás una persona muy especial en mi vida.

A todos mis compañeros del laboratorio de superficies a *Jimena* porque siempre estar de buen humor por ser tan cariñosa con todos y siempre tener una sonrisa que regalarnos, a *Carolina* por ser tan sincera y amable, a *José Luis* por tener siempre tan buen ánimo y sentido del humor a *Federico* porque siempre tiene tiempo para regalarte una sonrisa a *Karla* porque sin conocernos nos abrió un lugar en su corazón, a *Javier* por ofrecerme su amistad desde el principio y apoyarme en todo momento. A *Carlos* por ser siempre tan amable y soportar mis bromas por ser esa

mano amiga que te levanta cuando lo necesitas a *Mario* por ser siempre tan atento y sincero. A todos mil gracias por todos los momentos que pasamos juntos siempre tendrán un lugar en mi corazón.

Finalmente le dedico mi trabajo a mis padres por ser los pilares que sostienen a mi familia porque ellos son la razón principal de mi vida, su amor, cariño y comprensión me han ayudado a mantenerme siempre firme y no dejarme vencer por los obstáculos con los que me he tropezado Mil gracias por confiar en mi, ustedes dos son lo que mas amo y quiero en este mundo.

ÍNDICE

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES	4
1.1 Definición y clasificación de interfases	4
1.2 Tensión superficial y tensión interfacial	4
1.3 Termodinámica de adsorción. Ecuación de absorción de Gibbs	6
1.3.1 Adsorción en las interfases líquidas	6
1.4 Ecuación de Young-Laplace	10
1.4.1 Efectos de la curvatura en la interfase	10
CAPÍTULO II. BALANCE HIDRÓFILO-LIPOFILO	13
2.1 Definición de HLB	13
2.2 Solubilidad y HLB	14
CAPÍTULO III. TENSOACTIVOS	16
3.1 Clasificación de los tensoactivos	17
3.1.1 Tensoactivos iónicos	17
3.1.2 Tensoactivos no iónicos	18
3.2 Comportamiento de los tensoactivos no iónicos en agua.	21
3.1.2 Punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)	22
3.3 Comportamiento de los tensoactivos no iónicos en mezclas agua y aceite.	23
3.4 Temperatura de inversión de fases y método TIF.	25
CAPÍTULO IV. EMULSIONES	27
4.1 Sistemas dispersos.	27
4.2 Definición de emulsión.	29
4.3 Tipos de emulsión.	30
4.4 Estabilidad de emulsiones	32
CAPÍTULO V. MICROEMULSIONES	36
1.1 Formación de las microemulsiones.	38

CAPÍTULO VI. SISTEMAS TERNARIOS	40
CAPÍTULO VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
7.1 Obtención de las proporciones de los componentes de cada emulsión	42
7.2 Procedimiento	43
CAPÍTULO VIII. RESULTADOS	46
8.1 Diagrama de equilibrio de fases del sistema Agua- Aceite mineral- HSE	46
8.2 Diagramas de equilibrio de fases de la región rica en agua del sistema Agua- Aceite mineral- HSE.	48
CAPÍTULO XV. CONCLUSIONES	69
APÉNDICE	71
BIBLIOGRAFÍA	88

OBJETIVO

OBJETIVO

Estudiar el sistema ternario agua-aceite mineral-hexaoleato de sorbitol etoxilado con 40 moles de óxido de etileno, en la región rica en agua para la caracterización de las diferentes zonas que lo componen como son: emulsiones, microemulsiones y geles, además de regiones de segregación de fases y zonas de alta viscosidad.

INTRODUCCIÓN.

Los sistemas donde se tienen tres componentes a presión y temperatura constante, se representan en diagramas ternarios que muestran en forma simple los comportamientos de fase que de otra forma serían difíciles de visualizar. Estos diagramas son de gran utilidad en la industria puesto que al delimitar regiones se puede predecir el comportamiento de una mezcla determinada de los tres componentes sin la necesidad de realizarla experimentalmente.

Se puede definir una emulsión, como un sistema termodinámicamente inestable constituido por una suspensión de un líquido finamente dividido en gotas en el seno de otra fase líquida no miscible. Una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales u orgánicas etc.) y la otra por una fase oleosa que puede contener sustancias lipófilas (ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, principios activos liposolubles etc.). Las emulsiones pueden pertenecer a cualquiera de los dos siguientes tipos: aceite en agua (o/w) donde la fase continua es el agua o bien, agua en aceite (w/o) donde la fase continua es el aceite. Una microemulsión puede definirse como un sistema coloidal transparente, termodinámicamente estable en el que pueden coexistir cantidades equivalentes de líquidos no miscibles, gracias a la presencia de uno o varios tensoactivos.

Los tensoactivos son moléculas que presentan una estructura polar (parte hidrofílica) y otra no polar (parte lipofílica) con tendencia a localizarse en la interfase de la solución formando una capa monomolecular adsorbida en la interfase y son utilizados muy comúnmente como emulsificantes en la industria.

En este proyecto se exploró la región rica en agua del diagrama de equilibrio de fases para el sistema ternario Agua- Aceite Mineral- Hexaoleato de sorbitol etoxilado con 40 moles de óxido de etileno con la finalidad de obtener emulsiones aceite en agua.

INTRODUCCIÓN

El trabajo experimental consistió en la preparación de mezclas de los componentes bajo las mismas condiciones a temperatura ambiente cada mezcla fue clasificada de acuerdo a sus características físicas se buscaron principalmente microemulsiones y emulsiones estables, se confirmó el tipo de emulsiones obtenida mediante la prueba de dilución, las mezclas se almacenaron para observar su estabilidad por uno y seis meses. Después de cada periodo de tiempo se revisó si las emulsiones se separaban en fases y de ser así cuantas fases presentaban.

A partir de los resultados obtenidos se elaboraron diagramas ternarios donde se presentan las zonas de microemulsión y de emulsión estable, así como regiones donde se observa la cantidad de fases en las que se separan las mezclas a lo largo de la zona explorada.

CAPÍTULO I

TERMODINAMICA DE SUPERFICIES.

Una emulsión es un sistema donde se presentan fenómenos de superficie importantes debido a la tensión interfacial entre el agua y el aceite asociados al área interfacial presente, así como la interacción de las diferentes fases con los tensoactivos. La fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos interfaciales en los sistemas caracterizados por tener una elevada relación superficie-volumen como ocurre en las emulsiones, donde es necesaria una breve introducción a la termodinámica de superficies.

1.1 Definición y clasificación de las interfases.

Una fase es una región de composición química y propiedades físicas uniformes. En general, la cantidad de materia contenida en la superficie es despreciable respecto al volumen total de las fases que se encuentran en contacto. Sin embargo, en el caso de las emulsiones y otros sistemas dispersos, el estudio de la relación superficie-volumen es importante, ya que no se puede despreciar el efecto que sobre la totalidad del sistema, ejercen las moléculas que se encuentran en la capa de separación entre fases. A esta superficie de separación entre fases distintas en contacto, se le denomina interfase.

1.2 Tensión superficial y tensión interfacial.

Una propiedad común en las interfases líquido-gas es la tensión superficial o fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno de éste. Esta fuerza hace que el líquido asuma el estado de energía mínima. Los líquidos tienden a adoptar formas que minimicen el área superficial, al hacer esto existe un mayor número de moléculas en el interior de la fase que se encuentran rodeadas por moléculas vecinas e interaccionando con ellas.

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Las gotas de líquido tienden a formar esferas que es la forma geométrica con la menor relación superficie-volumen. El fenómeno de tensión interfacial se debe a las fuerzas intermoleculares que actúan en la región interfacial entre las dos fases que forman una emulsión.

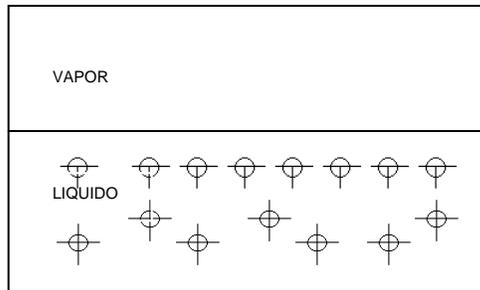


Fig.1.1 Tensión Superficial.

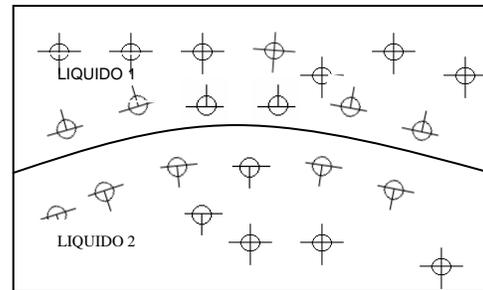


Fig.1.2 Tensión Interfacial

La Fig. 1.1 muestra que las moléculas en la superficie del líquido presentan un estado de mayor energía lo que las mueve hacia el seno del líquido, esto hace que las moléculas en la superficie formen una capa con uniones adicionales a las moléculas en el interior del líquido. En el caso de la tensión interfacial Fig. 1.2 ocurre algo similar solo que en este caso las moléculas en la interfase se mueven hacia el seno de cada uno de los líquidos a los que pertenecen.

Los efectos superficiales se pueden estudiar utilizando el lenguaje de las energías de Helmholtz (F) y Gibbs (G). La conexión entre estas magnitudes y el área superficial corresponde al trabajo necesario para modificar el área y el hecho de que dF y dG sean iguales (bajo diferentes condiciones) corresponde al trabajo realizado al variar la energía de un sistema. El trabajo necesario, dw , es proporcional a la cantidad infinitesimal da en que se va modificar el área superficial, a , de una muestra y se escribe:

$$dw = \sigma da \quad [1]$$

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

La constante de proporcionalidad σ , recibe el nombre de tensión superficial, que corresponde a la energía requerida para aumentar la superficie; sus dimensiones son energía/área y sus unidades son normalmente joules por metro cuadrado, sin embargo, suelen expresarse en newtons por metro. El trabajo necesario para formar una superficie a volumen y temperatura constantes se puede identificar con la variación de la energía de Helmholtz(dF) esto es:

$$dF = \sigma da \quad [2]$$

Puesto que la energía de Helmholtz disminuye, si el área superficial disminuye, las superficies tienen una tendencia natural a contraerse.

1.3 Termodinámica de Adsorción. Ecuación de adsorción de Gibbs

La ecuación de Gibbs permite usar el valor de la tensión superficial de un líquido para estimar la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie y por lo tanto el área de absorción del líquido, esto es, cuantifica la adsorción del soluto en la superficie mediante la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración del soluto.

1.3.1 Adsorción en las interfases líquidas

En la práctica una gran cantidad de sustancias disueltas alteran la tensión superficial o interfacial de los líquidos. Los solutos que disminuyen la tensión superficial se concentran en la interfase y con esto disminuyen la energía de Gibbs en el sistema. Las moléculas de la interfase están en equilibrio dinámico con las del resto de la solución intercambiándose continuamente entre ellas. En condiciones de equilibrio, se presenta una relación entre la cantidad de soluto adsorbido en la interfase y la variación de la tensión superficial o interfacial que se produce en el disolvente. Esta relación se expresa mediante la isoterma de adsorción de Gibbs.

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

El tratamiento cuantitativo del fenómeno es incierto, por lo tanto, es conveniente considerar a la interfase entre dos fases que pueden ser líquido-líquido o líquido-gas como un plano matemático el cual es representado por SS en la Figura 1.3a. Esta aproximación es irreal especialmente si se tiene una película superficial adsorbida, esta película no tiene un grosor específico ya que también puede estar influenciada por estructuras lejanas que dan como resultado una región interfacial de composición variada con un grosor apreciable en términos de dimensiones moleculares. Sin embargo, si tomamos un plano matemático para representar la interfase entre dos fases la adsorción puede ser descrita convenientemente en términos de concentraciones excedentes en la superficie.

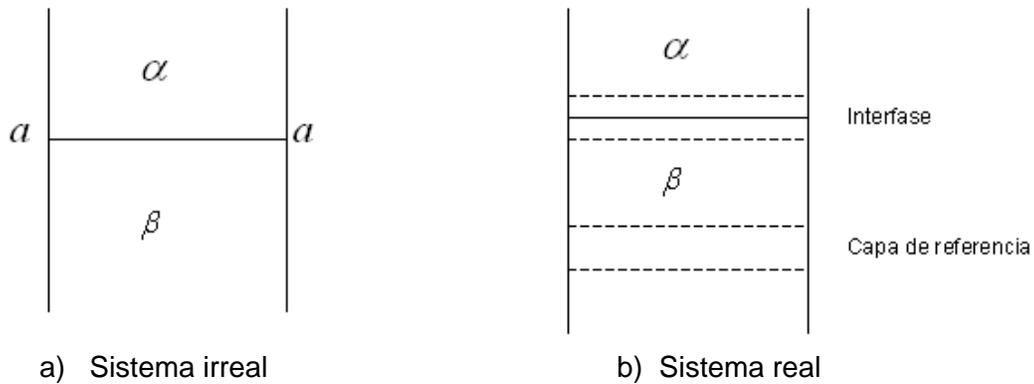


Fig. 1.3 Representaciones de una interfase entre dos grandes cantidades de las fases α y β

Supóngase (Fig. 1.3b) una disolución (fase β) de un soluto (B) en un disolvente (A). Se definirán las concentraciones superficiales en exceso del componente A (Γ_A) y del componente B (Γ_B) por:

$$\Gamma_A = \frac{n_A^*}{a} \quad \text{y} \quad \Gamma_B = \frac{n_B^*}{a} \quad [3]$$

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Donde a es el área de la interfase y n_A^* y n_B^* el número de moles respectivos de A y B que se encuentran en la interfase o en la superficie en exceso respecto a la solución. La energía libre de Gibbs se expresa de manera general de la siguiente forma:

$$dG^* = S^* dT + v^* dP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i^* \quad [4]$$

Siendo $\sum \mu_i dn_i^* = \mu_A dn_A^* + \mu_B dn_B^*$, si mantenemos el sistema a una temperatura constante ($T = cte$), suponiendo que $v = 0$ al realizar la integración de la ecuación [4] la energía de Gibbs de la interfase es superior a la del resto de la solución en una cantidad G^* :

$$G^* = n_A^* \mu_A + n_B^* \mu_B + \sigma a \quad [5]$$

Donde μ_A y μ_B son los potenciales químicos de ambos componentes y σ que representa la tensión superficial. Si el sistema está en equilibrio a temperatura y presión constantes, estos potenciales químicos serán iguales en todas las fases e interfases del sistema. Si el sistema sufre una variación infinitesimal, la variación de la energía de Gibbs en la interfase que se producirá será:

$$dG^* = n_A^* d\mu_A + \mu_A dn_A^* + n_B^* d\mu_B + \mu_B dn_B^* + \sigma da + ad\sigma \quad [6]$$

Si la variación consiste sólo en un cambio de superficie, cambiarán también las cantidades de n_A^* y n_B^* (y sus correspondientes excesos) en la interfase, es decir:

$$dG^* = \mu_A dn_A^* + \mu_B dn_B^* + \sigma da \quad [7]$$

Restando [7] de [6] tenemos:

$$0 = n_A^* d\mu_A + n_B^* d\mu_B + ad\sigma \quad [8]$$

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Dividiendo por a y restando de ambos miembros $d\sigma$, obtenemos:

$$-d\sigma = \frac{n_A^*}{a} d\mu_A + \frac{n_B^*}{a} d\mu_B = \Gamma_A d\mu_A + \Gamma_B d\mu_B \quad [9]$$

Si la disolución esta diluida, puede suponerse razonablemente que el disolvente se encuentra, prácticamente, en la misma concentración en la interfase que en el seno de la disolución, es decir su exceso de concentración superficial es cero ($\Gamma_A = 0$) por lo tanto en la ecuación [7] se tiene:

$$-d\sigma = \Gamma_B d\mu_B \quad [10]$$

Se omite el subíndice B ya que solo se refiere soluto en el seno del líquido:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu \quad [11]$$

Por otra parte el potencial químico de la disolución (μ^b) se expresa de la siguiente forma:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x \quad [12]$$

Diferenciando la ecuación [11] y sustituyendo en la ecuación [9] obtenemos:

$$-d\sigma = \Gamma RT d \ln x \quad [13]$$

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Resolviendo la ecuación [13] para Γ , obtenemos:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x} \right)_T \quad [14]$$

O en función de la derivada de σ vs x :

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T \quad [15]$$

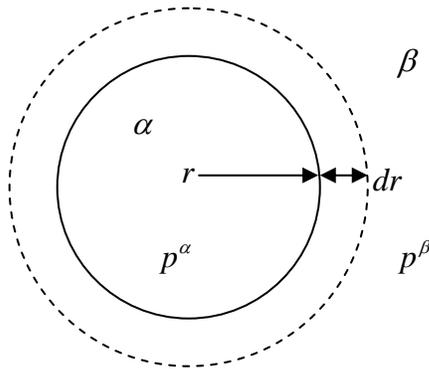
Las ecuaciones [14] y [15] corresponden a la ecuación de adsorción de Gibbs. El signo negativo en estas ecuaciones implica que existirá un exceso en la concentración superficial positivo, cuando la tensión superficial disminuya al aumentar la concentración de tensoactivo. La ecuación de Gibbs permite cuantificar la concentración de soluto en la superficie, mediante la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración del soluto; entre mayor cantidad de sustancias se encuentren adsorbidas en la interfase liquido-liquido o entre mayor cantidad de sustancias excedentes existan se disminuirá la tensión interfacial o superficial hasta llegar a un punto en donde la interfase ya se encontrará saturada provocando que la tensión superficial no varíe.

En la práctica ya que el valor de (Γ) se da en moles / cm² en la preparación de mezclas podemos determinar a partir de la tensión superficial qué cantidad de tensoactivo se debe adicionar para tener una emulsión estable. La ecuación de adsorción de Gibbs es uno de los factores que permiten entender la estabilidad de las emulsiones. Una emulsión presentará mayor estabilidad a medida que exista una mayor cantidad de moléculas adsorbidas en la interfase de los líquidos puesto que aumentará el área superficial de contacto favoreciendo la formación de micelas lo que ayuda a que la emulsión permanezca estable.

1.4 Efectos de la curvatura en la interfase. Ecuación de Yung-Laplace

Sea un sistema de dos fases compuesto de una fase vapor y otra líquida aquí la energía del Gibbs total del sistema disminuye si disminuimos el área superficial por lo que para encontrarse en un estado de menor energía las superficies tienden por naturaleza a contraerse. La disminución al mínimo del área superficial de un líquido puede dar lugar a la formación de una superficie curva.

Supongamos un sistema constituido por una gota de líquido (fase α) dentro de otra (fase β), como sucede en las emulsiones (Fig. 1.4) la gota tenderá a formar una esfera para disminuir su radio r hasta que el trabajo infinitesimal generado por la superficie en una variación infinitesimal del radio dr , sea igual al trabajo de compresión, es decir:



$$\sigma^{\alpha\beta} da = (P^\alpha - P^\beta) dV \quad [16]$$

Fig.1.4 Se muestra un sistema formado por una gota de liquido (fase α) dentro de otra (fase β). Si el radio r es positivo la presión (p^α) dentro de la gota será mayor que fuera de ella (p^β)

Siendo da y dV las variaciones de área de superficie y volumen respectivamente producidas por la variación de r (dr) y $(P^\alpha - P^\beta) = \Delta P$ la diferencia de presiones en ambas fases.

CAPÍTULO I TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Como $da = 8\pi r dr$ y $dV = 4\pi r^2 dr$, la igualdad anterior queda:

$$\sigma 8\pi r dr = \Delta P 4\pi r^2 dr$$

O bien:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad [17]$$

La expresión [17] se conoce como la *Ecuación de Young- Laplace*, con ésta, se deduce que la presión dentro de una superficie convexa o con radio positivo, es mayor que fuera de ella, siendo la diferencia mas importante entre menor sea el radio, si la tensión interfacial y el radio son positivos, también será positivo ΔP , es decir, se cumple que P^α será mayor que P^β , con lo que la presión dentro de la gota será mayor que fuera de ella.

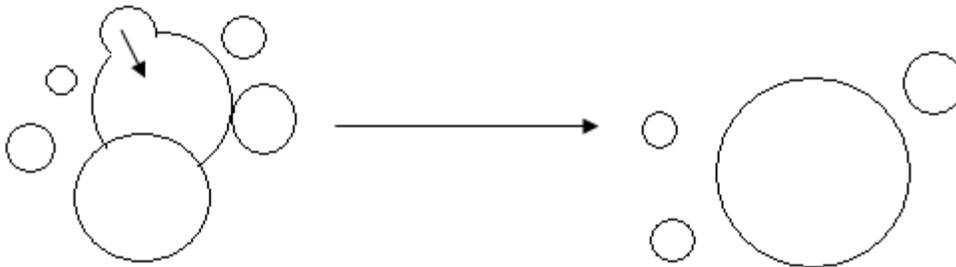


Fig. 1.5. Fenómeno de coalescencia

La Fig. 1.5 muestra como las gotas pequeñas en contacto se combinan para formar gotas de mayor tamaño lo que ocasiona que la emulsión finalmente se separe en dos fases este fenómeno es conocido como coalescencia y es provocado por la diferencia de presión entre una gota pequeña y una grande. Dado que la gota pequeña tiene una mayor presión al acercarla a una grande se unirá a ella formando gotas cada vez más grandes lo que da como resultado la separación de las emulsiones. Tomando en cuenta esto, para que una emulsión permanezca estable es indispensable tener tamaños de gota similares así la diferencia de presión será mínima y se evitará la coalescencia.

CAPÍTULO II

BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO.

Con el aumento del número de emulsionantes disponibles en particular los no iónicos, la selección de emulsionantes para un producto en esencia es una prueba de ensayo y error. Cuando se elabora una emulsión, se presenta la oportunidad de elegir entre cientos de agentes tensoactivos, de los cuales solo se puede seleccionar uno o dos, que tienen como meta lograr una emulsión del tipo deseado además de estable.

Para minimizar el tiempo en la selección del tensoactivo, alrededor de 1940 se ideó una forma lógica de seleccionar dichos materiales para una aplicación que consiste en un sistema numérico para clasificación de propiedades de emulsificación, el cual nos permite eliminar un gran número de tensoactivos antes de comenzar con los ensayos experimentales. Está basado en el equilibrio entre las porciones hidrófilas y lipófilas de la molécula de tensoactivo y es denominado “sistema HLB” (del inglés Hydrophile–Lipophile Balance) o Balance Hidrófilo Lipófilo.

El sistema HLB asigna un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se desean emulsificar, después se selecciona un emulsificante o mezcla de ellos que tengan el mismo número. Dado que en la práctica este principio resulta complicado antes de poder usar el sistema HLB, se debe establecer algún tipo de evaluación de una emulsión “satisfactoria” que lleve a descartar inmediatamente ciertos grupos o tipos de emulsificantes.

2.1 Definición del número de HLB

En el sistema de HLB, a cada tensoactivo se le ha asignado un valor numérico conocido como número de HLB, que es una expresión de su Balance Hidrófilo- Lipófilo o bien, el balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos (afinidad al agua o polares) y los lipófilos (afinidad al aceite o no polares) ya que todos los emulsificantes consisten de una molécula que combina ambos grupos hidrófilos y lipófilos.

CAPÍTULO II BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

Un emulsificante que tiene carácter lipófilo presenta un número de HLB bajo (menos de 9) y uno que es hidrófilo presentara un número de HLB alto (mayor de 11). Aquellos con valor entre 9 y 11 son intermedios, el HLB de un tensoactivo o mezcla de ellos es una excelente indicación de lo que hará, es decir, si formará una emulsión aceite en agua (Ac/Ag) o una agua en aceite (Ag/Ac), es también indicación de la eficiencia de otros emulsificantes químicamente relacionados.

Cuando se clasifican los tensoactivos considerando su estructura, cada clase cubre un segmento de la escala HLB y la eficiencia de estas clases difiere, por lo tanto, el HLB no es una indicación de la eficiencia de una clase sobre otra. Esta “eficiencia de clase” parece estar mas relacionada con la estructura química (esto es si el material es un jabón, un éster parcial, éster completo, o si el grupo lipófilo esta saturado etc.) y con la del material que va ser emulsificado.

2.2 Solubilidad y HLB

Se sabe que el número de HLB de un tensoactivo está directamente relacionado con su solubilidad, puesto que si tiene un HLB bajo tenderá a ser oleo-soluble por el contrario si presenta un valor alto tenderá a ser hidrosoluble, aunque dos tensoactivos pueden tener el mismo HLB y demostrar diferentes características de solubilidad.

También se puede relacionar la solubilidad del tensoactivo con su comportamiento. Por ejemplo se usan tensoactivos “acu-solubles” para hacer una emulsión Ac/Ag, solubilizar aceites, o para obtener acción detergente. En otras palabras se usa cuando se requiere que el producto final presente características acuosas y sea rápidamente diluible en agua. Por el contrario, si se desea hacer una emulsión Ag /Ac, incorporar materiales acu-solubles en aceites o producir algún otro sistema de emulsión no acuoso se elegirá un emulsificante óleo-soluble. El HLB de los tensoactivos está relacionado con su solubilidad en agua como se muestra en la Fig. 2.1.

CAPÍTULO II BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

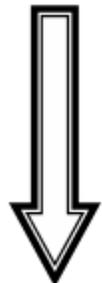
	# HLB	DISPERSABILIDAD
	1-4	No dispersable en agua
	3-6	Dispersión pobre
	6-8	Dispersión lechosa después de agitación vigorosa
	8-10	Dispersión lechosa estable
	10-13	Dispersión traslúcida clara
	Mayor de 13	Solución clara

Fig. 2.1. Aproximación del número de HBL por solubilidad en agua.

Los tensoactivos se clasifican en base al número de HLB que presentan, éste número también se relaciona con sus propiedades y usos (véase Fig. 2.2). Estas correlaciones están basadas en la experiencia y son sorprendentemente exactas, aunque se han encontrado ciertas excepciones. Por ejemplo, se han encontrado excelentes detergentes entre los valores HLB de 11 y 13.

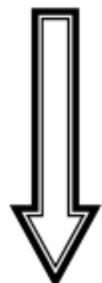
	Número de HLB	Comportamiento
	4 – 6	Emulsificantes Ag/Ac
	7 – 9	Agentes penetrantes o Humectantes
	8 – 18	Emulsificantes Ac/Ag
	13 – 15	Detergentes
	10 – 18	Solubilizantes

Fig. 2.2. Relación entre el número de HLB y su comportamiento en solución.

CAPITULO III TENSOACTIVOS

Los tensoactivos son moléculas formadas por una parte hidrofílica, con afinidad hacia medios polares como el agua y una hidrofóbica, con afinidad por medios no polares o con cadenas hidrocarbonadas. La parte hidrofílica de la molécula es en general un grupo oxigenado, mientras la parte hidrofóbica generalmente consta de cadenas o anillos hidrocarbonados o una mezcla de ambos (ver Fig.3.1).

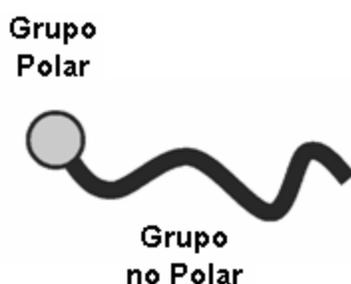


Fig. 3.1 Representación de una molécula de tensoactivo

La orientación energética más favorable para estas moléculas es la superficie o la interfase, en caso de que se agreguen a una mezcla de dos líquidos inmiscibles, cada parte de las moléculas se orienta hacia el ambiente con el que tienen mayor afinidad formando monocapas orientadas en la interfase, por tal razón, presentan concentraciones más altas en las interfases que en el seno de la solución.

Los tensoactivos forman una clase única de compuestos químicos, que pueden alterar radicalmente las propiedades interfaciales o de superficie de los materiales a los cuales se adicionan mediante el fenómeno de adsorción al disminuir la energía de superficie por lo cual una de sus principales funciones es como agente emulsificante. También tienen la capacidad de autoasociarse y solubilizarse en micelas a una concentración característica. Debido a estas propiedades estas moléculas tienen un amplio campo de aplicación ya que pueden utilizarse como detergentes, espumantes, emulsificantes, solubilizantes y dispersantes entre otros.

3.1 Clasificación de los tensoactivos

Los tensoactivos se han clasificado basándose en su uso, sus propiedades físicas o su estructura química. Por el poder de disociación en solución acuosa se pueden definir dos grandes grupos iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros) y no iónicos.

3.1.1 Tensoactivos iónicos.

- a) **Aniónicos.** En solución se ionizan, al hacerlo la molécula lleva una carga negativa cuando se dispersa o se disuelve en agua. Están constituidos por una cadena alquímica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, en el extremo polar de la molécula se encuentra el anión. Los subgrupos principales de este tipo de compuestos son los carboxilatos alcalinos o jabones, sulfatos, sulfonatos y en menor grado los fosfatos. Este grupo es ampliamente usado debido a que sus principales aplicaciones son de limpieza y detergencia. La variedad de los tensoactivos aniónicos se debe a que muchos grupos hidrofóbicos pueden ser modificados por la adición de especies aniónicas.
- b) **Catiónicos.** Este tipo de tensoactivos en solución pueden ionizarse para producir un ión positivo. En general son compuestos cuaternarios de amonio o una amina grasa en medio ácido. Juegan un papel importante como agentes antisépticos fungicidas y germicidas. Como regla general éstos no pueden ser usados junto con tensoactivos de tipo aniónico ya que interactúan y forman sales insolubles en agua. Son ampliamente absorbidos por cargas negativas presentes en la piel, cabello, cristales, cerámicas, arcillas y muchos tipos de microorganismos lo que les da su importancia comercial. Los subgrupos más importantes son las sales de amina y compuestos cuaternarios de amonio.
- c) **Anfóteros.** Estos tensoactivos pueden adquirir cargas tanto negativas como positivas. Su uso es limitado ya que son dependientes del pH del medio en el cual se adicionan. En pH altos se muestran como aniónicos, en pH neutro presentan propiedades aniónicas y catiónicas y finalmente en pH bajo muestran propiedades catiónicas. Son utilizados en productos para el cabello y la piel, así como para la elaboración de detergentes suaves. Los subgrupos más importantes son las betaínas y sulfobetainas así como los derivados de imidazolina.

CAPÍTULO III TENSOACTIVOS

En la siguiente tabla se muestran algunas de las estructuras químicas características de los tensoactivos iónicos utilizados comúnmente:

Clase	Ejemplo	Estructura
Aniónicos	Estearato de Sodio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
	Dodecil sulfato de Sodio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Catiónicos	Hidrocloruro de lauril amina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
	Cloruro de dodecil trimetil amonio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Anfóteros	Dodecil betaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	Laurilamidopropil betaína	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

Tabla 3.1 Estructuras de tensoactivos iónicos.

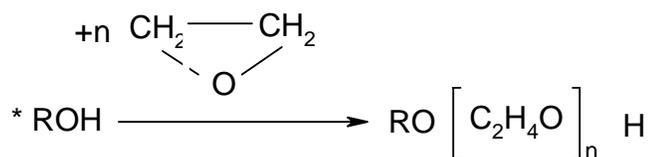
3.1.2 Tensoactivos no-iónicos

En esta clase de tensoactivos las moléculas no se ionizan en solución, dicha característica les otorga un amplio campo de aplicación en la industria. Una de las ventajas de su uso es que presentan una menor sensibilidad a la presencia de electrolitos en el sistema así como una reducción del efecto del pH, quizá la característica más importante que presentan es el cambio en su solubilidad con la influencia de la temperatura. Se clasifican en términos del tipo de enlace que se forma entre el grupo hidrofóbico y el grupo hidrofílico.

a) Éteres no iónicos.

En esta clase se encuentran los compuestos formados por la reacción de una sustancia hidrofóbica que contiene un grupo hidroxilo, por ejemplo, un alcohol o un fenol con un óxido de etileno o propileno.

Se caracterizan por la formación de un enlace éter y son generalmente derivados de polietilenglicol o propilenglicol. En la Fig.3.2 se muestra una de las reacciones en la derivación de los éteres polioxietilenados por adición de óxido de etileno a un alcohol graso. Los tipos más comunes son los alcoholes grasos etoxilados, los alcoholes propoxilados, en los cuales se utiliza óxido de propileno ya que puede polimerizar de manera similar al óxido de etileno y polímeros de ambos tipos.



Donde *R = es una cadena hidrocarbonada
 ROH= molécula de alcohol graso

Fig. 3.2 Formación de éteres grasos polioxietilenados

b) Amidas no iónicas

Son derivados de las alquilaminas preparadas mediante la reacción de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos con mono o dietanolamina $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. Un método para variar la razón hidrofílica-hidrofóbica es procurando que las amidas no sustituidas reaccionen con óxido de etileno para formar amidas etoxiladas. En la Fig.3.3 se muestra la formación de amidas etoxiladas que se usan principalmente en productos de limpieza para la piel y el cabello.

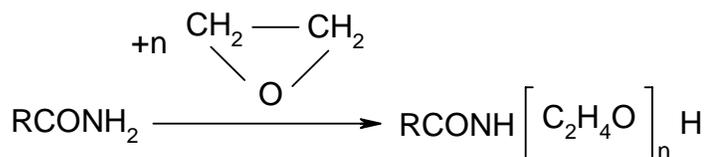


Fig. 3.3 Formación de las amidas etoxiladas

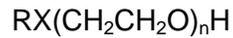
c) Ésteres no iónicos.

Son usualmente derivados de ácidos grasos mediante su esterificación con polioles naturales o propilenglicol. Estos ésteres de ácidos grasos son relativamente estables bajo condiciones neutrales pero pueden hidrolizarse en medios ácidos o alcalinos. Al esterificar un ácido graso con un grupo hidrofílico que contenga un radical hidroxilo se produce una clase de tensoactivos no iónicos importantes por su baja toxicidad denominados ésteres de ácidos grasos del sorbitán (Span ®) obtenidos al reaccionar el sorbitol y un ácido graso. El sorbitán es obtenido del sorbitol mediante la deshidratación y puede ser esterificado con moléculas de ácidos grasos. Los monoésteres son los más importantes, utilizados principalmente en preparaciones farmacéuticas y tópicas así como en los alimentos. Según el grado de esterificación y el tipo de ácido graso utilizado se obtiene toda una serie de tensoactivos lipofílicos, a través de la reacción de estos compuestos con óxido de etileno se aumenta la hidrofiliidad. Al condensar un cierto número de grupos de óxido de etileno sobre los grupos hidroxilos para después esterificar los correspondientes polietoxialcoholes se obtiene ésteres polioxietilenados de ácidos grasos del sorbitán (Tween ®).

Para que se pueda utilizar la molécula del sorbitol en este tipo de tensoactivos es necesario deshidratarla y así obtener el sorbitán, en el mercado existen tensoactivos que utilizan la molécula de sorbitol sin deshidratar, se denominan ésteres etoxilados estos, de igual manera tienen baja toxicidad y pueden utilizarse también en diversos procesos industriales.

Cuando polimerizamos con óxido de etileno para formar poliéteres, el producto obtenido comúnmente se conoce como polietilenglicol (PEG) o polioxietileno (POE), los derivados de PEG son normalmente identificados como etoxilados o compuestos polietoxilados. El uso del óxido de etileno para la manufactura de tensoactivos ha resultado en materiales con inusuales propiedades y estabildades, los monoésteres de ácidos grasos de polietilenglicol son normalmente preparados por la polimerización catalizada de óxido de etileno en presencia de un ácido graso, Una cadena base de polietilenglicol puede reaccionar con 2 o más de 100 moléculas de óxido de etileno.

De entre todos los tensoactivos los PEG son de los más numerosos e importantes y presentan la siguiente fórmula general:



Donde R es un típico grupo hidrofóbico, pero puede ser un polieter hidrofóbico tal como el polioxipropileno y **x** es **O**, **N** o cualquier otro grupo capaz de enlazar la cadena de POE, en la mayoría de los casos es el número de unidades de óxido de etileno en el grupo hidrófilo que puede ser entre 5 o 6 el que varía para impartir suficiente solubilidad en agua. Algunos de los efectos específicos de las variables (**R**, **X**, **n**) son de manera general los siguientes:

- La solubilidad en agua aumenta al aumentar el número de grupos de óxido de etileno.
- La tensión superficial de soluciones acuosas de materiales desciende regularmente sobre el mismo rango de composición.
- La tensión superficial entre soluciones acuosas e hidrocarburos presenta un máximo en una **n** aproximadamente de 5 y disminuye a partir de allí.
- La formación de espuma presenta un máximo en **n=5** y es relativamente constante a partir de este punto.
- Otras características importantes tecnológicamente como la detergencia también se encuentran al variar la cantidad de grupos de óxido de etileno en la molécula.

3.2 Comportamiento de los tensoactivos no iónicos etoxilados en agua.

Los tensoactivos no iónicos etoxilados presentan propiedades únicas en solución con la influencia de la temperatura. A temperatura ambiente los grupos hidrófilos de los tensoactivos forman puentes de hidrógeno con el agua. Al contacto con el agua las colas hidrófobas tratan de escapar del ambiente acuoso jalando las moléculas del tensoactivo a la superficie.

La acumulación de estas moléculas en la superficie del agua lleva a una disminución de la tensión superficial en la solución, si aumentamos la concentración de tensoactivo eventualmente la superficie quedará completamente cubierta por una monocapa de tensoactivo hasta llegar a la llamada concentración micelar crítica, donde las moléculas de tensoactivo comienzan a asociarse en micelas en el seno de la solución. Esas micelas son agregados esféricos con un número entre 50 y 100 moléculas por micela. En estos agregados las cabezas hidrofílicas se orientan hacia el ambiente acuoso protegiendo las colas hidrofóbicas en el interior de la micela.

3.2.1 Punto de crítico de solubilidad inferior (PCSI)

Si aumentamos la temperatura de una mezcla tensoactivo no iónico etoxilado-agua los puentes de hidrógeno entre los grupos hidrófilos de la molécula y el agua se rompen, esto disminuye la solubilidad del tensoactivo en agua, por tal razón a elevadas temperaturas las soluciones acuosas de tensoactivos no-iónicos se separan en dos fases líquidas una que es rica en agua y otra rica en tensoactivo, si aumentamos la temperatura a un punto cercano a la ebullición el agua y el tensoactivo se hacen completamente miscibles nuevamente.

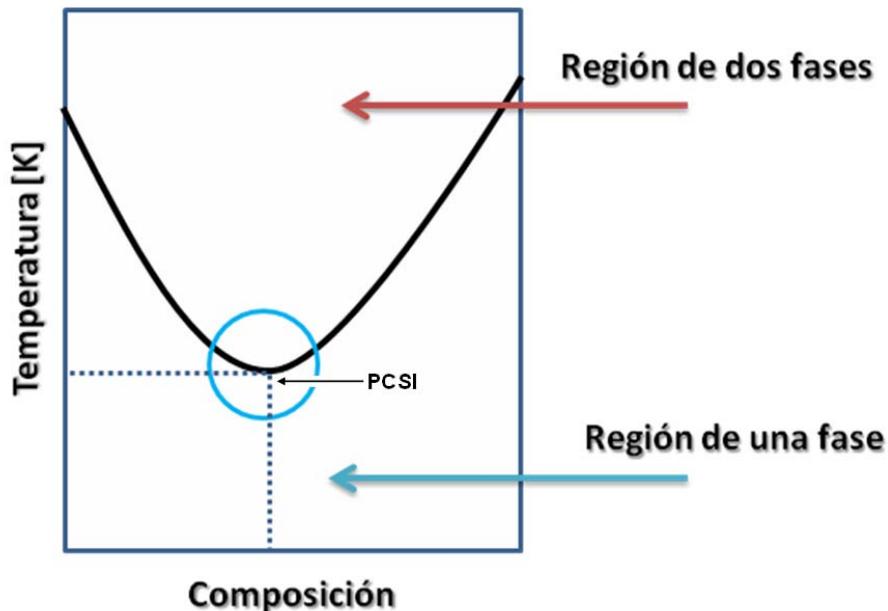


Fig. 3.4 Comportamiento característico de los tensoactivos no iónicos etoxilados en agua.

Por ejemplo; en las soluciones acuosas de los polímeros de óxido de etileno de bajo peso molecular, como los tensoactivos etoxilados, al aumentar la temperatura del medio la solubilidad disminuye por la deshidratación de las cadenas de óxido de etileno, el aumento de la energía cinética de las moléculas del agua provoca el rompimiento de los puentes de hidrógeno formados con las moléculas de óxido de etileno, lo que da como resultado una disminución de la solubilidad del tensoactivo en el agua hasta la formación de dos fases. La temperatura mínima a la cual se observa el cambio de solubilidad a una determinada concentración (véase Fig. 3.4) se denomina punto crítico de solubilidad inferior.

3.3 Comportamiento de los tensoactivos no iónicos etoxilados en mezclas agua – aceite.

Por experiencia se sabe que el agua y el aceite son inmiscibles lo cual se puede solucionar adicionando un tensoactivo a la mezcla para lograr su miscibilidad, si este es un tensoactivo no iónico de tipo etoxilado a temperatura ambiente los grupos hidrofílicos unidos al agua por puentes de hidrógeno jalen a los grupos hidrofóbicos a la fase acuosa lo que produce una emulsión de tipo aceite en agua. Mientras elevamos la temperatura, los puentes de hidrógeno se rompen haciendo que los grupos hidrofóbicos jalen a los hidrofílicos a la fase oleosa cambiando la distribución de las moléculas y produciendo un cambio en el tipo de emulsión ahora tenemos una agua en aceite.

La Fig. 3.5 presenta un diagrama binario de fases típico que muestra el comportamiento de los tensoactivos no iónicos etoxilados en soluciones de agua y aceite. A bajas temperaturas se presentan dos fases completamente separadas lo mismo ocurre a temperaturas altas, pero en un determinado intervalo de temperaturas se tiene una región de tres fases coexistentes, al aumentar la cantidad de tensoactivo se notará que las tres fases coexistentes desaparecerán a una determinada temperatura obteniendo una mezcla completamente homogénea.

CAPÍTULO III TENSOACTIVOS

En ausencia de un tensoactivo, el agua y el aceite se separan en dos fases a cualquier temperatura entre el punto de fusión y el punto de ebullición de la mezcla. Si gradualmente aumentamos la cantidad de tensoactivo se encontrará que a temperatura ambiente la mezcla se separa en dos fases líquidas con el tensoactivo disuelto principalmente en la fase acuosa, mientras aumentamos la temperatura la fase acuosa se separa en dos formando la región de tres fases que se observa (véase Fig. 3.5) una de ellas rica en agua otra rica en tensoactivo y la tercera rica en aceite que permanecerá en la superficie.

Mientras se aumenta gradualmente la temperatura, la fase rica en tensoactivo se combina con la fase rica en agua hasta que se observan nuevamente dos fases solo que en este caso el tensoactivo está principalmente disuelto en la fase oleosa. Si tomamos esa temperatura como base y ahora aumentamos gradualmente la concentración del tensoactivo observaremos que la región de tres fases primero se extiende y después se comprime hasta desaparecer y formar una sola fase uniforme. Esta temperatura se muestra en la gráfica como \bar{T} que se toma como medida de eficiencia de un tensoactivo ya que entre menor sea el % en peso del tensoactivo en el que se encuentre el promedio de T es más eficiente el mismo.

Otra propiedad importante de esta región de tres fases es que la máxima solubilidad entre el agua y el aceite es combinada con un mínimo en la tensión interfacial. La temperatura en la que el tensoactivo cambia de ser hidrofílico a oleofílico es \bar{T} y depende de la naturaleza química tanto del aceite como del tensoactivo.

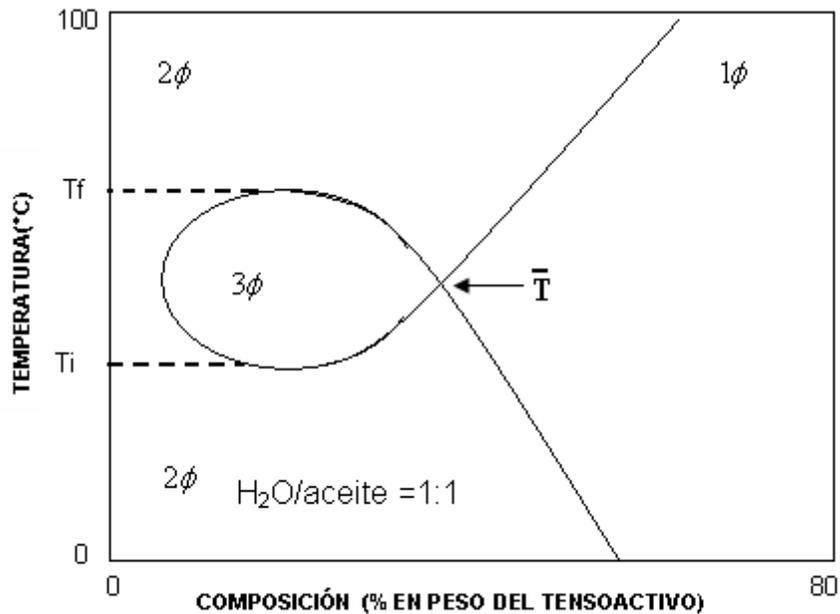


Fig. 3.5 Diagrama binario de fase (agua-tensioactivo-aceite) para cantidades de agua y aceite iguales variando el % en peso del tensioactivo no iónico a la izquierda se tienen regiones de dos fases (2ϕ) con una región de tres fases a temperaturas intermedias (3ϕ) a la izquierda se observa una región de solución homogénea (1ϕ). (ref.15)

Se han logrado definir tres reglas generales que permiten la predicción de la temperatura a la cual se encontrará la región de tres fases y por lo tanto la eficiencia del tensioactivo éstas son:

1. Si es más fuerte el grupo oleofílico en comparación con el grupo hidrofílico la temperatura media de la región de tres fases será menor.
2. La fuerza del grupo oleofílico depende de la cantidad de carbonos en la cadena entre mayor sea le es más difícil jalar la cabeza hidrofílica al aceite y por lo tanto mayor será la temperatura media de la región de tres fases.
3. La adición de un electrolito inorgánico como el NaCl disminuye la temperatura media, ya que hace al grupo hidrofílico más débil presumiblemente por la competencia entre los iones con la cabeza hidrofílica por los enlaces con el agua.

3.4 Temperatura de inversión de fases y método TIF.

Es evidente que la temperatura puede jugar un papel importante en la determinación de la actividad superficial de un tensoactivo sobre todo si es de tipo no-iónico etoxilado, ya que la hidratación es su principal mecanismo de solubilización. La importancia de los efectos de la temperatura en las propiedades de los tensoactivos como la solubilidad o punto de enturbiamiento en solución condujo a la utilización de esta propiedad como una herramienta para predecir la actividad de estos materiales en las emulsiones. El punto de enturbiamiento se entiende como la temperatura, o intervalo de temperatura, en el cual un tensoactivo pierde solubilidad en agua lo que se refleja en la formación y estabilización de la emulsión a la cual se le adicionó.

Este fenómeno, da como resultado una “inversión” en el papel que juega el tensoactivo en términos del tipo de emulsión, a bajas temperaturas el tensoactivo se comporta como un emulsificante aceite en agua mientras que a temperaturas por encima del punto de enturbiamiento se convertirá en un emulsificante agua en aceite. En el contexto de tecnología de las emulsiones el fenómeno del punto de enturbiamiento se conoce como temperatura de inversión de fases del tensoactivo o TIF. Se propone como una aproximación cuantitativa para la evaluación del tensoactivo en sistemas de emulsión. En efecto el TIF no es una característica de un tensoactivo, más bien una característica de todo el sistema de emulsión.

Los cambios en la temperatura afectan no solo la solubilidad y la actividad de superficie sino también el número de HLB de los tensoactivos. Estudios recientes han demostrado que existe una correlación casi lineal del número de HLB y la TIF, en esencia, un alto valor en el HLB ya sea de un solo tensoactivo o en el número total de una mezcla de tensoactivos presentará una TIF alta. Es importante mencionar que este efecto de la temperatura en los tensoactivos no iónicos difiere para otro tipo de tensoactivos, por ejemplo, para los de tipo iónico este efecto es relativamente menor.

CAPITULO IV

EMULSIONES

4.1 Sistemas dispersos

Los sistemas dispersos son resultado del rompimiento de una superficie en partículas pequeñas que quedan esparcidas en el medio que las rodea. Las partículas forman la fase dispersa y el medio en el cual se encuentran se conoce como de dispersión o fase continua. Se dice que estas partículas se encuentran en estado coloidal; que es el estado que cualquier materia puede presentar cuando se encuentra fragmentado y disperso en un medio conservando su identidad.

La fase dispersa en los sistemas coloidales puede estar formada por partículas sólidas, gotas o burbujas, estas presentan una dimensión entre 1 y 1000 nm, el medio dispersante o fase continua puede ser una gas, un líquido o un sólido esto depende del sistema que se desea obtener.

En la química clásica encontramos partículas microscópicas de tamaños atómicos o masas molares de menos de 1000g/mol, mientras que las partículas de tamaño macroscópico entran en la física clásica que pueden entenderse en términos de física mecánica, ubicadas entre estos dos extremos encontramos a los sistemas coloidales con tamaños de partícula muy pequeños pero con grandes áreas superficiales, esto hace que sus propiedades de superficie sean importantes y presenten propiedades físicas únicas. Estas partículas tienen la propiedad de llevar miles de cargas eléctricas lo que hace que una regla para las especies coloidales sea la disociación completa, esta gran fuerza eléctrica puede influenciar también las acciones de las especies vecinas. Debido a que los sistemas coloidales tienen un área superficial grande las propiedades de las interfaces se ven ampliamente influenciadas por distintos factores como la temperatura, presión y composición de los mismos.

Para poder entender los sistemas coloidales es importante separarlos en dos grupos principales: las dispersiones coloidales liofóbicas que son termodinámicamente inestables y las liofílicas que son termodinámicamente estables.

CAPÍTULO IV EMULSIONES

Algunos ejemplos de dispersiones coloidales liofóbicas son las emulsiones y espumas, mientras que las soluciones de proteínas y virus se consideran dispersiones coloidales liofílicas. En este trabajo el término liofílico y liofóbico o esencialmente hidrofílico se utilizará para caracterizar a las superficies más que a las dispersiones coloidales. En la Tabla 4.1 encontramos algunos ejemplos de dispersiones coloidales.

Fase dispersa	Medio de dispersión o fase continua	Nombre
Líquido	Gas	Aerosol líquido
Sólido	Gas	Aerosol sólido
Gas	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Sólido	Líquido	Suspensión
Gas	Sólido	Espumas sólidas
Líquido	Sólido	Gel
Sólido	Sólido	Suspensión sólida

Tabla 4.1. Tipos de dispersiones coloidales

Una de las razones de la importancia de los sistemas coloidales es que aparecen en una gran variedad de disciplinas prácticas, productos y procesos. En la Tabla 4.2 encontramos los distintos campos de aplicación de estos sistemas:

Campo de aplicación	Espumas	Emulsiones	Suspensiones
Alimentos	Champagne, refrescos y cerveza, merengues, crema batida.	Leche, mantequilla, crema, mayonesa, queso, crema de whiskey y salsas.	Jaleas , chocolate para beber, bebidas semicongeladas , helado entre otros
Fabricación y ciencia de los materiales	Detergentes en espuma.	Asfalto y pintura de látex.	Suspensiones de tinta, gel y pintura
Biología y medicina	Espumas anticonceptivas y gastrointestinales.	Solubilización de vitaminas y productos hormonales así como distintos medicamentos para su uso tópico.	Jarabes, soluciones parenterales, así como suspensiones de proteínas y virus.
Hogar y productos de cuidado personal	Shampoo, burbujas para baño, espumas limpiadoras, Mousse para cabello, cremas de afeitar.	Cremas y lociones para el cuerpo y cara además de cremas para peinar.	Lociones exfoliantes y mascarillas limpiadoras.

Tabla 4.2. Algunos campos de aplicación de las dispersiones coloidales

4.2 Definición de emulsión.

Es bien conocido, que el agua y el aceite son líquidos insolubles entre sí, estos pueden adquirir mutua solubilidad al agregar en la mezcla un compuesto anfifílico también conocido como tensoactivo. Si mezclamos cierta cantidad de agua aceite y tensoactivo obtenemos una emulsión. En la literatura encontramos diversas definiciones que explican de forma general que es una emulsión a continuación se exponen algunas de ellas:

Una emulsión es una preparación heterogénea compuesta por dos líquidos inmiscibles, por convención descritos como aceite y agua, uno de los cuales es fragmentado en finas gotas y dispersado uniformemente en el otro. (ref. 6)

La emulsión es un sistema disperso que contiene por lo menos dos fases líquidas no miscibles, éstas son termodinámicamente inestables. (ref.7)

Las emulsiones son un ejemplo de coloides metaestables, compuestas por dos fluidos inmiscibles, uno dispersado en el otro en presencia de un agente de superficie activa o tensoactivo. (ref.8)

En el ámbito farmacéutico además tenemos las definiciones de las farmacopeas por ejemplo, en México la FEUM 8ª Edición las define de la siguiente forma:

Una emulsión es un sistema heterogéneo generalmente constituido de dos líquidos no miscibles entre si en el que la fase dispersa está compuesta de pequeños glóbulos distribuidos en el vehículo en el cual son inmiscibles. La fase dispersa se conoce también como interna y el medio de dispersión se conoce como fase externa o continua. (ref.9)

Teniendo en cuenta las definiciones anteriores consideremos a las emulsiones como dispersiones coloidales compuestas por dos líquidos inmiscibles uno de ellos fragmentado en pequeños glóbulos para formar la fase dispersa o interna, convirtiendo al otro en la fase externa o continua, ya que estos líquidos son inmiscibles es necesario adicionar a la mezcla un tercer componente conocido como tensoactivo, son sistemas termodinámicamente inestables debido al exceso de energía libre asociada a la superficie, la mayoría de las emulsiones convencionales presentan partículas dispersas de diámetro variable entre 0.1 y 100 μ m. En este tipo de dispersiones uno de los líquidos es acuoso mientras el otro presenta largas cadenas hidrocarbonadas generalmente es un aceite.

Una emulsión presenta comportamientos clásicos de coloides termodinámicamente inestables, como resultado de la interacción de las gotas estos sistemas coloidales presentan movimiento browniano, además de transiciones de fase reversibles e irreversibles. En caso de que se presente una transición irreversible la emulsión se separará. Las emulsiones altamente concentradas o diluidas presentan diferentes dinámicas internas y propiedades mecánicas. Cuando la emulsión es diluida las gotas de la fase interna son agitadas por el movimiento browniano y la emulsión se comporta como un fluido viscoso newtoniano. Por el contrario cuando esta concentrada, la dinámica interna se restringe y se comporta como sólido visco-elástico.

4.3 Tipos de emulsión.

De acuerdo a la naturaleza del líquido que forma la fase continua podemos clasificarlas en dos tipos, emulsiones aceite en agua (Ac/Ag) para gotas de aceite dispersadas en agua y Agua en Aceite (Ag/Ac) para gotas de agua dispersadas en aceite. Para mayor facilidad distinguiremos a las emulsiones por su escritura en inglés para las aceite en agua utilizaremos (**O/W**) y para las que son agua en aceite usaremos (**W/O**).

Aceite en Agua (*o/w*)

Agua en Aceite (*w/o*)

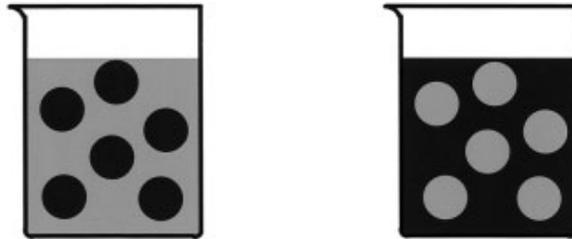


Fig. 4.1. Comparación entre los dos tipos de emulsiones simples.

En la práctica no siempre se presentan situaciones sencillas como las que se muestran en la Fig. 4.1, podemos encontrar emulsiones dobles, esto es, emulsiones de tipo aceite en agua en aceite (*o/w/o*) estas contienen gotas de aceite dispersas en medios acuosos que están a su vez en dispersas en aceite, también existen de tipo agua en aceite en agua (*w/o/w*) en esta se tienen gotas de agua dispersas en un medio oleoso que a su vez están dispersas en medios acuosos (véase Fig. 4.2). Las gotas en las emulsiones dobles pueden ser grandes, de decenas de μm , en algunos casos pueden contener decenas de gotas en la última fase interna.

(*o/w/o*)

(*w/o/w*)

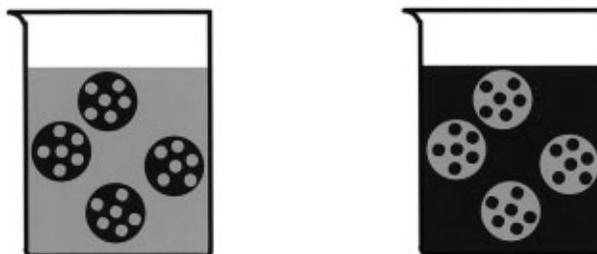


Fig. 4.2. Diferentes tipos de emulsiones dobles o múltiples.

El tipo de emulsión que se forme depende de diversos factores por ejemplo, si los volúmenes de cada una de las fases es muy grande o muy pequeño, generalmente el volumen en menor cantidad es el que forma la fase dispersa; si se tiene volúmenes similares de la fase oleosa y la acuosa otros factores determinan el tipo de emulsión que se obtiene.

Es importante conocer el tipo de emulsión que se ha preparado o con la que se está tratando, dado que esto puede afectar sus propiedades y rendimiento. Existen cuatro métodos que en la práctica ayudan a determinar que tipo de emulsión se ha obtenido, algunos de ellos son sencillos y rápidos de realizar:

- **Prueba de dilución.** En este caso partimos del hecho de que una emulsión aceite en agua (**o/w**) puede diluirse con agua y una agua en aceite(**w/o**) en aceite, esto es, cuando se adiciona el líquido que compone la fase interna, éste no se incorpora a la emulsión y la separación se hace evidente.
- **Prueba de solubilidad de un colorante.** Este método se basa en que un colorante soluble en aceite se disolverá en la fase oleosa de la emulsión, mientras que uno soluble en agua lo hará en la fase acuosa. Por ejemplo, si el examen microscópico demuestra que un colorante soluble en agua ha sido captado por la fase continua estamos en presencia de una emulsión aceite en agua(**o/w**).
- **Prueba de papel filtro.** Esta se basa en la capacidad de la fase continua de mojar el papel filtro en que se coloca una gota, si tenemos una emulsión aceite en agua (**o/w**) presentará una área mojada grande, en caso de que sea una emulsión agua en aceite(**w/o**) se tendrá una área mojada mas pequeña.
- **Prueba de conductividad.** Esta prueba se basa en la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica, por lo tanto si una emulsión es de tipo (**o/w**) la capacidad de medio para conducir la corriente eléctrica será mayor que para una emulsión de tipo (**w/o**).

Desafortunadamente, los métodos disponibles, en ocasiones, pueden dar resultados incorrectos por lo que el tipo de emulsión determinado por un método debe ser confirmado por otro.

4.4 Estabilidad de Emulsiones.

Una emulsión en la cual las gotas dispersadas mantienen sus características iniciales y además permanecen uniformemente distribuidas dentro de la fase continua por un tiempo previamente determinado se considera estable, este uno de los criterios que debe satisfacer una emulsión bien preparada y puede ser quizás el mas importante ya que sin esta estabilidad física se pueden volver a formar rápidamente dos fases separadas. Estos coloides no deben presentar cambios de fase o contaminación microbiana durante el tiempo que permanezcan almacenados, deben mantener buen aspecto y consistencia además de que la estabilidad química de los diferentes componentes debe ser objeto de cierta atención. Inestabilidades químicas tales como rancidez en aceites naturales debida a la oxidación por el oxígeno, despolimerización de los emulsificantes macromoleculares por hidrólisis o la degradación microbiana pueden ser minimizados por la adición de antioxidantes y conservadores.

Otras pueden involucrar interacciones entre el producto a emulsificar y los excipientes de la emulsión o de los excipientes con ellos mismos éstas pueden dar lugar a inestabilidades físicas ya que si estas interacciones involucran al emulsificante pueden cambiar sus propiedades y provocar la separación de fases. Existen tres fenómenos relacionados con la inestabilidad física; los movimientos ascendentes o descendentes de las pequeñas gotas dispersas en relación con la fase continua, denominados formación de crema o sedimentación respectivamente, la agregación y la posible coalescencia de las pequeñas gotas dispersas para formar nuevamente dos fases separadas y la inversión en la cual una emulsión aceite en agua se transforma en agua en aceite. A continuación se presenta una explicación detallada de las características de estos y otros fenómenos relacionados con la inestabilidad física:

Cremado y sedimentación. Es el resultado de una diferencia de densidad entre la fase dispersa y la fase continua. El cremado es el movimiento hacia arriba de las gotitas dispersas respecto a la fase continua, mientras que la sedimentación, es el proceso inverso es el desplazamiento de las partículas hacia abajo. En ambos casos se producen dos capas separadas que tienen diferentes concentraciones de la fase continua.

En cualquier emulsión tienen lugar uno u otro de estos procesos según las densidades de las fases dispersa y continua, aunque en cualquiera de los dos casos no necesariamente dan como resultado la ruptura de la emulsión

Agregación o floculación. En este caso las pequeñas gotas dispersas se agrupan pero no se fusionan, generalmente la agregación precede a la coalescencia, éste fenómeno hasta cierto punto es reversible ya que puede acelerar la formación de crema o la sedimentación porque el agregado se comporta como una gota aislada.

Coalescencia. Esto ocurre cuando dos o más pequeñas gotas se fusionan para formar una sola unidad de mayor tamaño, este fenómeno es provocado por la diferencia de presión que existe entre las gotas de distintos tamaños, una gota pequeña tiene una mayor presión de vapor que disminuye a medida que aumenta el tamaño de la gota como lo explica la ecuación de Yung-Laplace, en consecuencia la gota pequeña es succionada por otra de mayor tamaño, esto origina un descenso en el número de gotas pequeñas y finalmente la separación de la emulsión, por la reducción del área superficial total. En la coalescencia las gotas originales pierden su individualidad y se convierten en parte de nuevas gotas. Este no es el único mecanismo por el cual las gotas de la fase dispersa incrementan su tamaño. En la **contracción de Ostwald** el tamaño de las gotas de la fase dispersa incrementa debido a que unas gotas grandes incrementan su tamaño a expensas de gotas pequeñas. Esto ocurre cuando las gotas pequeñas de la emulsión menores a $1\mu\text{m}$ tienen altas solubilidades, hacen gotas más grandes y por consecuencia son termodinámicamente inestables. Para llegar al estado de equilibrio las moléculas de estas gotas se disuelven y difunden a través de la fase continua y amplían las gotas más grandes.

Inversión de fases. Se dice que una emulsión se invierte cuando pasa de tipo **o/w** a **w/o** o viceversa esta inversión se puede producir por la adición de un electrolito, por cambios en la relación fase-volumen y principalmente por la temperatura.

Una emulsión preparada a cierta temperatura utilizando un tensoactivo de tipo no iónico etoxilado presentará un cambio en la fase continua al aumentar la temperatura observándose primero la separación en dos fases a una cierta temperatura y formando una sola fase nuevamente a otra. La Fig. 4.3 muestra algunos tipos de inestabilidades físicas en las emulsiones:

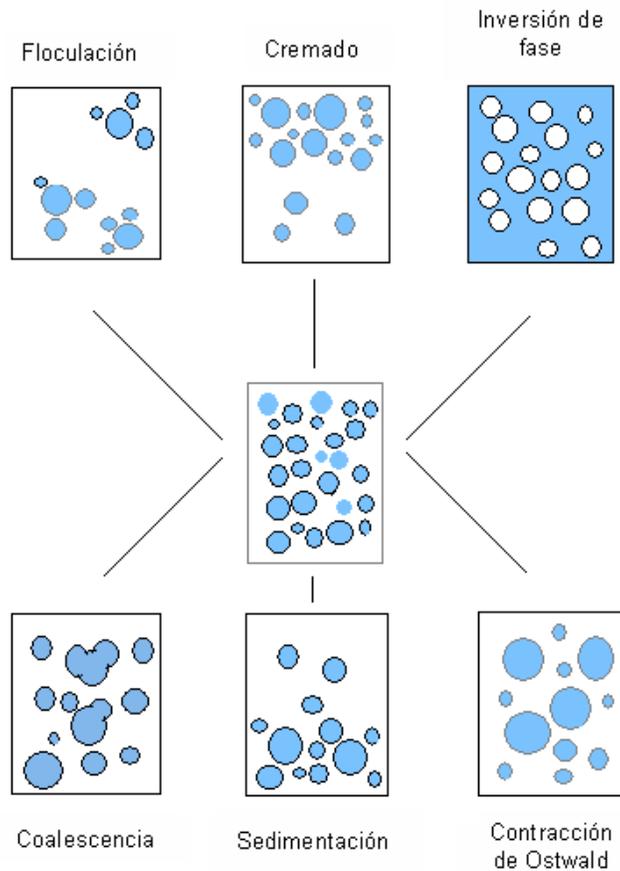


Fig. 4.3. Fenómenos relacionados con la inestabilidad física.

CAPÍTULO V MICROEMULSIONES.

Las emulsiones pueden ser cinéticamente estables por largos periodos de tiempo pero todas al final sufren el mismo destino: la separación de fases para alcanzar el mínimo en la energía libre interfacial. La acción de los tensoactivos, polímeros y otras sustancias estabilizadoras adicionadas pueden cambiar el intervalo de coalescencia a periodos extremadamente largos mediante la disminución de las constantes de velocidad cinéticas, pero la fuerza motriz termodinámica para minimizar el área de contacto interfacial entre las dos fases inmiscibles permanece sin cambio. Por otro lado las microemulsiones aparecen como composiciones termodinámicamente estables con tiempos de vida esencialmente infinitos, por lo tanto, las emulsiones termodinámicamente estables son llamadas microemulsiones, esto no necesariamente es cierto puesto que este término también se aplica de la siguiente manera: a bajas concentraciones de tensoactivo, mezclas de agua, aceite y tensoactivo se separan en tres fases líquidas coexistentes, una rica en agua, otra rica en tensoactivo y la tercera rica en aceite. La fase rica en tensoactivo se conoce como microemulsión en un sentido más estricto y presenta un máximo de solubilidad entre el agua y el aceite combinado con un mínimo de tensión interfacial entre la fase acuosa y la oleosa, en este caso las micelas formadas son receptoras de aceite y se hinchan provocando su gran estabilidad y aspecto físico.

Después de observar el comportamiento de los tensoactivos en soluciones de aceite en agua y realizar pruebas con tensoactivos iónicos buscando mayor estabilidad en las emulsiones, el químico Británico Schulman realizó mezclas de tensoactivos iónicos, agua y aceite obteniendo cristales líquidos, a esto le adicionó alcoholes de cadena corta de ésta manera obtuvo una solución turbia homogénea y estable a la que llamó microemulsión.

Así las microemulsiones se pueden definir como un sistema de agua, aceite y tensoactivo que presenta una fase termodinámicamente estable. El tensoactivo puede ser puro, una mezcla o combinado con un co-tensoactivo que puede ser, alcoholes de cadena corta como el butanol o pentanol.

CAPÍTULO V MICROEMULSIONES

Presentan normalmente un tamaño de partícula de 100nm o menos, muchas de las gotas dispersas que la forman tienen tamaños ligeramente más grandes que los sistemas micelares. Dado que estas partículas son mucho más pequeñas que lo que la longitud de onda de la luz visible puede captar son normalmente transparentes o ligeramente azuladas, se consideran menos viscosos que las emulsiones tradicionales, además tienen la propiedad de formarse espontáneamente.

Se suelen clasificar agrupándose en tres tipos:

- Tipo I. Microemulsiones aceite en agua (**o/w**) en estas el aceite es disuelto en micelas en una fase acuosa continua.
- Tipo II. Microemulsiones agua en aceite (**w/o**) en las que la fase acuosa es disuelta dentro de micelas en una fase oleosa continua.
- Tipo III. En estas la fase acuosa y oleosa están en equilibrio con una tercera fase rica en tensoactivo comúnmente llamada fase media o microemulsión.

La Figura 5.1 representa un diagrama de fase hipotético con representaciones de las estructuras que suelen aparecer en las microemulsiones. Podemos observar que a altas concentraciones de agua las microemulsiones están formadas por pequeñas gotas de aceite dispersadas en agua (microemulsión **o/w**), mientras que a bajas concentraciones de agua ocurre lo contrario y tenemos gotas de agua dispersas en aceite (microemulsión **w/o**). En cada fase las gotas de agua y aceite son separadas por una delgada película de tensoactivo. En sistemas que tienen cantidades similares de agua y aceite se forman en el equilibrio estructuras bicontinuas en las cuales se intercalan dominios de agua y aceite de manera compleja. En este tipo de diagramas encontramos generalmente la región de microemulsión en el centro y el tipo puede cambiar de o/w a w/o rápidamente mientras seguimos una trayectoria horizontal a la base.

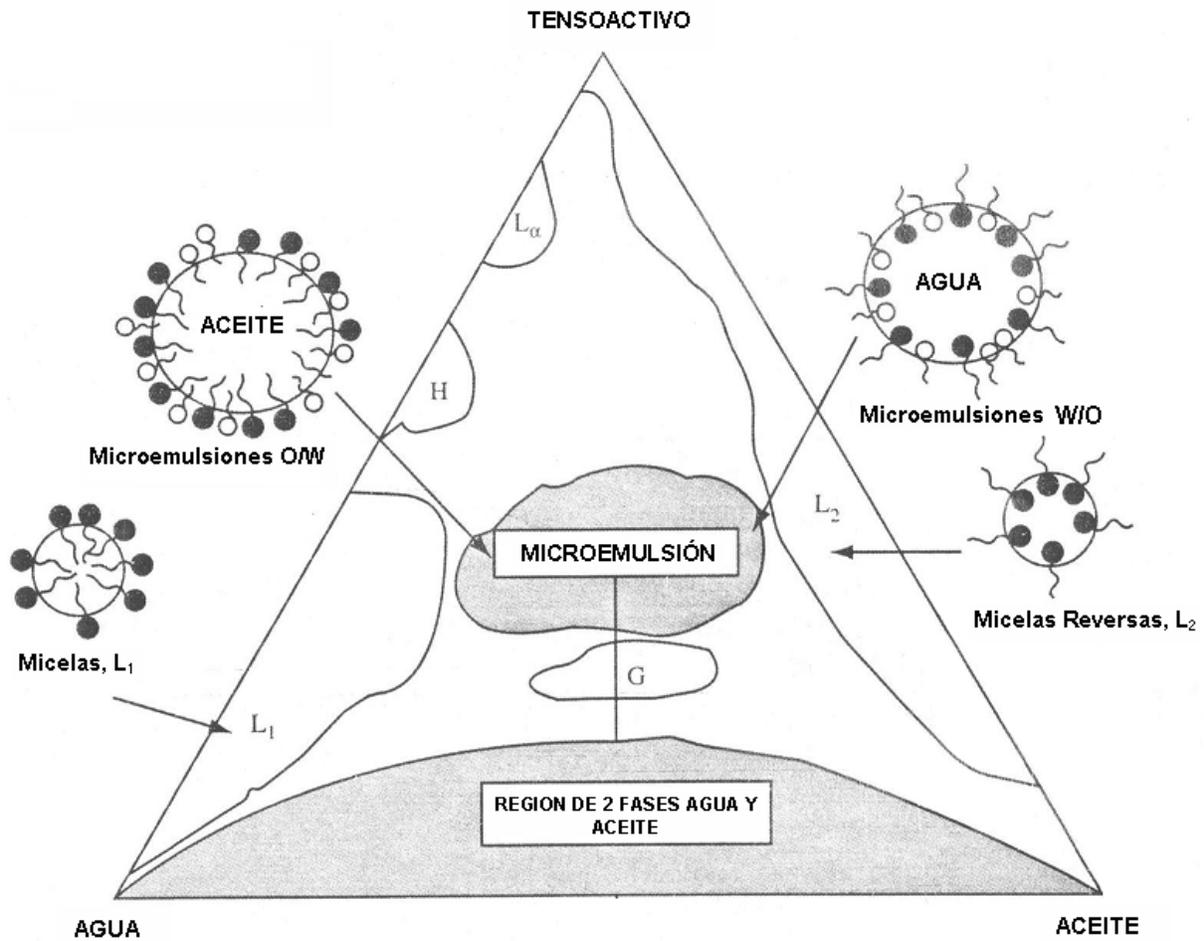


Fig.5.1 Diagrama ternario para aceite, agua y tensoactivo que muestra zonas micelares de microemulsión así como representaciones de las estructuras formadas.

1.1 Formación de las microemulsiones.

Dado que estos sistemas son termodinámicamente estables, se pueden preparar simplemente mezclando agua, aceite, tensoactivo y cotensoactivo para después agitar la mezcla. Una vez que se han elegido los componentes adecuados se pueden utilizar los diagramas pseudo-ternarios para definir la extensión de las regiones de microemulsión.

CAPÍTULO V MICROEMULSIONES

Para que una microemulsión se forme espontáneamente la energía libre involucrada cuando el área interfacial es incrementada debe ser negativa. Un requisito esencial es que la tensión interfacial entre la fase acuosa y la oleosa presente valores muy bajos que den como resultado valores pequeños pero positivos de energía libre, mientras la dispersión de gotas en la fase continua permite un incremento en la entropía del sistema. Una microemulsión se forma porque la energía libre negativa cambia debido a la entropía del sistema superando el producto positivo de la pequeña tensión interfacial y la gran área interfacial. El tipo de microemulsión que se forma depende de las propiedades del tensoactivo, cotensoactivo y el aceite.

CAPÍTULO VI SISTEMAS TERNARIOS

Para los comportamientos de fase de sistemas que contienen tres componentes a presión y temperatura constante, Hendrik William y Bakhuis Roozeboom idearon una técnica diagramas de fases de tres componentes, que muestran en forma simple los comportamientos de fase que de otra forma serían difíciles de visualizar. La composición se determina basándose en el hecho de que desde cualquier punto en un triángulo equilátero, la suma de las distancias perpendiculares a cada lado es igual a la altura del triángulo. La altura se iguala al 100% y se divide en 10 partes iguales, se forma una red de pequeños triángulos equiláteros dibujando líneas paralelas a los tres lados a través de las 10 divisiones iguales.

Los diagramas ternarios se han empleado durante muchos años como herramientas útiles en distintas áreas relacionadas con la química, para seleccionar condiciones óptimas de un producto haciendo que la investigación se haga con mayor precisión y en menos tiempo. Estos diagramas permiten observar en que condiciones y composiciones ocurren cambios en mezclas de tres componentes, por ejemplo, cambios en estado de agregación, comportamiento, estructura, textura, solubilización, entre otras características.

Un diagrama ternario se describe como la representación gráfica del comportamiento o cambio de una propiedad característica de una mezcla de tres componentes, donde se indica la proporción específica de cada componente en un punto dado a presión y temperatura constante.

Esta representación gráfica es un esquema triangular donde cada vértice representa a un componente puro el cual se puede identificar con una letra o bien se puede colocar el nombre del componente. La escala que recorre cada una de las caras del triángulo indica la relación fraccionaria entre los componentes del correspondiente sistema binario, en cualquier punto dentro del área del diagrama se define la proporción de cada componente en el sistema ternario(A-B-C).

CAPÍTULO VI SISTEMAS TERNARIOS

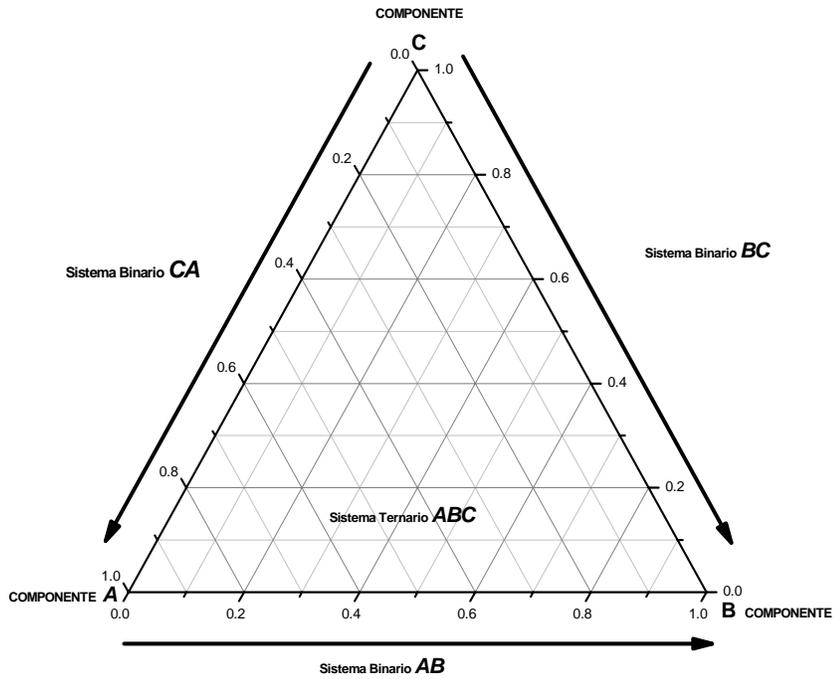


Fig. 6.1 Representación de un diagrama ternario

Si analizamos la Fig. 6.1 encontramos que en cada vértice se tiene el 100% de cada componente en este caso indicado por las letras **A**, **B**, **C**, así la trayectoria **A** → **B** nos indica que el componente **A** disminuye en proporción con el componente **B**, lo mismo ocurre para los otros dos sistemas binarios.

CAPÍTULO VII

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Durante este trabajo se estudió el diagrama de equilibrio de fases del sistema Agua-Aceite mineral- Hexaoleato de Sorbitol Etoxilado 40 (HSE) principalmente en la región rica en agua ya que uno de los objetivos del trabajo es el estudio de emulsiones y microemulsiones aceite en agua en este sistema ternario.

7.1 Obtención de las proporciones de los componentes en cada emulsión.

Si tomamos un punto en el diagrama, por ejemplo el punto en la Fig. 7.1, podemos obtener diferentes porcentajes de cada uno de los componentes del sistema, en este caso estos valores serian los siguientes:

70% Agua

20% HSE

10% Aceite mineral

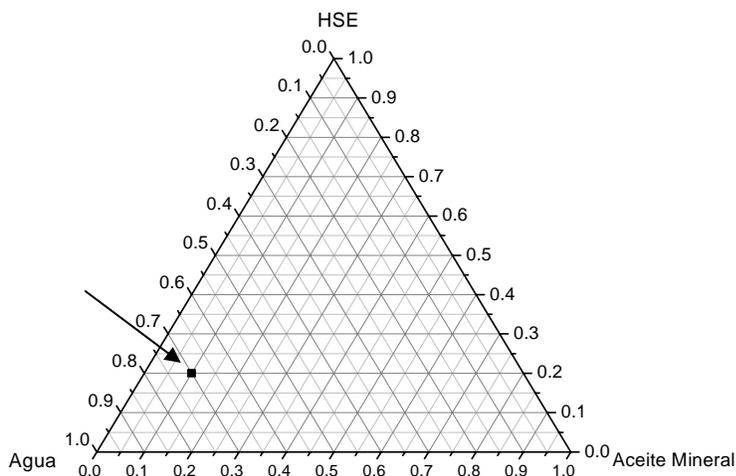


Fig. 7.1 Modelo de un diagrama ternario de equilibrio de fases

Tomando en cuenta esta información y considerando que volumen total de emulsión que se obtiene de 10mL se realiza un cálculo sencillo para determinar la cantidad en mL de cada uno de los componentes de la emulsión. Para el punto que tomamos como ejemplo (Fig.7.1) seria HSE: $10\text{mL} \times 0.2 = 2\text{mL}$; Aceite mineral: $10 \times 0.1 = 1\text{mL}$; el volumen restante es de agua que en este caso seria 7mL así se obtiene el volumen final de 10 mL.

En este sistema ternario, la parte oleosa corresponde al aceite mineral, la acuosa es agua destilada y el tensoactivo o emulsificante es el hexaoleato de sorbitol etoxilado.

CAPÍTULO VII DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se explicó con anterioridad cada punta del triángulo representa el 100% de ese componente o bien el componente puro, es por esta razón que en cada punta se coloca el nombre del componente que se desea representar. Una vez identificados los ejes del diagrama ternario es posible diseñar la trayectoria a seguir.

Se inicia con una mezcla de agua- Hexaoleato de Sorbitol Etoxilado este último se disminuye en proporción con el aceite mineral, es decir, la cantidad de HSE que se quita a la mezcla es la misma que se adiciona de aceite mineral, conservando así la cantidad de agua constante a lo largo de una serie así se identifica en el diagrama la trayectoria a seguir (véase Fig. 7.2)

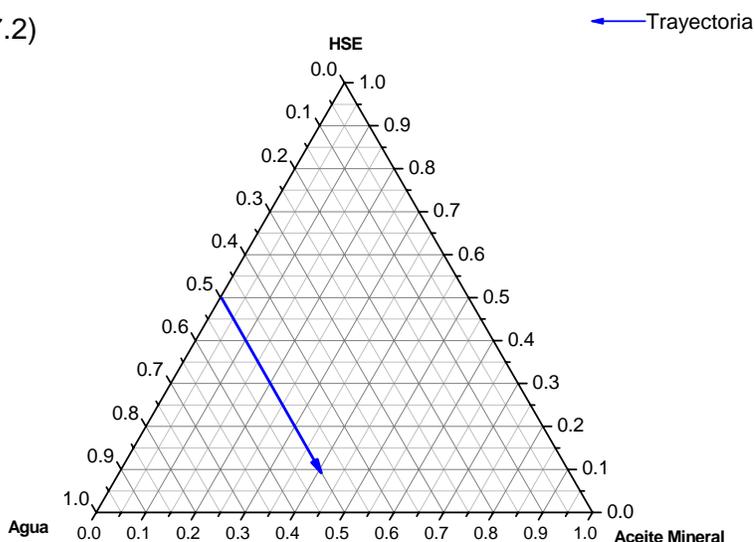


Fig. 7.2. Trayectoria en el sistema ternario

7.2 Procedimiento.

El material utilizado en la preparación de las emulsiones fue: una parrilla con agitador, vasos de precipitados de 50mL, pipetas graduadas de 10mL, 5mL, 1mL y 2mL y un agitador magnético.

Para la realización de los experimentos, el primer componente es agua químicamente pura que es un líquido inodoro e insípido; incoloro y transparente, presenta una densidad de 1g/mL a 4°C.

CAPÍTULO VII DESARROLLO EXPERIMENTAL

El segundo componente es el aceite mineral parafínico utilizado ampliamente como solvente y como vehículo oleoso además como lubricante para tabletas y moldeador de supositorios y cápsulas blandas, es una mezcla de hidrocarburos líquidos refinados esencialmente parafinas obtenidas del petróleo. Es un líquido transparente, viscoso e inodoro, es insoluble en agua glicerina, alcohol, cloroformo y éter de petróleo. Es miscible en aceites volátiles y aceites combinados excepto aceite de ricino. La adición de pequeñas cantidades de tensoactivo promueve su miscibilidad y la solubilización. Cuando se expone es susceptible a diversas reacciones siendo la más común la oxidación (ref. 14).

El HSE o Hexaoleato de Sorbitol Etoxilado se presenta como el tercer componente del diagrama es un tensoactivo de tipo no-iónico etoxilado, líquido viscoso amarillento, comúnmente utilizado para emulsificar grasas o aceites. Es dispersable en agua, insoluble en propilenglicol, soluble en alcohol isopropílico, percloroetileno, aceite de algodón y aceite mineral; característica que le da su uso principal. El HSE presenta un valor de HLB de 10.2, una viscosidad de 200 Cp (25 °C)(lit.), el valor de hidroxilo es de 35-55 mg KOH/g y la densidad de 1.03 g/mL at 25 °C(lit) (ref.18)

Una vez obtenida la cantidad de cada componente en mL tomando en cuenta que el volumen total de la mezcla es 10mL se miden los volúmenes de cada uno de los elementos de la mezcla utilizando una pipeta graduada, dependiendo el volumen que se desea medir es la graduación de la pipeta, el volumen de cada componente se deposita en un vaso de precipitados de 50 mL que se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente. Por las propiedades que presentan los componentes primero adiciona el tensoactivo al aceite, para después agregar poco a poco la cantidad de agua indicada para cada emulsión.

Una serie consiste en varias emulsiones en las que se mantiene constante la cantidad de agua variando las proporciones de tensoactivo y aceite mineral según sea el caso. Se realizaron diez series disminuyendo la cantidad de agua en cinco unidades a la vez. Cada serie tendrá una cantidad distinta de experimentos a realizar. Una vez obtenidas todas las mezclas se observan las diferentes características en cada una de ellas.

CAPÍTULO VII DESARROLLO EXPERIMENTAL

La primera observación se hace al momento de su elaboración, en esta etapa se realiza la prueba de dilución para comprobar que las emulsiones obtenidas sean de tipo aceite en agua, esta prueba consiste en adicionar agua a una parte de la emulsión obtenida y aceite a otra para observar cual de los dos líquidos se dispersa y así saber cual es la fase continua, si esta es agua la emulsión es de tipo aceite en agua (**o/w**) si se dispersa en aceite es de tipo agua en aceite (**w/o**).

Después se observan las mezclas nuevamente transcurrido un mes de almacenamiento en este momento se verifica cuantas fases presenta cada una de las mezclas y las características de cada una de ellas. Se observan principalmente las que se mantienen estables o bien presentan una sola fase, y que a contra luz muestren un color ligeramente azulado en la superficie ya que esta es una característica distintiva en las microemulsiones. Después de 6 meses de almacenamiento se realiza una tercera observación buscando las mismas condiciones además se observan las mezclas de alta viscosidad a través de dos vidrios polarizados para verificar si presentan birrefringencia.

Una vez realizada la exploración del diagrama en la zona rica en agua, se buscaron zonas de microemulsión. En este trabajo se exploró solo una parte del diagrama de tal manera que no se rebasara el 50 % de HSE ya que en la industria generalmente no se utilizan cantidades tan grandes de tensoactivo. La Fig. 7.3 presenta los puntos que corresponden a cada una de las mezclas que fueron analizadas para localizar las zonas de emulsión y microemulsión:

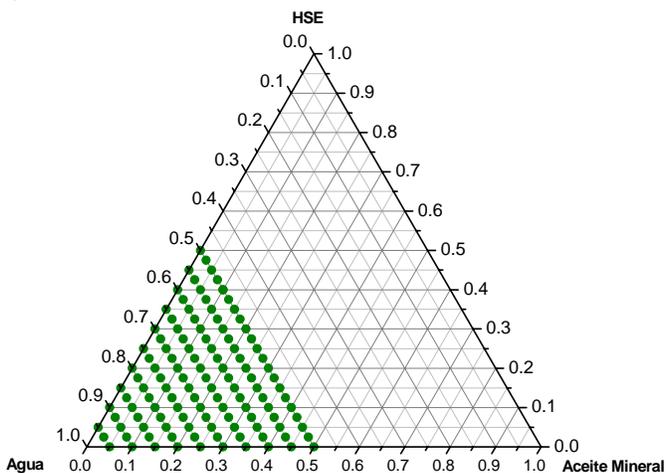


Fig. 7.3 Región del sistema ternario explorada

CAPITULO VIII

RESULTADOS

8.1 Diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario agua–aceite mineral- HSE

Al iniciar el trabajo se hizo una exploración de todas las regiones del sistema ternario Agua-aceite mineral- Hexaoleato de Sorbitol etoxilado 40 con la finalidad de limitar las zonas de una fase, dos fases y tres fases para localizar regiones de emulsiones estables principalmente aceite en agua (o/w). Los resultados de esta exploración en general fueron los siguientes¹:

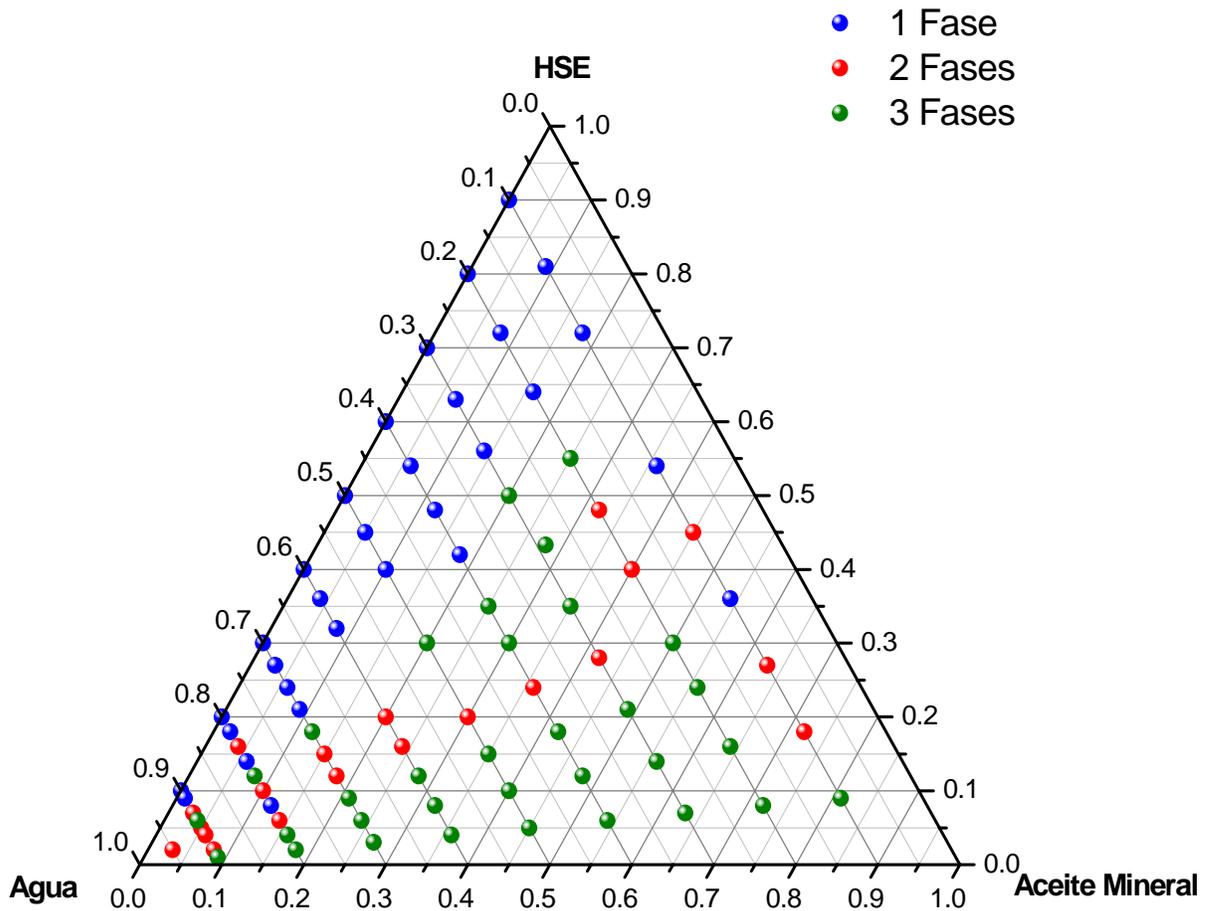


Fig.8.1 Comportamiento del sistema ternario Agua Aceite mineral- HSE

¹ Los datos experimentales mostrados en la Fig. 8.1 fueron obtenidos por el alumno Sergio Rafael Anaya Gutiérrez para su informe de Servicio Social.

CAPÍTULO VIII RESULTADOS

En la Fig. 8.1 se observan los distintos puntos del diagrama analizados indicándose en cuantas fases se separaron las mezclas, el comportamiento de algunos puntos se muestra irregular pero aún con esto se logran diferenciar tres zonas, una donde la mayor parte de las emulsiones forman una sola fase que se presenta con puntos azules, otra donde forman dos fases presentada con puntos rojos y una más donde se forman tres fases identificada con puntos verdes.

La siguiente figura presenta el diagrama ternario con las regiones observadas:

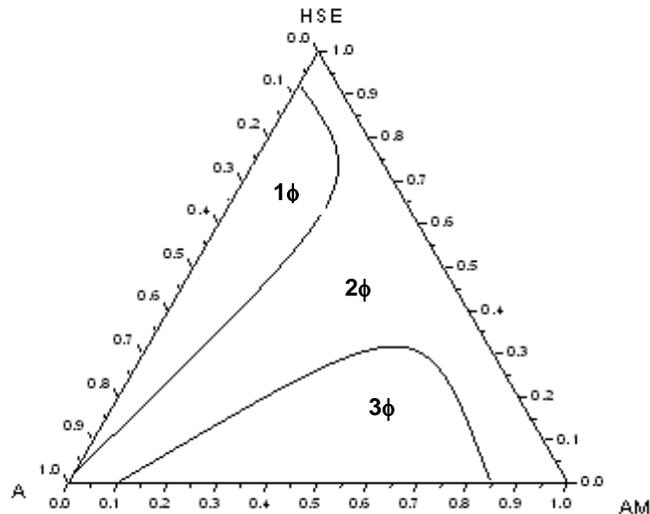


Fig. 8.2 Representación de las regiones de fases observadas

La Fig. 8.2 muestra que la zona donde se forman las soluciones con mayor estabilidad es en el sistema binario Agua-HSE, mientras que en el sistema binario agua-aceite con una mínima cantidad de tensoactivo se localizan las emulsiones menos estables. En esta región encontramos soluciones de tres fases donde se sabe que la fase inferior es acuosa, la fase superior es oleosa y la fase central es rica en tensoactivo que se conoce también como microemulsión.

Este dato llevó a realizar una exploración mas detallada del sistema buscando microemulsiones estables que también sean de tipo aceite en agua (**o/w**) por tal motivo solo se analizó la parte rica en agua, además la cantidad de tensoactivo que se utiliza normalmente en la preparación de emulsiones es menor de 50% de volumen total de la mezcla.

8.2 Diagramas de equilibrio de fases de la región rica en agua.

La Fig. 8.3 se presenta el diagrama parcial de la región rica en agua donde:

$$0.5 \leq X_a \leq 1.0$$

$$0.0 \leq X_{hse} \leq 0.5$$

$$0.0 \leq X_{am} \leq 0.5$$

Siendo X_a = fracción de agua, X_{hse} =fracción de tensoactivo y X_{am} = fracción de aceite mineral.

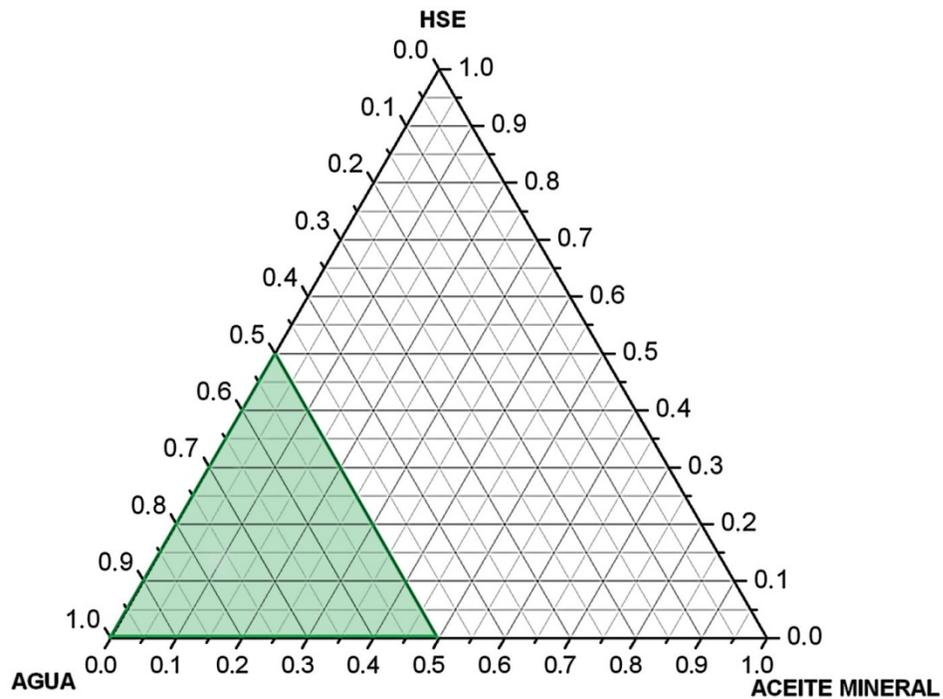


Fig. 8.3 Región explorada del sistema ternario

Después de la preparación de las mezclas se realizó una primera observación, durante ésta se verificaron las características de las mezclas sin almacenamiento, ya que todas eran de una sola fase se agruparon en un diagrama ternario considerando particularidades que presentaban en la siguiente forma:

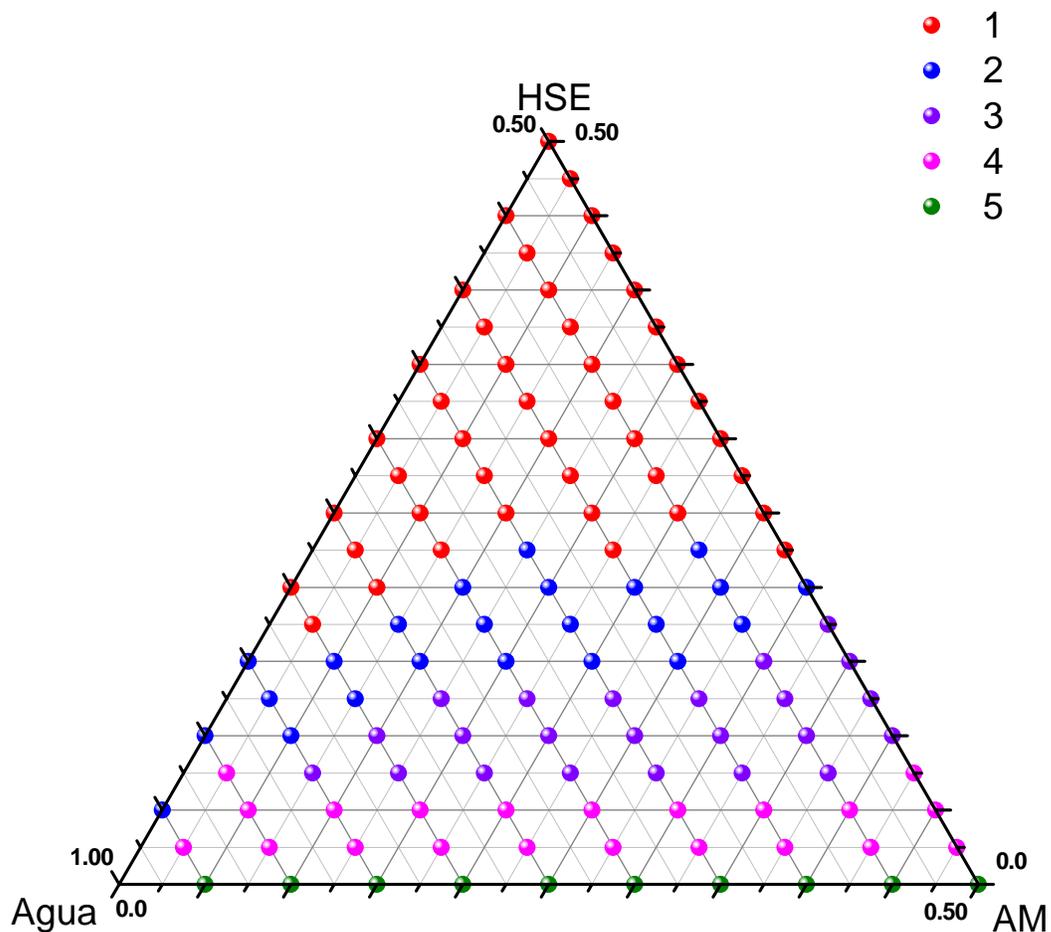


Fig. 8.4 Comportamiento de las soluciones en la parte rica en agua del sistema ternario

Las soluciones marcadas con el número 1 y en color rojo presentan alta viscosidad, son transparentes o ligeramente turbias, tienen apariencia y consistencia de gel como se muestra en la figura 8.4.1.

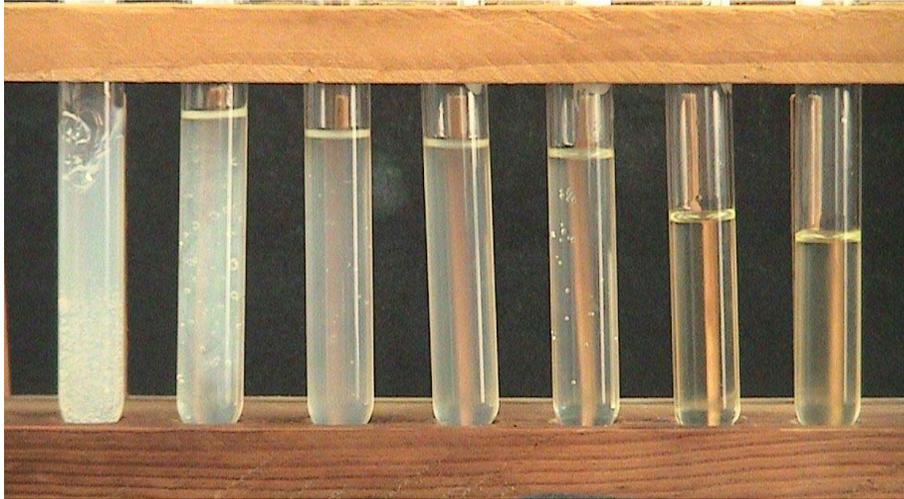


Fig. 8.4.1. Soluciones de alta viscosidad.

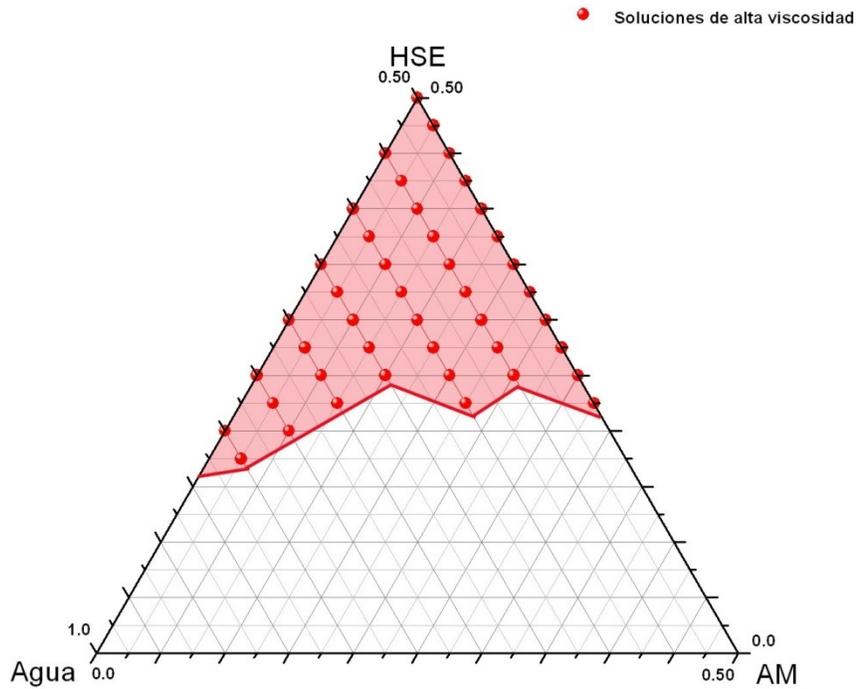


Fig. 8.4.1.1 Región del diagrama ternario donde se localizaron las soluciones mostradas en la imagen 8.4.1.

Las soluciones marcadas con el número **2** y en color azul presentan alta viscosidad, fluyen con dificultad son blanquecinas y aún traslúcidas. Las soluciones que tienen una mayor concentración de tensoactivo presentan una consistencia viscosa que disminuye mientras baja la concentración de tensoactivo, estas soluciones se muestran en la Fig. 8.4.2



Fig. 8.4.2 Soluciones de viscosidad alta que fluyen con dificultad, ligeramente opalescentes y traslúcidas.

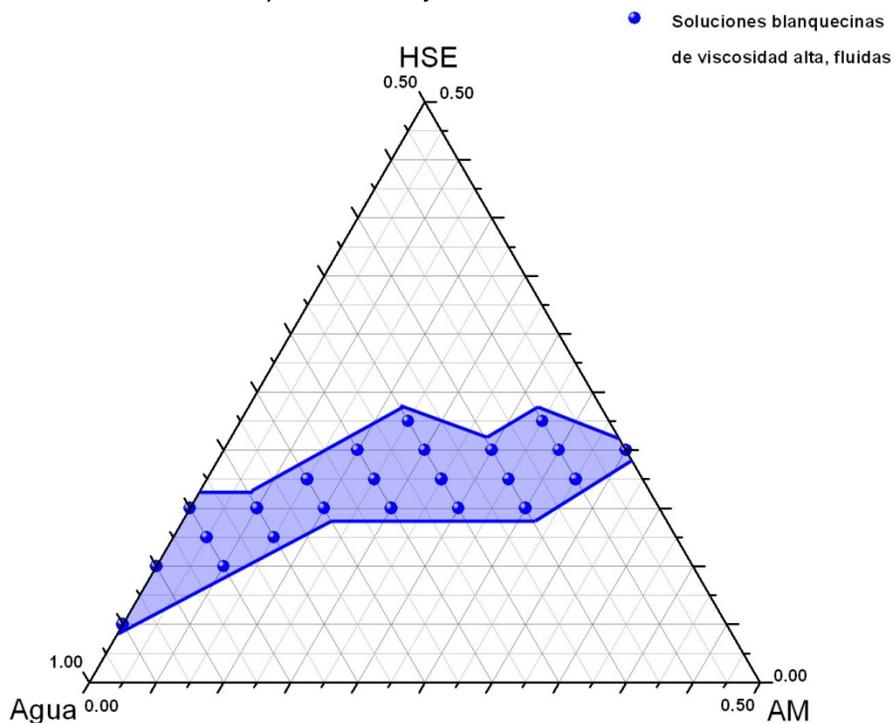


Fig. 8.4.2.1 Región del diagrama ternario donde se localizaron las soluciones mostradas en la imagen 8.4.2.

Las soluciones marcadas con el número **3** y en color lila muestran características de microemulsiones, presentan viscosidad un poco elevada, una coloración ligeramente azul a contraluz (véase Fig. 8.4.3.1) y también ligeramente rojiza. Las soluciones con mayor cantidad de tensoactivo son traslúcidas y se hacen blancas al aumentar la cantidad de aceite mineral esto se observa con claridad en la figura 8.4.3.

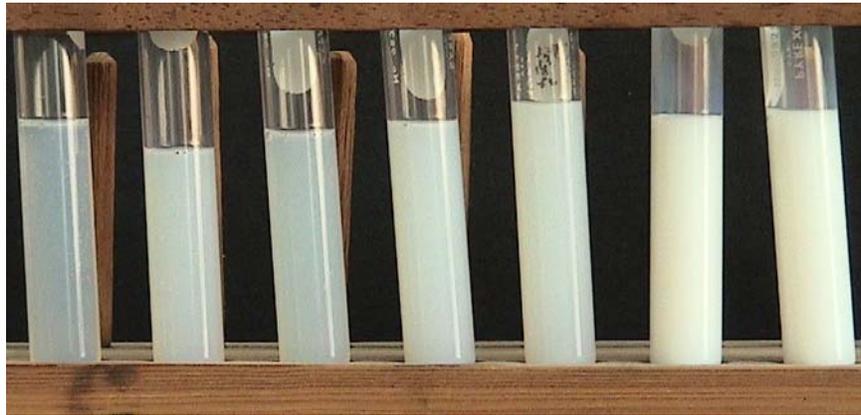


Fig.8.4.3 Soluciones de viscosidad ligeramente alta, que presentan coloración azul a contraluz, característica de microemulsiones.



Fig. 8.4.3.1. Microemulsiones donde se observa la coloración azul característica.

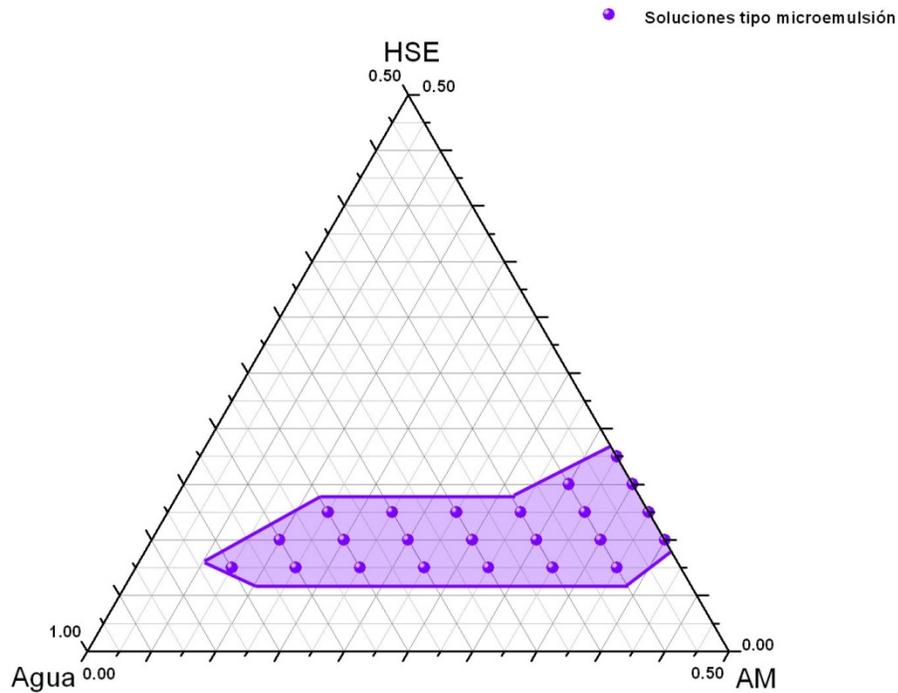


Fig.8.4.3.2. Región del diagrama donde se observaron las soluciones mostradas en la imagen 8.4.3.

Las soluciones marcadas con el número **4** y en color rosa son emulsiones declaradas, de color blanco, no son traslúcidas, la viscosidad desciende notablemente, son ligeras, fluyen con facilidad y no son grasosas, estas emulsiones se localizan en la región del diagrama donde se tiene un poca cantidad de tensoactivo (véase Fig.8.4.4.1). Al aplicar sobre la piel no dejan residuos grasos pero si una buena humectación.



Fig. 8.4.4 Emulsiones declaradas.

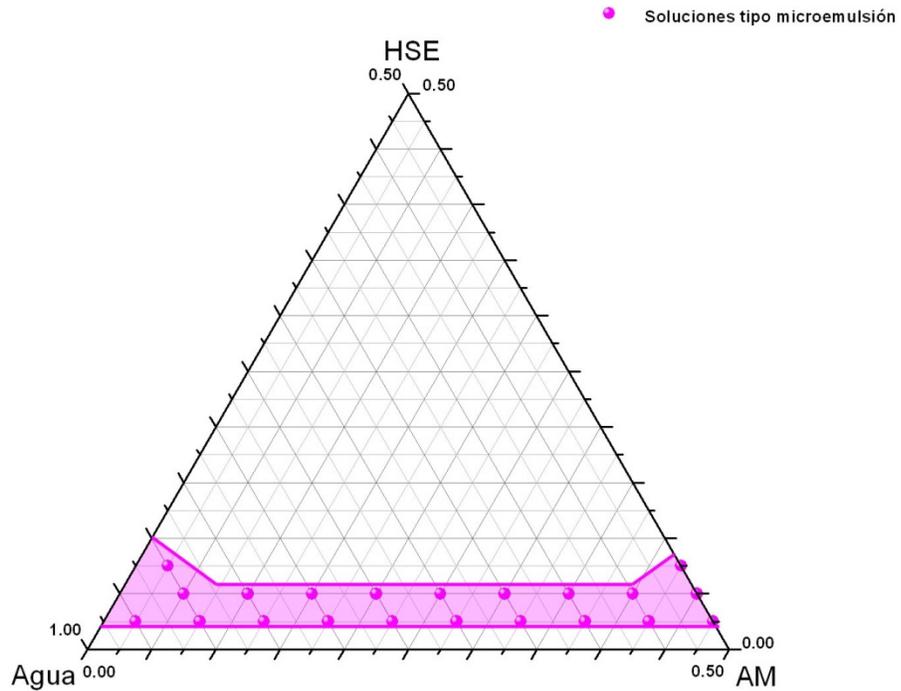


Fig. 8.4.4.1 Región del diagrama donde se observaron las soluciones que se muestran en la imagen 8.4.4.

En las soluciones marcadas con el número **5** y en color verde la fase acuosa y oleosa se separan rápidamente. Si nos colocamos en el sistema binario aceite-agua sin agregar ninguna cantidad de tensoactivo se evidencia la inmiscibilidad del aceite y el agua.

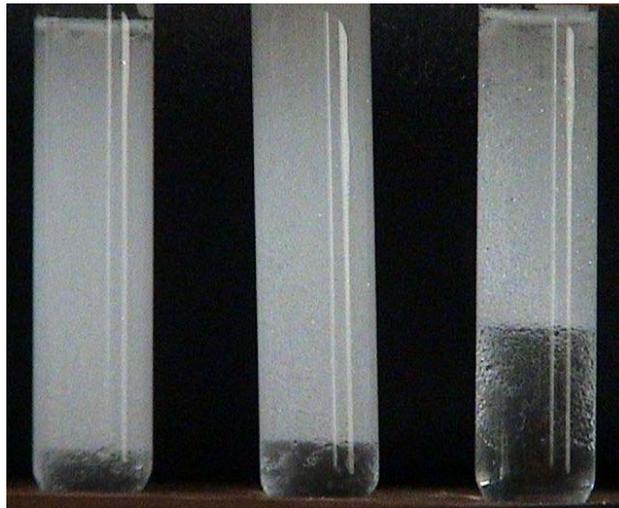


Fig. 8.4.5 Soluciones que se separan en fase acuosa y oleosa.

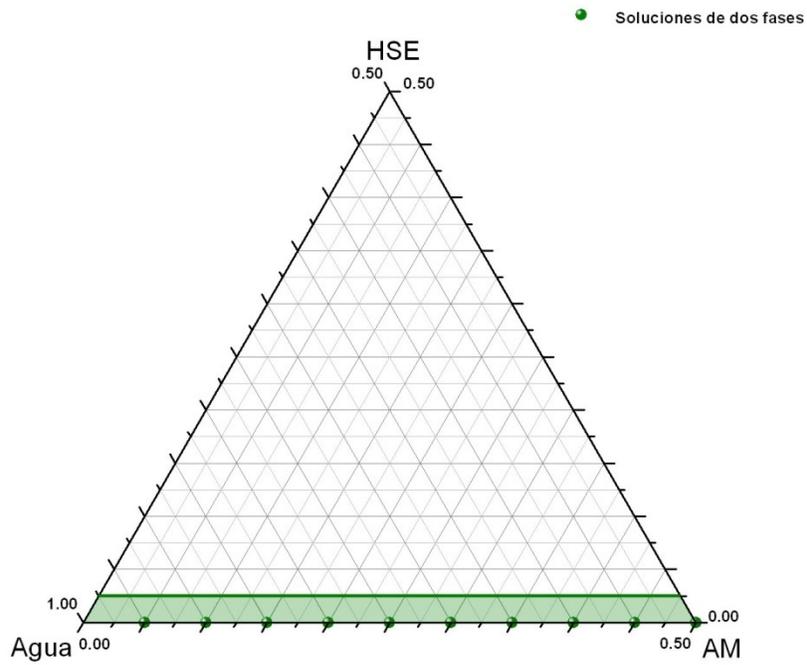


Fig.8.4.5.1 Región donde se separaron las mezclas en dos fases

Las regiones diferenciadas se muestran detalladamente en la figura 8.5.

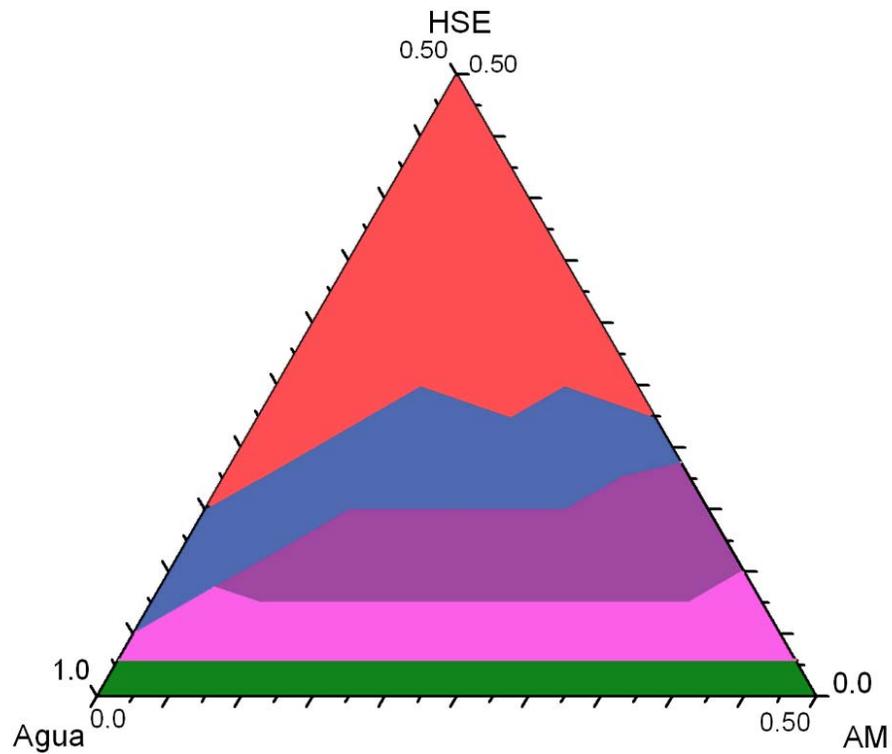


Fig. 8.5. Regiones observadas del sistema ternario

CAPÍTULO VIII RESULTADOS

La Figura 8.5 representa solo la región rica en agua del sistema ternario en ella podemos observar algunas características conocidas por los tensoactivos, por ejemplo; a medida que disminuimos la cantidad de tensoactivo la viscosidad de las soluciones disminuye encontrando así la zona de soluciones de alta viscosidad en el vértice del triángulo correspondiente al HSE zona marcada en color rojo. Después se encuentran soluciones con alta viscosidad pero fluidas marcadas en azul, la zona con soluciones con características de microemulsión se encuentran en el centro del triángulo en lila, mientras en color rosa se localizan las soluciones de viscosidad normal o ligeramente baja que forman emulsiones declaradas y finalmente en el sistema binario agua-aceite se obtienen soluciones de dos fases debido a que como se sabe el agua y el aceite no se mezclan.

Otra característica conocida de los tensoactivos es la capacidad de disminuir la tensión superficial o interfacial lo que se comprobó debido a que el agua y el aceite se mezclaron con una mínima cantidad de tensoactivo, éste logra abatir la tensión interfacial entre el agua y el aceite formando emulsiones con características físicas favorables que son de fácil aplicación y fluidas.

Las microemulsiones se encontraron justo en el centro del diagrama con una mayor cantidad de tensoactivo, dependiendo de las propiedades de los componentes de la mezcla éstas aparecen en un amplio intervalo de concentraciones, pero teniendo un sistema determinado de agua- aceite y tensoactivo solo se forman en un rango específico de concentraciones que en este caso es casi al centro del diagrama, lo que se esperaba ya que en la literatura se reporta que para lograr una microemulsión se deben tener concentraciones de tensoactivo entre 20 y 80 % del volumen total de la mezcla.

Estos resultados solo consideran las características físicas, para que una solución se considerara microemulsión se debía observar en ella una coloración azul a contra luz (véase Fig. 8.4.3.1) característica por sus propiedades ópticas además de una viscosidad ligeramente alta pero baja en comparación con las emulsiones conocidas.

En la zona en color rosa se encontraron emulsiones declaradas que tienen mayor cantidad de agua que de aceite y una cantidad mínima de tensoactivo, se pueden considerar emulsiones aceite en agua (o/w) por la región del diagrama donde nos localizamos, aún así el tipo de emulsión se comprobó al realizar la prueba de dilución, donde al agregar agua a las emulsiones obtenidas ésta se dispersaba en la mezcla mientras al agregar aceite este permanecía en la parte superior de la misma, aún cuando el tensoactivo que se utilizó se presenta como lipófilo, presenta un HLB de 10.2 que nos indica que esta en el límite entre lipofilidad e hidrofobicidad y por lo tanto no es completamente insoluble en agua. Es común encontrar regiones de emulsiones estables en un sistema ternario simple pero las microemulsiones se obtuvieron sin la necesidad establecer un sistema más elaborado como por ejemplo adicionando un cotensoactivo. Una vez que se realizó la primera observación se almacenaron las soluciones obtenidas para verificar su estabilidad, al término del primer mes de almacenamiento se obtuvieron los siguientes resultados:

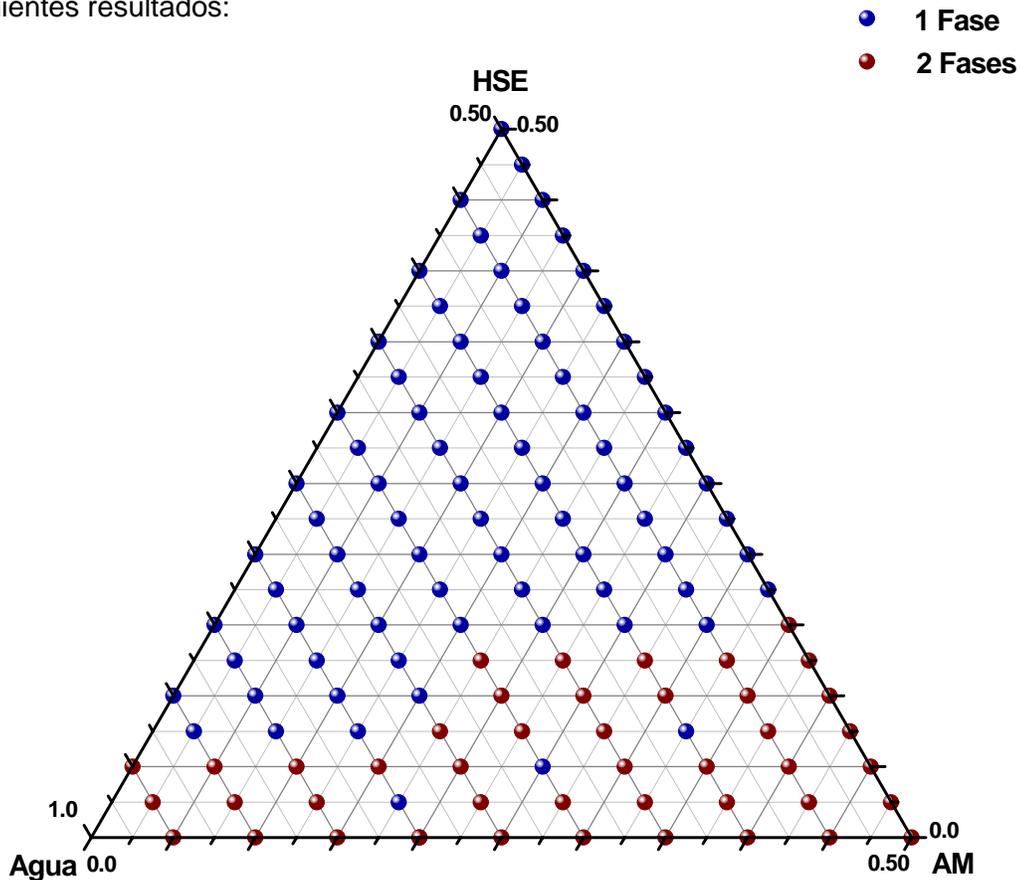


Fig.8.6. Estabilidad de las soluciones. Primer mes de almacenamiento

Las soluciones que se muestran en el diagrama ternario en color azul (ver Fig.8.6) se mantuvieron estables durante el primer mes de observación, todas ellas pertenecen a la región de mas alta viscosidad por lo que podemos considerar que esta característica es de gran importancia para mantener una emulsión estable, también tres de las emulsiones declaradas permanecieron en una fase durante el primer mes de almacenamiento, éstas tres proporciones pueden ser de aplicación industrial. El aspecto físico de las mezclas que se mantuvieron estables se observa en la Figura 8.6.1.



Fig. 8.6.1 Soluciones que se mantuvieron en 1 fase.

● 1 Fase

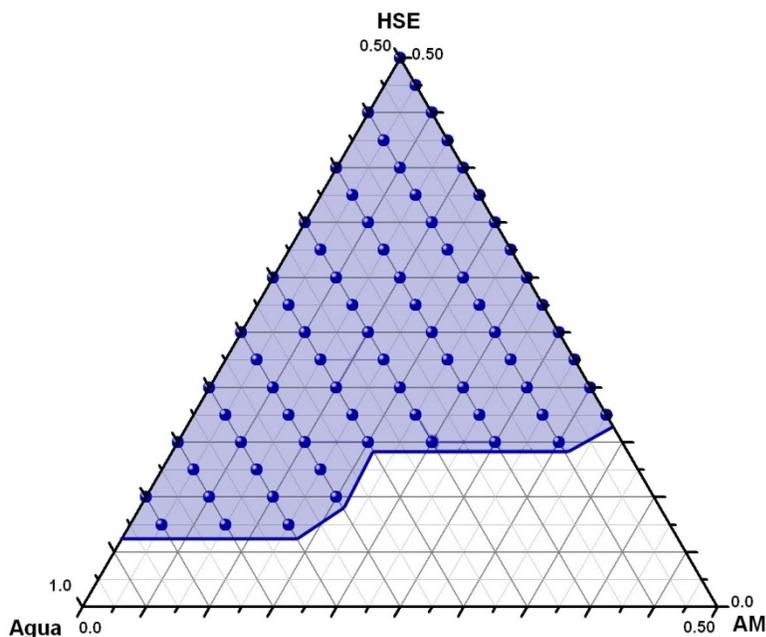


Fig.8.6.1.1 Región del sistema ternario donde se encuentran las soluciones estables mostradas en la imagen 8.6.1.

CAPÍTULO VIII RESULTADOS

Las soluciones que se muestran en color vino (Fig. 8.6) no presentaron estabilidad al primer mes de almacenamiento y se separaron en dos fases. Unas de estas mezclas presentan dos fases perfectamente diferenciadas, mientras que en otras una de las fases se hace mas clara, por tal motivo, en estas últimas consideramos que se tiene una fase rica en aceite y otra rica en tensoactivo que se puede considerar microemulsión. Estas soluciones se muestran en la Figura 8.6.2.

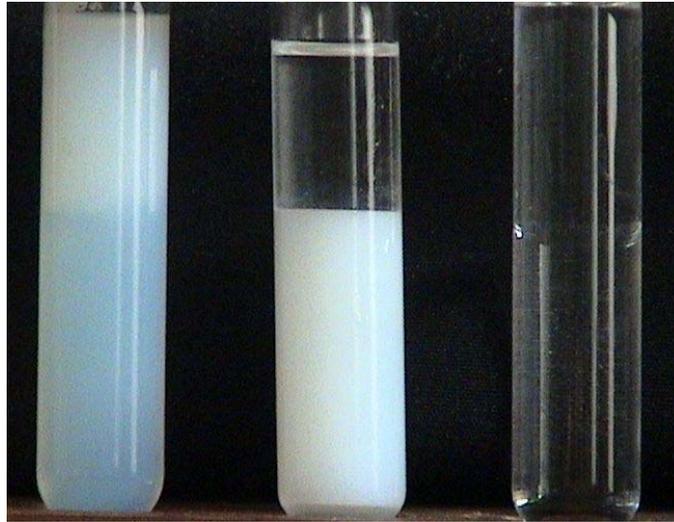


Fig.8.6.2. Soluciones que se separaron en 2 fases

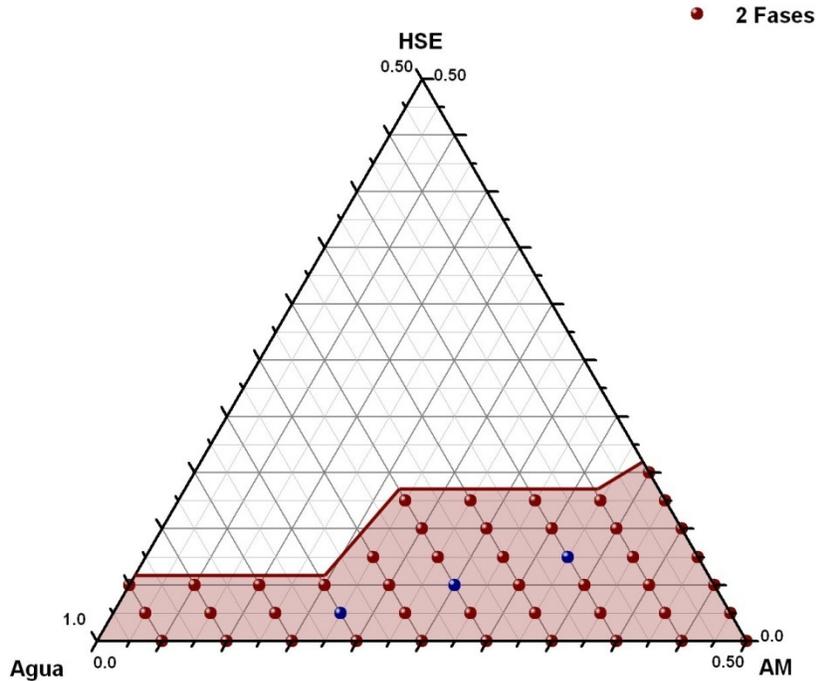


Fig.8.6.2.1. Región del sistema ternario donde se presentó inestabilidad.

Las regiones se logran observar con mayor claridad en el siguiente diagrama:

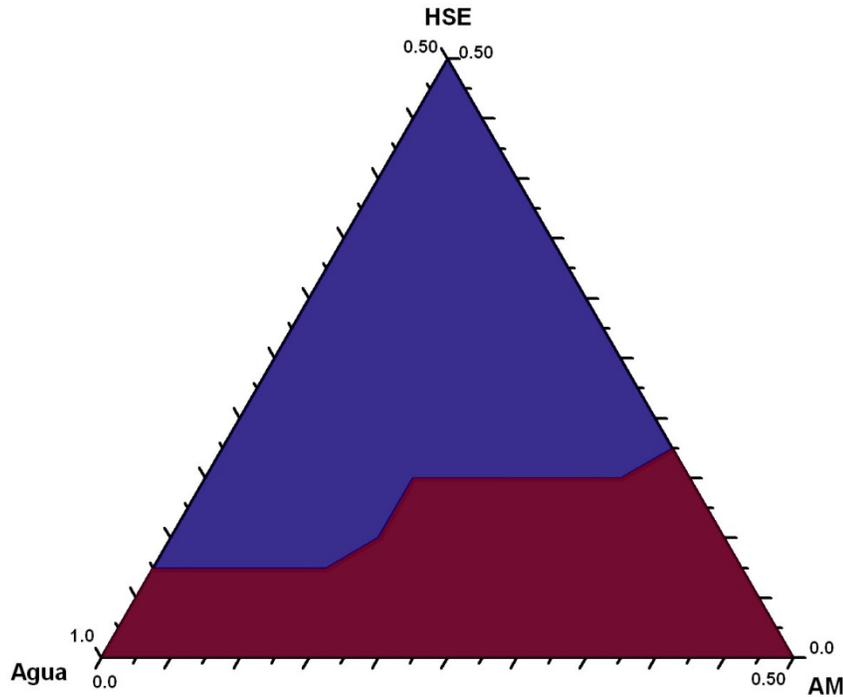


Fig.8.7. Diagrama ternario que muestra la estabilidad de las mezclas después de un mes de almacenamiento.

En la Figura 8.7 vemos que las emulsiones que lograron mantener mayor estabilidad tienen alta concentración de tensoactivo, todas las mezclas de alta viscosidad se mantuvieron estables y una parte de las mezclas consideradas microemulsiones también permanecieron en una fase justamente las que presentaban una mayor cantidad de tensoactivo, éstas cumplen con otra característica clave que es la estabilidad ya que para que una mezcla se considere microemulsión debe ser estable. Las mezclas que se separaron en dos fases fueron las que se localizaban en la región de emulsiones declaradas debido a que como presentaban una cantidad de tensoactivo baja éste no logra mantener unidas la fase oleosa y la fase acuosa. En esta región encontramos unas excepciones que se mantuvieron estables.

Este comportamiento era de esperarse ya que una mínima cantidad de tensoactivo no es suficiente para mantener una emulsión estable. Como se mencionó anteriormente algunas de las mezclas que se separaron en dos fases presentan una fase turbia ligeramente azul a contra luz que es rica en tensoactivo y también llamada microemulsión.

Una vez que se observaron las mezclas al término del primer mes de almacenamiento se conservaron en este estado y después de seis meses se observaron nuevamente encontrando que algunas mezclas se separaron en dos y tres fases mientras otras permanecieron estables. Las mezclas que se separaron en tres fases pertenecen a la región de microemulsiones y a la de emulsiones declaradas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8.8:

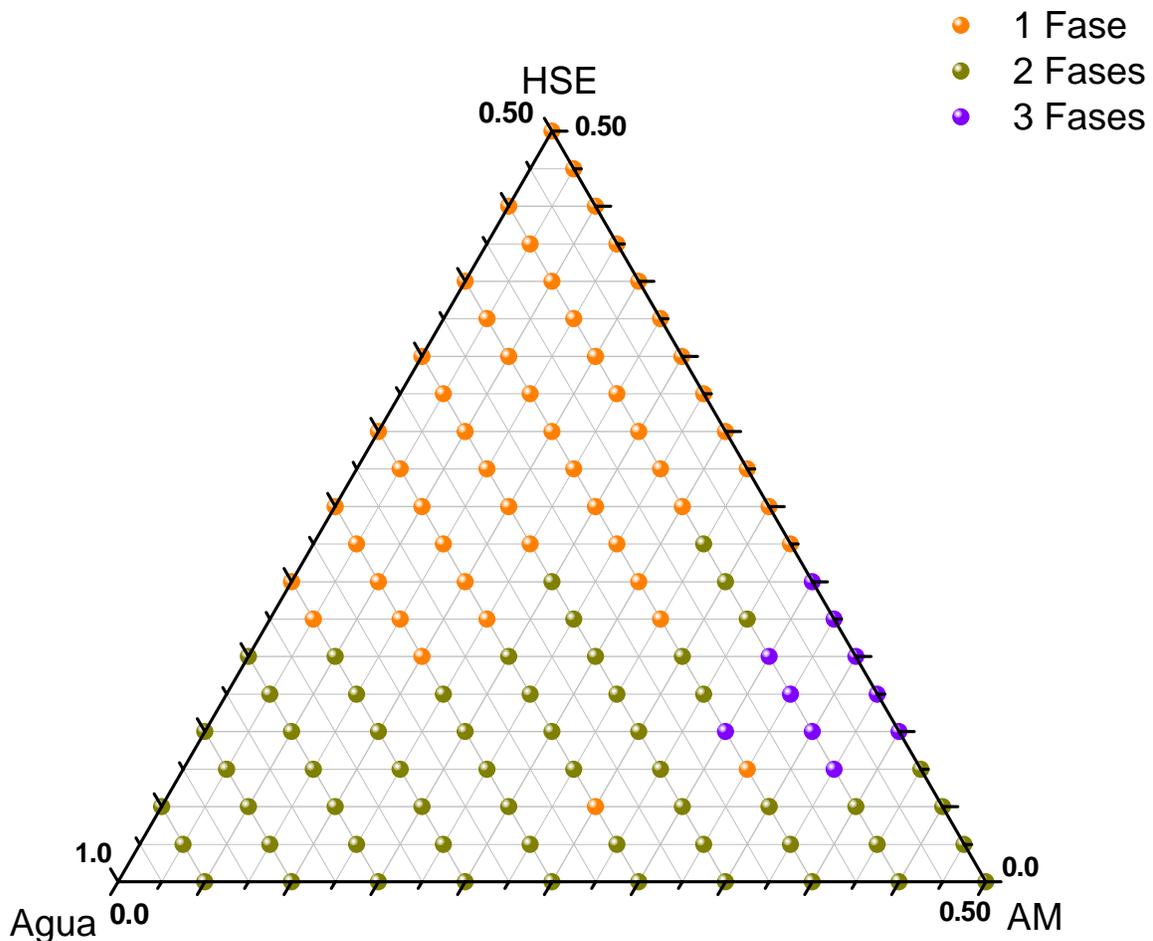
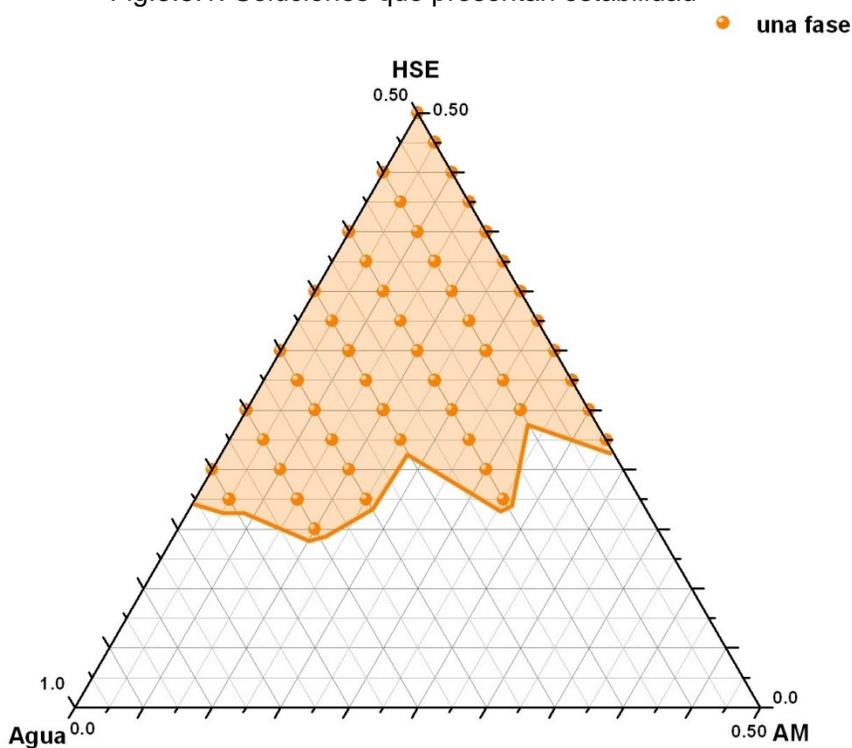


Fig.8.8 Comportamiento de las mezclas después de seis meses de almacenamiento.

Las soluciones marcadas en color naranja en la Fig. 8.8 permanecieron en una fase después de seis meses de almacenamiento, es importante notar que todas las mezclas de alta viscosidad permanecieron en una fase indicando que una viscosidad alta garantiza una buena estabilidad. Algunas de las mezclas que se consideraron emulsiones declaradas presentaron estabilidad esto se muestra en la Figura 8.8.1.



Fig.8.8.1. Soluciones que presentan estabilidad



8.8.1.1. Región del sistema ternario donde se localizaron las mezclas mostradas en la Fig. 8.8.1

CAPÍTULO VIII RESULTADOS

Las mezclas macadas en color verde en la Fig. 8.8 presentaron inestabilidad ya que se separaron en dos fases, algunas presentaban dos fases de volúmenes casi proporcionales, en otras la fase acuosa presentó mayor volumen, este comportamiento no presentaba ningún patrón particular, en algunos casos la fase acuosa era translúcida mientras en otros era opaca esto dependía de la cantidad de aceite que contenía la mezcla, esto es, las mezclas con mayor cantidad de aceite y menos tensoactivo tenían una fase acuosa blanca mientras que las que tenían mayor cantidad de tensoactivo y menos de aceite presentaban una fase acuosa translúcida (véase Fig. 8.8.2).



Fig.8.8.2 Mezclas que se separaron en dos y tres fases.

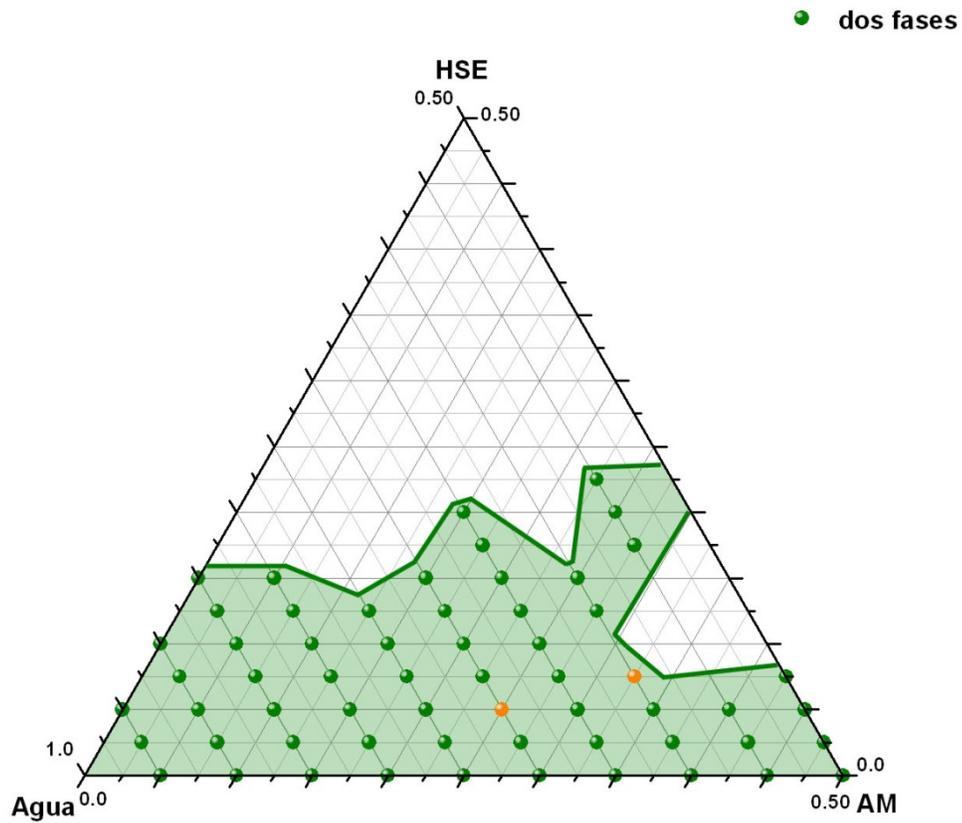
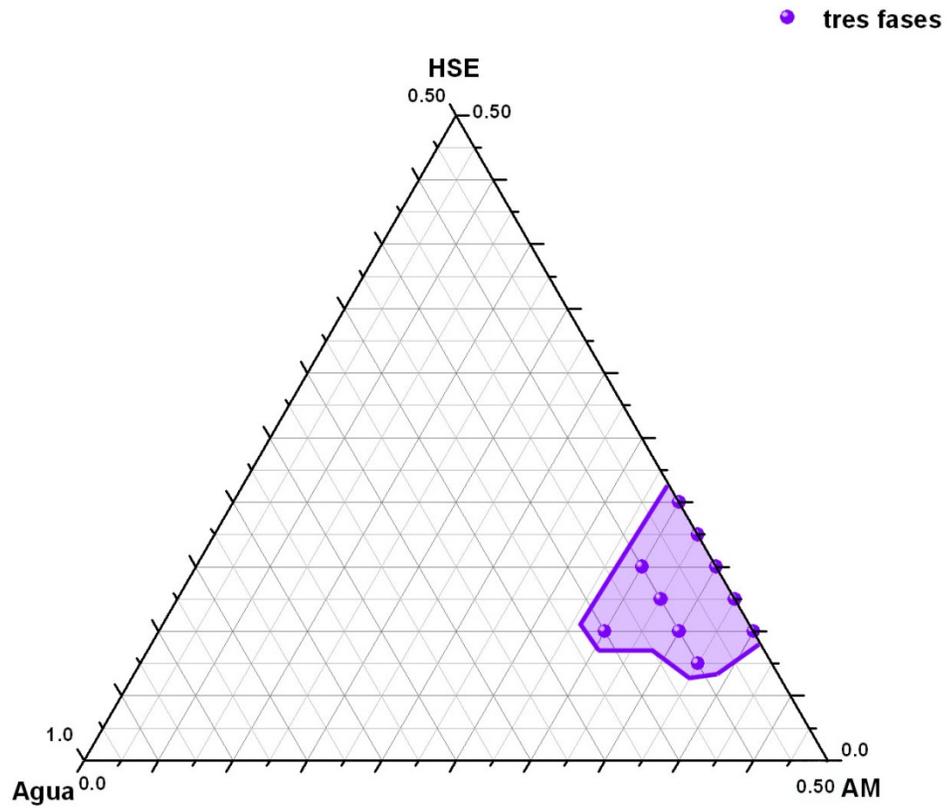


Fig. 8.8.2.1 Región del donde se encuentran mezclas que se separaron en dos fases

Las mezclas en color morado en la Fig. 8.8 también presentan inestabilidad, sin embargo en ésta ocasión éstas se separaron en tres fases, como en el caso anterior las tres fases no tenían volúmenes equivalentes teniéndose siempre una mayor cantidad de fase acuosa en este caso se presentan microemulsiones de tipo III donde se tiene una fase rica en aceite otra rica en agua y una tercera rica en tensoactivo o microemulsión también esta fase central presenta el color azul característico como se muestra en la Figura 8.8.3.



Fig. 8.8.3. Soluciones que se separaron en tres fases.



8.8.3.1. Región donde se localizaron tres fases coexistentes (véase Fig. 8.8.3)

En la Figura 8.9 se muestra el comportamiento del sistema ternario detalladamente, diferenciándose tres regiones:

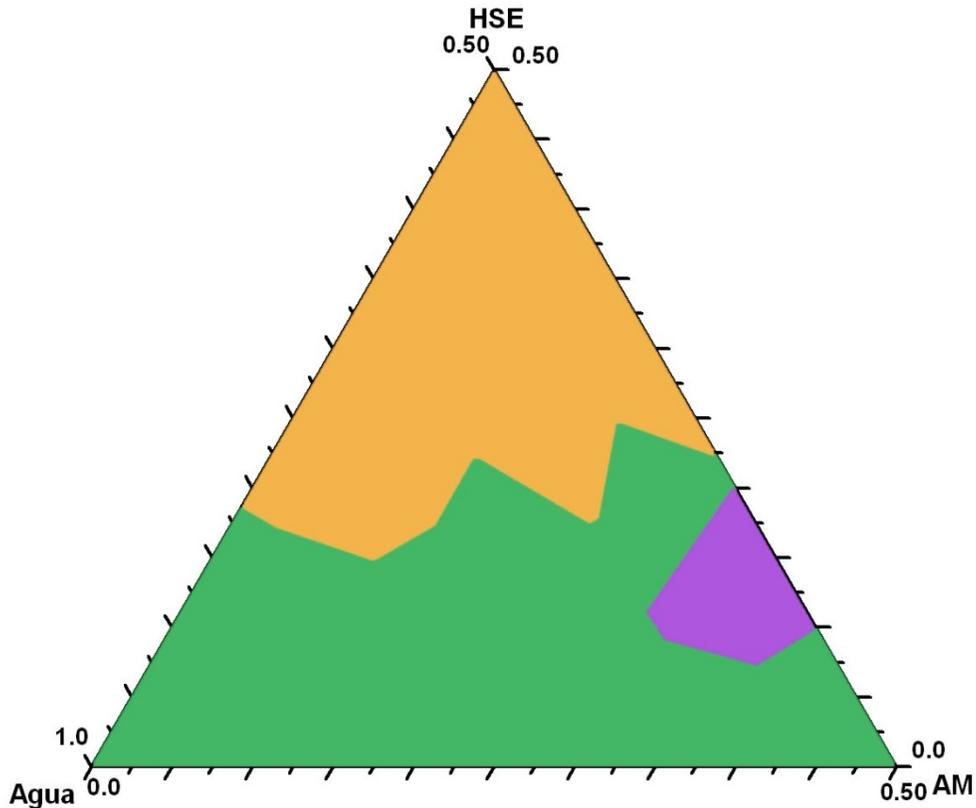


Fig. 8.9. Regiones del sistema ternario diferenciadas después de seis meses de almacenamiento.

Vemos que todas las soluciones de alta viscosidad presentaron estabilidad aún después de seis meses de almacenamiento, algunas presentan regiones opacas en el centro de la solución que en apariencia podrían considerarse cristales líquidos. En la zona donde originalmente se presentaban soluciones tipo microemulsión solo en algunos casos se logró mantener la estabilidad éstas se consideran microemulsiones agua en aceite (**w/o**) declaradas. En esta misma región encontramos microemulsiones tipo III esto porque aparece nuevamente la fase rica en tensoactivo.

También en esta zona se encontraron soluciones que se separaron en dos fases esto no descarta la posibilidad de tener una microemulsión ya que la fase superior se puede considerar oleosa y la inferior rica en tensoactivo o microemulsión por presentar una coloración azul a contraluz y ser traslúcida. También se identificaron emulsiones que mantuvieron su estabilidad en la zona solo que no se mostró ninguna tendencia.

Solamente en una pequeña región del diagrama se lograron observar lo que parecen ser cristales líquidos, lo que se mostró primero como una opalescencia a lo largo de la muestra (véase Fig 8.9.1), presentan un fenómeno conocido como birrefrancia lo que significa que poseen dos índices de refracción, éstas muestras se observaron a través de dos vidrios polarizados mostrando un comportamiento característico de este tipo de fenómenos. En el siguiente diagrama se muestra la región donde se obtuvieron los cristales líquidos:

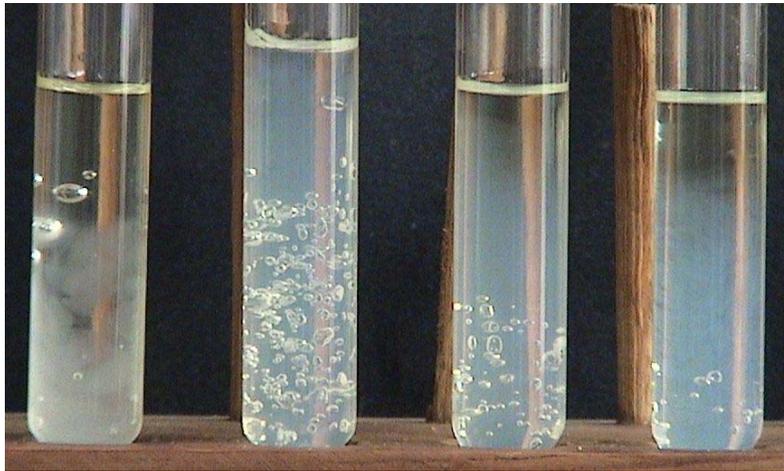


Fig. 8.9.1. Mezclas donde se observó birrefringencia.

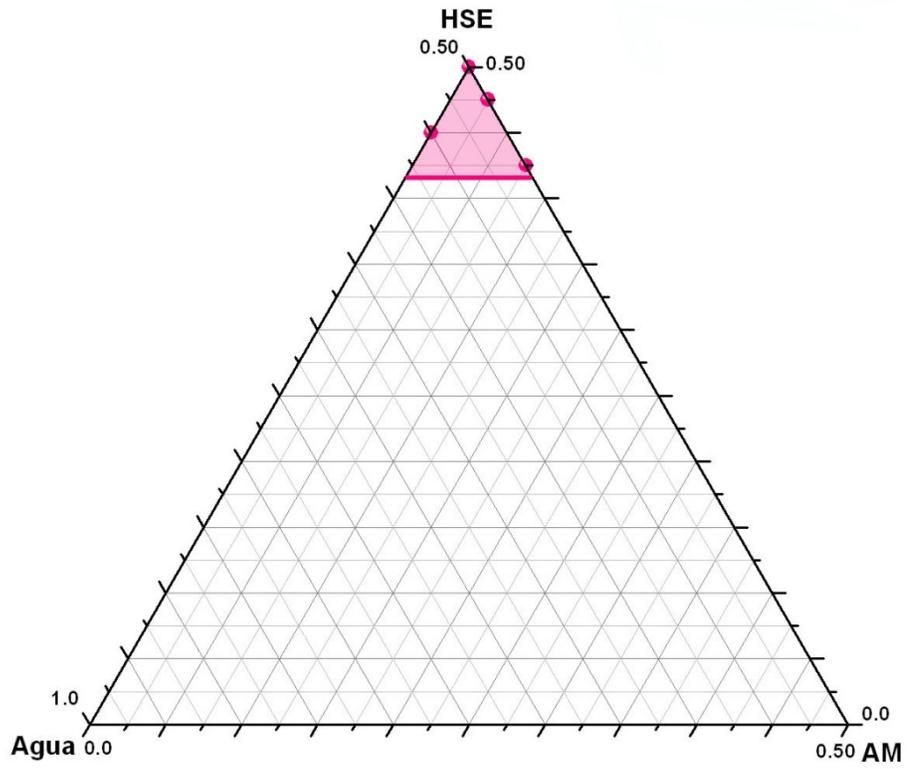


Fig. 8.9.2. Región del diagrama donde se observaron cristales líquidos.

**CAPÍTULO IX
CONCLUSIONES**

- ❖ Al estudiar el sistema ternario Agua- Aceite Mineral- Hexaoleato de sorbitol etoxilado 40 se logró evidenciar cómo los tensoactivos abaten la tensión superficial.
- ❖ Una mínima cantidad de tensoactivo es suficiente para unir el aceite con el agua obteniéndose emulsiones declaradas, aunque esta cantidad de tensoactivo no garantiza la estabilidad de las emulsiones.
- ❖ La viscosidad de las mezclas disminuye a medida que disminuimos la cantidad de tensoactivo.
- ❖ Una alta viscosidad favorece la estabilidad de las mezclas, esto se explica pensando que un alta viscosidad disminuye la movilidad de las partículas, impidiendo el contacto entre ellas reduciendo así la posibilidad de que se presenten fenómenos como el de coalescencia..
- ❖ Se identificó una zona de microemulsión donde algunas de las muestras permanecieron estables después de un mes de almacenamiento mientras otras se separaron en tres y dos fases coexistentes.
- ❖ Todas las mezclas se consideraron microemulsiones aunque no presentaran estabilidad ya también se denominan de esta manera las soluciones que presentan una fase rica en tensoactivo.
- ❖ Aún cuando las soluciones no presentaban una de las características más importantes de las microemulsiones, que es la estabilidad, se siguen considerando en este grupo.

CAPÍTULO IX CONCLUSIONES

- ❖ La mayoría de las emulsiones declaradas se separaron después de un mes de almacenamiento esto pudo producirse por dos factores, el primero es que las mezclas contenían una concentración baja de tensoactivo y éste no fue suficiente para lograr la estabilidad de las emulsiones y el segundo es que la agitación no fue suficiente para lograr un tamaño de partícula homogéneo puesto que hay tres excepciones que lograron estabilidad hasta de seis meses, lo mas probable es que el tipo de agitación de las mezclas sea el que provocó la separación de las mismas.
- ❖ Se encontraron cristales líquidos en la parte superior del diagrama dos de las mezclas con estas características no contenían aceite mientras las restantes contenían una mínima cantidad. Este fenómeno esta siendo estudiado en la actualidad con gran aceptación a nivel industrial por sus múltiples aplicaciones
- ❖ Al trabajar con un tensoactivo no-iónico con un HLB de 10.2 se esperaban emulsiones de tipo agua en aceite ya que este es soluble en aceite y dispersable en agua, después de realizar la prueba de dilución a las emulsiones obtenidas se encontró que la fase dispersa era agua esto se explica pensando que el HLB está en el límite entre liposoluble e hidrosoluble y aún podemos considerarlo parcialmente soluble en agua esto da como resultado que con altas cantidades de agua se favorezca la formación de emulsiones aceite en agua.

APÉNDICE

TABLAS

Las proporciones que aparecen sombreadas son las que presentan características de microemulsión al momento de su elaboración.

Serie 1

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	5	95	Solución homogénea blanca translúcida, de viscosidad normal y estable	Menos de un mes.
2	2.5	2.5	95	Solución homogénea, blanca, de viscosidad ligeramente baja no se adhiere a las paredes, es muy fluida y presenta estabilidad.	Menos de un mes.
3	5	0	95	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 2

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	10	90	Solución homogénea blanca translúcida, con una viscosidad elevada pero la solución aun es fluida y estable	Un mes.
2	2.5	7.5	90	Solución homogénea, blanca, de viscosidad normal y poco estable	Un mes.
3	5	5	90	Solución homogénea, blanca, de viscosidad normal y poco estable.	Menos de un mes.
4	7.5	2.5	90	Solución homogénea, blanca translúcida con viscosidad normal pero poco estable.	Menos de un mes.
5	10	0	90	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 3

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	15	85	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad media es fluida y estable.	Un mes.
2	2.5	12.5	85	Solución homogénea, blanca translúcida, presenta viscosidad alta es poco fluida y estable.	Un mes.
3	5	10	85	Solución homogénea, blanca opalescente, de viscosidad media, solución fluida, estable.	Un mes.
4	7.5	7.5	85	Solución homogénea, blanca translúcida, con viscosidad normal, estable, ligeramente azul a contra luz	Un mes.
5	10	5	85	Solución homogénea, blanca, con viscosidad normal y poco estable.	Menos de un mes.
6	12.5	2.5	85	Solución homogénea, blanca, con viscosidad normal presenta buena estabilidad.	Menos de un mes.
7	15	0	85	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 4

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	20	80	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad muy alta, no presenta fluidez, solución estable.	Seis meses.
2	2.5	17.5	80	Solución homogénea, blanca translúcida, presenta alta viscosidad y muy poca fluidez, solución estable.	Seis meses.
3	5	15	80	Solución homogénea, blanca translúcida de viscosidad media, solución fluida y estable.	Un mes.
4	7.5	12.5	80	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad media, fluida y estable.	Un mes.
5	10	10	80	Solución homogénea, blanca translúcida de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
6	12.5	7.5	80	Solución homogénea, blanca opalescente, de viscosidad normal y estable.	Un mes.
7	15	5	80	Solución homogénea, blanca, de viscosidad ligeramente baja, muy fluida y estable.	Menos de un mes.
8	17.5	2.5	80	Solución homogénea, blanca de viscosidad ligeramente baja, muy fluida y estable.	Un mes.
9	20	0	80	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa.	Inestable.

Serie 5

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	25	75	Gel homogéneo blanquecino, translúcido, de alta viscosidad no presenta fluidez y es estable.	Seis meses.
2	2.5	22.5	75	Gel homogéneo opaco, ligeramente amarillento, de alta viscosidad, no fluye y es estable.	Seis meses.
3	5	20	75	Gel homogéneo, blanquecino translúcido, de alta viscosidad, no fluye y es estable.	Seis meses.
4	7.5	17.5	75	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
5	10	15	75	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad ligeramente alta , fluida y estable	Seis meses.

Serie 5 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
6	12.5	12.5	75	Solución homogénea blanca traslucida ligeramente azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con mayor facilidad que las anteriores y es estable	Un mes.
7	15	10	75	Solución homogénea, blanca opalescente, viscosidad ligeramente alta, ligeramente azul a contra luz, fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
8	17.5	7.5	75	Solución homogénea, blanca de viscosidad media fluye con facilidad, ligeramente azulada y estable.	Menos de un mes.
9	20	5	75	Solución homogénea, blanca de viscosidad ligeramente baja y estable.	Menos de un mes.
10	22.5	2.5	75	Solución homogénea, blanca de viscosidad baja, se desprende fácilmente del recipiente, de apariencia grasosa, pero se desliza fácilmente por la piel y se adsorbe rápidamente presenta buena estabilidad.	Menos de un mes.
11	25	0	75	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 6

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	30	70	Gel homogéneo, blanquecino, ligeramente amarillento, traslúcido de alta viscosidad, sin fluidez y estable.	Seis meses.
2	2.5	27.5	70	Gel homogéneo, blanquecino, ligeramente amarillento, opaco, de alta viscosidad, no fluye y presenta buena estabilidad	Seis meses.
3	5	25	70	Gel homogéneo, ligeramente amarillento, opaco, de alta viscosidad, fluye con mucha dificultad y estable.	Seis meses.
4	7.5	22.5	70	Gel homogéneo, ligeramente amarillento, menos opaco que el anterior, de alta viscosidad, fluye con dificultad y es estable.	Seis meses.
5	10	20	70	Solución homogénea, ligeramente amarillenta, opaca, de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
6	12.5	17.5	70	Solución homogénea, blanquecina, de alta viscosidad, fluye con facilidad y presenta buena estabilidad.	Seis meses.
7	15	15	70	Solución homogénea, blanquecina de alta viscosidad, fluye con dificultad y presenta buena estabilidad.	Un mes.

Serie 6 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
8	17.5	12.5	70	Solución homogénea blanca, presenta una viscosidad normal, fluye con facilidad presenta una coloración ligeramente azul a contra luz y presenta buena estabilidad.	Menos de un mes.
9	20	10	70	Solución homogénea, blanca, de viscosidad elevada fluye con algo de dificultad y se adhiere a las paredes, presenta una coloraron azul a contra luz, y presenta poca estabilidad.	Menos de un mes.
10	22.5	7.5	70	Solución homogénea, blanca, de viscosidad normal, con coloración azul a contra luz estable	Menos de un mes.
11	25	5	70	Solución homogénea, blanca, ligeramente azul a contra luz de viscosidad normal, fluye con facilidad y es estable	Seis meses.
12	27.5	2.5	70	Solución blanca homogénea se aplica fácilmente sobre la piel y se adsorbe rápidamente de apariencia grasosa pero no es pesada para la piel y presenta buena estabilidad.	Menos de un mes.
13	30	0	70	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa.	Inestable.

Serie 7

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	35	65	Gel homogéneo amarillento, transparente, de alta viscosidad, no presenta fluidez y es estable	Seis meses.
2	2.5	32.5	65	Gel homogéneo, amarillento, opaco, traslúcido, de alta viscosidad, no es fluido, presenta buena estabilidad.	Seis meses.
3	5	30	65	Gel homogéneo, amarillento opaco, traslúcido, de alta viscosidad, no fluye y es estable	Seis meses.
4	7.5	27.5	65	Gel homogéneo, opaco, traslúcido ligeramente amarillento, de alta viscosidad, presenta una ligera coloración azul a contra luz, no fluye y es estable.	Seis meses.
5	10	25	65	Solución homogénea, opaca, ligeramente amarillenta, traslúcida, de alta viscosidad, fluye con mucha dificultad y es estable	Seis meses.
6	12.5	22.5	65	Solución homogénea, translúcida, ligeramente amarillenta de alta viscosidad, fluye con dificultad, y es estable.	Seis meses.
7	15	20	65	Solución homogénea, ligeramente amarillento, opaca, de viscosidad alta, fluye con dificultad y es estable.	Un mes.
8	17.5	17.5	65	Solución homogénea, blanca, ligeramente azul a contra luz, de viscosidad alta, fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
9	20	15	65	Solución homogénea, blanca translúcida, de viscosidad media, fluye facilidad y es estable.	Un mes.

Serie 7 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
10	22.5	12.5	65	Solución homogénea blanca, translúcida, presenta una coloración ligeramente azul a contra luz, de viscosidad normal fluye con facilidad y es estable.	Menos de un mes.
11	25	10	65	Solución homogénea blanca , ligeramente azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad y es estable	Menos de un mes.
12	27.5	7.5	65	Solución homogénea blanca ligeramente azul a contra luz, ligera de fácil aplicación y se absorbe con facilidad de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad y es estable	Menos de un mes.
13	30	5	65	Solución blanca, homogénea, ligera, se aplica con facilidad, de viscosidad ligeramente baja, fluye con facilidad y es estable.	Menos de un mes.
14	32.5	2.5	65	Solución homogénea, blanca, ligera, se aplica con facilidad en la piel de viscosidad ligeramente baja, no se adhiere a las paredes, no presenta buena estabilidad	Menos de un mes.
15	35	0	65	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 8

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	40	60	Gel homogéneo amarillenta, transparente, de alta viscosidad, no presenta fluidez y es estable	Seis meses.
2	2.5	37.5	60	Gel homogéneo, amarillento transparente, de alta viscosidad, no fluye y es estable.	Seis meses.
3	5	35	60	Gel homogéneo, amarillento, opaco, de alta viscosidad, no fluye y es estable.	Seis meses.
4	7.5	32.5	60	Gel homogéneo opaco ligeramente amarillento de alta viscosidad, fluye con mucha dificultad y es estable.	Seis meses.
5	10	30	60	Gel homogéneo, opaco translúcido, ligeramente amarillento de alta viscosidad, poco fluido y estable	Seis meses.
6	12.5	27.5	60	Gel homogéneo, opaco, translúcido, ligeramente amarillento de alta viscosidad, poco fluido y estable.	Seis meses.
7	15	25	60	Gel homogéneo, opaco, translúcido ligeramente amarillento de alta viscosidad, fluye con dificultad y estable	Seis meses.
8	17.5	22.5	60	Gel homogéneo, traslucido, opaco de alta viscosidad fluye con mucha dificultad y es estable.	Seis meses.
9	20	20	60	Solución homogénea, traslucida, opaca, ligeramente amarillenta de alta viscosidad, fluye con dificultad y es estable	Seis meses.
10	22.5	17.5	60	Solución homogénea, blanca translúcida de alta viscosidad, fluye con un poco de dificultad, se adhiere a las paredes, y es estable.	Seis meses.

Serie 8 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
11	25	15	60	Solución homogénea, blanquecina, traslúcida de viscosidad media, fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
12	27.5	12.5	60	Solución homogénea, blanquecina traslúcida, fluye con mayor facilidad y es estable	Menos de un mes.
13	30	10	60	Solución homogénea, blanquecina opalescente ligeramente azul a contra luz, de viscosidad normal fluye con facilidad y es estable.	Menos de un mes.
14	32.5	7.5	60	Solución homogénea, blanquecina opaca, de color ligeramente azul a contra luz, de viscosidad normal, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
15	35	5	60	Solución homogénea, blanca, ligeramente azul a contra luz, de viscosidad ligeramente baja no se adhiere a las paredes, se aplica con facilidad en la piel se absorbe rápidamente y es ligera, presenta buena estabilidad.	Menos de un mes.
16	37.5	2.5	60	Solución homogénea, blanca, ligeramente azul a contra luz, de viscosidad ligeramente baja no se adhiere a las paredes, se aplica con facilidad en la piel se absorbe rápidamente y es ligera, no tiene buena estabilidad	Menos de un mes.
17	40	0	60	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 9

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	45	55	Gel homogéneo, amarillento, translúcido, opaco, de alta viscosidad, se forman burbujas de aire en el interior, no fluye y es estable	Seis meses.
2	2.5	42.5	55	Gel homogéneo, opaco, translúcido, amarillento, de alta viscosidad, con burbujas de aire en el interior, no fluye y presenta buena estabilidad.	Seis meses.
3	5	40	55	Gel homogéneo, opaco, translucido amarillento, de alta viscosidad, fluye con dificultad, presenta un poco de aire atrapado en el interior y es estable	Seis meses.
4	7.5	37.5	55	Gel homogéneo opaco, translúcido, ligeramente amarillento, de alta viscosidad fluye con dificultad y es estable.	Seis meses.
5	10	35	55	Gel homogéneo, ligeramente opaco, translúcido de alta viscosidad, fluye con dificultad y es estable.	Seis meses.
6	12.5	32.5	55	Gel homogéneo, amarillento, opaco, translúcido, de alta viscosidad, fluye con dificultad y es estable	Seis meses.
7	15	30	55	Gel amarillento homogéneo, ligeramente opaco de alta viscosidad pero fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
8	17.5	27.5	55	Gel homogéneo amarillento translúcido, ligeramente opaco, de alta viscosidad , fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.

Serie 9 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
9	20	25	55	Gel amarillento, homogéneo, ligeramente opaco, de alta viscosidad fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
10	22.5	22.5	55	Solución opaca, ligeramente amarillenta homogénea, de viscosidad alta fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
11	25	20	55	Solución homogénea, opaca ligeramente amarillenta de alta viscosidad fluye con un poco de dificultad y es estable	Un mes.
12	27.5	17.5	55	Solución homogénea, blanquecina, ligeramente azul a contra luz de viscosidad ligeramente elevada, fluye con facilidad y es estable	Un mes.
13	30	15	55	Solución homogénea, blanquecina de viscosidad ligeramente alta fluye con facilidad y es estable	Un mes.
14	32.5	12.5	55	Solución blanquecina, ligeramente azul a contra luz de viscosidad alta, fluye con facilidad es homogénea y estable	Menos de un mes.
15	35	10	55	Solución blanquecina, ligeramente azul a contra luz de viscosidad alta fluye con facilidad es homogénea y estable	Menos de un mes.
16	37.5	7.5	55	Solución blanca ligeramente azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad es homogénea y estable. Se absorbe rápidamente por la piel es ligera y no grasosa.	Menos de un mes.

Serie 9 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
17	40	5	55	Solución blanca ligeramente azul a contra luz de viscosidad ligeramente baja no se adhiere a las paredes es homogénea ligera y no grasosa, presenta buena estabilidad	Menos de un mes.
18	42.5	2.5	55	Solución blanca, de viscosidad ligeramente baja no se adhiere a las paredes es homogénea ligera y no grasosa, presenta buena estabilidad	Menos de un mes.
19	45	0	55	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

Serie 10

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
1	0	50	50	Gel amarillento, homogéneo, translúcido, presenta una gran cantidad de aire atrapado , de alta viscosidad no presenta fluidez y es estable	Seis meses.
2	2.5	47.5	50	Gel amarillento opaco, homogéneo, translúcido, de alta viscosidad, no es fluido y presenta buena estabilidad.	Seis meses.
3	5	45	50	Gel amarillento opaco, homogéneo, translúcido, de alta viscosidad, fluye con dificultad y es estable.	Seis meses.
4	7.5	42.5	50	Gel ligeramente amarillento, opaco, homogéneo, de alta viscosidad no es fluido y es estable.	Seis meses.
5	10	40	50	Gel amarillento, translucido, ligeramente opaco, homogéneo, de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
6	12.5	37.5	50	Gel amarillento, translucido, homogéneo, de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
7	15	35	50	Gel amarillento, translúcido, homogéneo, ligeramente opaco de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
8	17.5	32.5	50	Gel amarillento, homogéneo, ligeramente opaco, translúcido de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
9	20	30	50	Gel amarillento, translúcido, homogéneo, ligeramente opaco de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.

Serie 10 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	Estabilidad
10	22.5	27.5	50	Gel amarillento, traslúcido, homogéneo, ligeramente opaco de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
11	25	25	50	Gel opaco, traslúcido ligeramente amarillento, homogéneo, de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
12	27.5	22.5	50	Solución traslúcida, ligeramente amarillenta, homogénea, opaca, de alta viscosidad, fluye con facilidad y es estable.	Seis meses.
13	30	20	50	Solución homogénea blanquecina, de viscosidad ligeramente elevada fluye con facilidad y es estable.	Un mes.
14	32.5	17.5	50	Solución blanquecina, traslúcida presenta una coloración azul a contra luz, aumenta la viscosidad, fluye con dificultad, es homogénea y estable	Un mes.
15	35	15	50	Solución blanquecina, traslúcida, presenta una coloración azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad, es homogénea y estable	Menos de un mes.
16	37.5	12.5	50	Solución blanquecina, presenta una coloración azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad, es homogénea y estable, se aplica con facilidad sobre la piel, deja residuos grasos.	Menos de un mes.
17	40	10	50	Solución blanquecina, presenta una coloración azul a contra luz, de viscosidad ligeramente alta, fluye con facilidad, es homogénea y estable,, se aplica con facilidad en la pies y no deja residuos grasos	Menos de un mes.

Serie 10 (continuación)

Núm.	%Aceite Mineral	%HSE	%Agua	Observaciones	%Agua
18	42.5	7.5	50	Solución blanca, homogénea, ligeramente azul a contra luz de viscosidad normal fluye con facilidad, es estable, se aplica con facilidad sobre la piel es ligera y no deja residuos grasosos.	Menos de un mes.
19	45	5	50	Solución blanca, homogénea, de viscosidad normal fluye con facilidad, es poco estable, se aplica con facilidad sobre la piel es ligera y no deja residuos grasosos	Menos de un mes.
20	47.5	2.5	50	Solución blanca, homogénea, de viscosidad ligeramente baja, no se adhiere a las paredes fluye con facilidad, es estable, se aplica con facilidad sobre la piel es ligera y no deja residuos grasosos	Menos de un mes.
21	50	0	50	Dos fases claramente separadas la inferior es acuosa y la superior oleosa	Inestable.

BIBLIOGRAFÍA**Libros**

1. SCHRAMM Laurier L. "Emulsions, Foams and Suspensions" Fundamentals and applications. Wiley Vch Verlag GmbH and KgaA. Canada 2005
2. ATKINS P. W. "Química Física" Ediciones Omega 6a Edición 1999
3. Keith J. Laidler, John H. Meiser "Fisicoquímica" 2A Edición Compañía Editorial Continental, México 2002.
4. SANZ Pedrero P. "Fisicoquímica para Farmacia y Biología" Editorial Masson, España 2002.
5. TORAL Maria Teresa. "Fisicoquímica de Superficies y sistemas dispersos" "Ediciones URMO, España 1973.
6. ECCLESTON Gillian M. "Emulsions and Microemulsions" Encyclopedia of Pharmaceutical Tecnology; 3a Edición, Pharmaceutech Inc. North Carolina USA, Volumen 3, 2007.
7. GENARO Alfonso R. "Remington Farmacia" 20a Edición Editorial Panamericana. Tomo 1.
8. LEAL-CALDERON Fernando, Schmit Véronique, "Emulsion Science Basic Principles 2a Edición, Editorial Springer, Francia 2007.
9. FEUM. Volumen I. 8a Edición México 2004 pp 52
10. MYERS Drew « Surfactant Science and Technology » 3a Edición Wiley Interscience USA 2006
11. SCHICH Martin J. "No ionic Surfactants Physical Chemistry" Surfactant Science Series Vol. 23. Marcel Dekker Inc. USA 1987
12. SHAW Duncan J. "Introduction to colloid and Surface Chemistry" 4a Edición Butterworth Heinemann. England 1992.
13. LIBBERMAN Herbert A. Riger Martin M, "Pharmaceutical dosage forms/disperse systems" 2a Edición, volumen 2, Ed. Marcel Deckker, USA1989.
14. ROWE C. Raymond, Sheskey J. Paul "handbook of pharmaceutical excipients" 5a Edición, Pharmaceutical Press, USA 2006.

Artículos y publicaciones

15. KAHLWEIT Manfred “microemulsions” Science, vol 240, No 4852 pp 617-621
16. MAKAY A. Raymond “Use of Triangular Diagrams in the study of Emulsions” Encyclopedia of emulsion technology, volume 3, Basic theory, measurement, applications, USA 1988.
17. KREILGAARD, Mads. “Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery” Advanced Drug Delivery Reviews, volume 56, march 2004, 675-711.
18. “Guide to ICI surfactants” ICI Americans Inc. Wilmington Delaware.
19. “Sistema HLB” ICI Americas Inc. Wilmington Delaware, 1980.
20. “Thickening and gelation characteristics of atlas nonionic surfactants” Atlas chemical industries Inc. Wilmington Delaware 1989

Tesis

21. GUZMAN CRUZALEY Griselda, HENESTROZA CRUZ Lizzette, “Emulsión en aplicación tópica, Ibuprofeno con promotores de permeación”. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005.
22. OLVERA MAGAÑA Esteban, “Identificación de fuerzas intermoleculares en la interfase mediante ecuaciones de Langmuir” Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2008