



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Caracterización reológica de una emulsión  
cosmética estabilizada con poliacrilato de sodio**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

PRESENTA:

**SOFÍA CAROLINA VALDÉS PINAL**



**MÉXICO, D.F.**

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado:

Presidente            PROF: MF. SOCORRO ALPIZAR RAMOS  
Vocal                PROF: QFB JOSÉ DE J. ALVARADO PEREZ  
Secretario          PROF: DRA. MARIA JOSEFA BERNAD BERNAD  
1er Suplente        PROF: MC. BLANCA E. RIVERO CRUZ  
2o Suplente         PROF: DR. LUIS MEDINA TORRES

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213  
Conjunto E, Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

---

MF. Socorro Alpizar Ramos

Supervisor técnico:

---

Dr. Luis Medina Torres

Sustentante:

---

Sofía Carolina Valdés Pinal

# ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>II. OBJETIVO</b>	4
2.1. Objetivos particulares	4
<b>3. ANTECEDENTES</b>	5
3.1. Emulsiones	5
3.1.1. Tipos de emulsiones	5
3.1.2. Estabilidad física de emulsiones	8
3.1.3 Componentes de una emulsión cosmética	11
3.2. Agentes emulsionantes	19
3.3. Agentes espesantes – emulsionantes poliméricos	28
3.4. Reología de emulsiones	29
3.4.1. Viscosidad	30
3.4.2. Viscoelasticidad	36
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	41
4.1. Preparación de las emulsiones	41
4.2. Características del polímero	41
4.3. Caracterización reológica a	43
4.3.1. Pruebas de cizalla simple	43
4.3.2 Pruebas de cizalla oscilatoria de baja amplitud de deformación	42
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	46
<b>6. CONCLUSIONES</b>	61
<b>7. APÉNDICE</b>	62
7.1 Cizalla simple	62
7.2 Cizalla oscilatoria	71
7.3 Diagramas de Black	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Emulsión acuo-oleosa (w/o)	6
Figura 3.2	Emulsión oleo-acuosa (o/w)	6
Figura 3.3	Emulsión múltiple	7
Figura 3.4	Cremado y sedimentación	9
Figura 3.5	Procesos de separación de emulsiones	11
Figura 3.6	Estructura de un tensoactivo	20
Figura 3.7	Gota de aceite estabilizada por partículas sólidas	25
Figura 3.8	Mecanismo de hinchamiento del polímero	28
Figura 3.9	Mecanismo de acción de los emulsionantes poliméricos	29
Figura 3.10	Material bajo la acción de un esfuerzo cortante	31
Figura 3.11	Curvas de flujo y de viscosidad de un líquido Newtoniano	33
Figura 3.12	Materiales de interés reológico	33
Figura 3.13	Curvas de flujo de los distintos tipos de fluidos	34
Figura 3.14	Curvas de flujo y viscosidad de un fluido tixotrópico y reopéctico	35
Figura 3.15	Desfasamiento del ángulo de deformación	38
Figura 3.16	Curva maestra para los módulos de almacenamiento y de pérdida en el dominio de la frecuencia	39
Figura 4.1	Estructura del poliacrilato de sodio	42
Figura 4.2	Reómetro de esfuerzos controlados	43
Figura 4.3	Zona de viscoelasticidad lineal	44
Figura 5.1	Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes concentraciones de polímero manteniendo fijos el pH y la temperatura	47
Figura 5.2	Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes temperaturas manteniendo fijos el pH y la concentración de polímero	48
Figura 5.3	Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes pHs manteniendo fijos la temperatura y la concentración de polímero	49
Figura 5.4	Evolución de los módulos dinámicos respecto a la frecuencia en función de la concentración de polímero	52
Figura 5.5	Evolución de los módulos dinámicos respecto a la frecuencia en función de la temperatura	53
Figura 5.6	Evolución de los módulos dinámicos respecto a la frecuencia en función del pH	54
Figura 5.7	Módulo complejo y delta vs frecuencia. Efecto de la concentración de polímero	56
Figura 5.8	Módulo complejo y delta vs frecuencia. Efecto de la temperatura	57
Figura 5.9	Módulo complejo y delta vs frecuencia. Efecto del pH	59



## RESUMEN

Una emulsión se puede definir como una preparación compuesta a base de dos líquidos inmiscibles de los cuales uno está distribuido en el otro en forma de pequeñas gotas estabilizadas por un tercer componente, el agente emulsionante.

Una de las aplicaciones de las emulsiones es la industria cosmética. Tradicionalmente se han utilizado agentes tensoactivos para estabilizar las emulsiones, sin embargo en los últimos años el uso de modificadores en sus atributos mecánicos o agentes espesantes ha aumentado gradualmente. Este tipo de macromoléculas actúan absorbiendo agua del medio y aumentando de volumen, impidiendo así el contacto entre las gotas de la fase oleosa y por lo tanto retrasando el proceso de cremado de la emulsión.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento reológico de una emulsión cosmética sencilla (O/W) estabilizada a través de un agente espesante o emulsionante polimérico (Poliacrilato de sodio), evaluando tanto el efecto de la concentración, como la temperatura y el pH sobre la respuesta mecánica final a fin de crear una emulsión que presente mayor resistencia a diversas condiciones a las que se pueda ver expuesta durante su almacenamiento, transporte o utilización.

Los resultados obtenidos muestran que las emulsiones estabilizadas con este tipo de polímeros tienen una fuerte dependencia del pH sobre su estabilidad, y son prácticamente independientes de la temperatura dentro del intervalo evaluado.



## I. INTRODUCCIÓN

Una emulsión se puede definir como una preparación compuesta a base de dos líquidos inmiscibles de los cuales uno está distribuido en el otro en forma de pequeñas gotas estabilizadas por un tercer componente, el agente emulsionante. La creación de una emulsión va más allá de lograr que las fases oleosa y acuosa se mantengan unidas gracias a la presencia de un emulsionante. Esto se debe a que las propiedades funcionales (de flujo) resultantes pueden ser desagradables para los consumidores, el producto puede ser muy ligero, pesado, no se desliza fácilmente, o algunas veces puede causar problemas al operador que debe mezclar, bombear y llevar a cabo el llenado del producto terminado.

La industria de la perfumería y cosmética es una de las áreas donde se registran más lanzamientos de nuevos productos y constante innovación. En dicha innovación se requiere de un arduo trabajo en los laboratorios de desarrollo y procesos, que generan los nuevos productos. Un ejemplo de este cambio constante es el paso de las emulsiones tradicionales a las formulaciones tipo gel-crema [1] en las cuales se utilizan agentes emulsionantes poliméricos como espesantes o formadores de la emulsión.

En este trabajo de tesis se presenta un análisis sobre emulsionantes poliméricos, materias primas empleadas en la formulación de emulsiones innovadoras. El objetivo principal de este estudio es realizar la caracterización mecánica al flujo de una formulación de crema estabilizada mediante un emulsionante polimérico. Las respuestas



reológicas fueron evaluadas en un reómetro de esfuerzo controlado modelo AR2000 empleando una geometría de cilindros concéntricos para la emulsión poco viscosa y una geometría de platos paralelos para una emulsión gelante. Las propiedades viscoelásticas de pequeña amplitud de perturbación fueron el módulo elástico ( $G'$ ), módulo viscoso ( $G''$ ) y la tangente de delta y las propiedades viscométricas fueron la viscosidad a la cizalla simple, todas las respuestas mecánicas a diferentes condiciones de temperatura, concentración del agente emulsificante y distintos valores de pH.

El primer capítulo del estudio aborda el tema de las emulsiones y su clasificación, así como los componentes de una crema de uso cosmético, se describen los distintos tipos de agentes emulsionantes que se pueden utilizar, además de los emulsionantes poliméricos o espesantes, su aplicación como estabilizantes de emulsiones de este tipo, y un panorama del estudio de la reología y su utilidad en el estudio y desarrollo de emulsiones. En el segundo capítulo dentro de la metodología se hace la propuesta de una formulación sencilla de crema utilizando un emulsionante polimérico a tres concentraciones distintas. En el tercer capítulo, en base a los resultados de las determinaciones reológicas se analiza el comportamiento del polímero en la formulación. En el cuarto capítulo concluye el estudio, mostrando la importancia que tiene el conocimiento de las nuevas tendencias en formulación y el desarrollo de nuevos ingredientes que permitan mejorar los procesos de fabricación y formular nuevos productos para un mercado en constante cambio.





## II. OBJETIVO

Determinar el comportamiento reológico de una formulación cosmética fabricada empleando un emulsionante polimérico a diferentes concentraciones, temperaturas y distintos valores de pH.

### 2.1. OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar las formulaciones utilizando distintas concentraciones de polímero, temperatura y hacer variaciones de pH.
- Caracterizar las formulaciones mediante pruebas reológicas tanto viscométricas como de viscoelasticidad lineal donde la deformación encontrada es suficientemente pequeña para que el material no modifique su estado de equilibrio.
- Analizar los datos de reometría mediante diagramas de módulo complejo ( $G^*$ ) y ángulo de fase ( $\delta$ ).



### III. ANTECEDENTES

#### 3.1. EMULSIONES

Una emulsión es una mezcla formada por dos líquidos inmiscibles entre sí que se encuentran uniformemente distribuidos uno en el otro. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, esto se debe a que al aumentar el área de contacto ( $\Delta A$ ) durante la emulsificación se produce un incremento en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). [2]

$$\Delta G = \gamma \times \Delta A \qquad \text{Ecuación. 3.1}$$

Dónde  $\gamma$  es la tensión interfacial.

Las fases de una emulsión reciben el nombre de fase acuosa (Ag o W del inglés *water*) y fase oleosa (Ac u O del inglés *oil*). Se conoce como fase externa, continua o dispersante a aquella que se encuentra alrededor de las gotículas de fase interna, discontinua o dispersa. Se dice que las emulsiones tienen un tercer componente conocido como agente emulsificante, cuya función es mantener la estabilidad de la emulsión y evitar que los dos líquidos se separen. [3]

##### 3.1.1. Tipos de emulsiones

- a) Emulsiones agua en aceite o acuo-oleosas (Ag/Ac): son aquellas en las que la fase interna es agua y se encuentra en forma de gotas rodeadas por la fase oleosa (ver Figura 3.1).

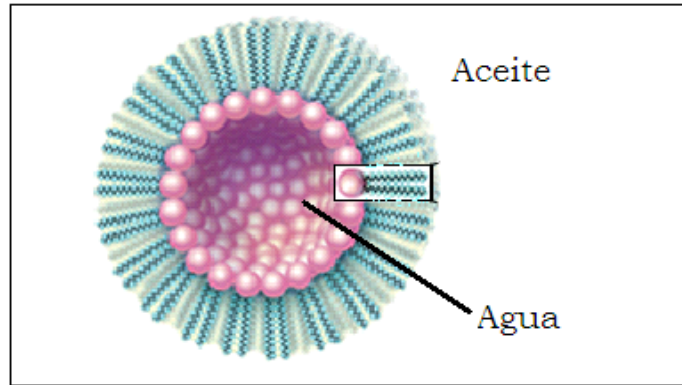


Figura 3.1 Emulsión acuo-oleosa (w/o)

Un ejemplo de emulsiones agua en aceite son las formas farmacéuticas de liberación sostenida que se administran por medio de una inyección intramuscular profunda o subcutánea.[3]

- b) Emulsiones aceite en agua u oleo-acuosas: son las emulsiones en las que la fase continua es agua y en ella se encuentra disperso un aceite u otra sustancia similar (ver Figura 3.2).

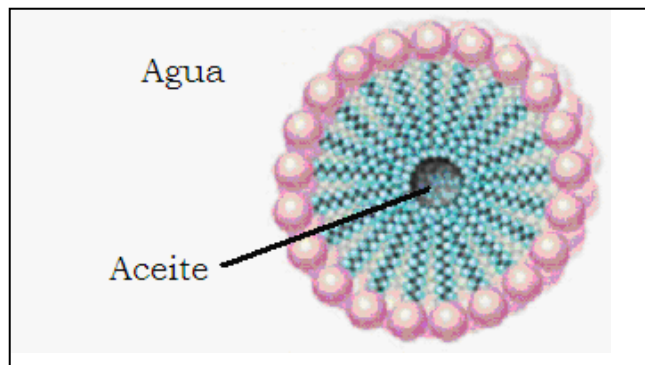


Figura 3.2. Emulsión oleo-acuosa (o/w)

Un ejemplo de este tipo de emulsiones son las de uso oral, al aislar la fase oleosa del contacto con la lengua podemos enmascarar sabores desagradables de una manera bastante eficiente.



- c) Emulsiones múltiples: se pueden considerar como la emulsión de una emulsión, en otras palabras, la fase interna es una emulsión, y la fase externa puede ser dependiendo de la emulsión, de naturaleza acuosa u oleosa, de tal forma que tenemos las emulsiones w/o/w (agua/aceite/agua) y o/w/o (aceite/agua/aceite) (ver Figura 3.3).

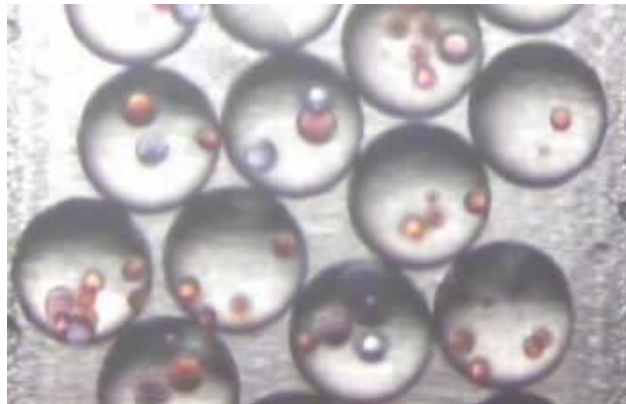


Figura 3.3. Emulsión múltiple

- d) Microemulsiones: en este tipo de emulsiones el tamaño de las gotas es mucho menor al de las emulsiones tradicionales, se caracterizan por su aspecto translúcido, tienden a formarse espontáneamente, tienen baja viscosidad y son más estables.

En la tabla 3.1., se enuncian algunas de las características más representativas de las emulsiones y las microemulsiones.



Tabla 3.1 Características de emulsiones y microemulsiones

Característica	Emulsión	Microemulsión
Aspecto	Opaca	Transparente
Tamaño de gota	> 1 $\mu\text{m}$	< 0.5 $\mu\text{m}$
Formación	Homogenización	Espontánea
Estabilidad	Poco estables	Muy estables

### 3.1.2. Estabilidad física de emulsiones

Se considera que una emulsión es estable cuando las gotas dispersas se mantienen distribuidas de manera uniforme dentro de la fase continua y no varían significativamente su tamaño durante el tiempo asignado como la vida de anaquel del producto. Las emulsiones que tienen una distribución monomodal, es decir, aquellas en las que la mayoría de los glóbulos tienen en promedio el mismo tamaño tienden a ser más estables que las emulsiones en las que se tienen distintos tamaños de gota. [3]

La separación de fases puede ocurrir vía distintos procesos, algunos de ellos son reversibles como el cremado y la floculación, que permiten regresar a la forma original si se administra la suficiente cantidad de energía mediante agitación; y otros son irreversibles como la coalescencia:

1. **Cremado:** se debe a la diferencia de densidad que existe entre las fases que forman la emulsión, consiste en el ascenso de la fase dispersa hacia la superficie como consecuencia de esto (Figura 1.4), la parte superior del producto es una emulsión más concentrada. La emulsión puede recuperar su estado original simplemente agitándola un poco.



2. **Sedimentación:** ocurre cuando la fase dispersa de la emulsión se concentra en la parte inferior (Figura 3.4), al igual que el anterior, es un proceso reversible que se puede solucionar con agitación.[2]

Velocidad de cremado y sedimentación

$$v = \frac{2g - r(\delta_{\text{glóbulos}} - \delta_{\text{fase continua}})}{9\eta}$$

Ecuación 3.2

Si  $\delta_{\text{glóbulos}} > \delta_{\text{fase continua}}$   
 $v > 0$  (sedimentación)

Si  $\delta_{\text{glóbulos}} < \delta_{\text{fase continua}}$   
 $v < 0$  (cremado)

De la ecuación anterior se puede deducir que la velocidad de cremado o sedimentación disminuye cuando la viscosidad de la fase continua aumenta y se reduce el tamaño de las gotas.

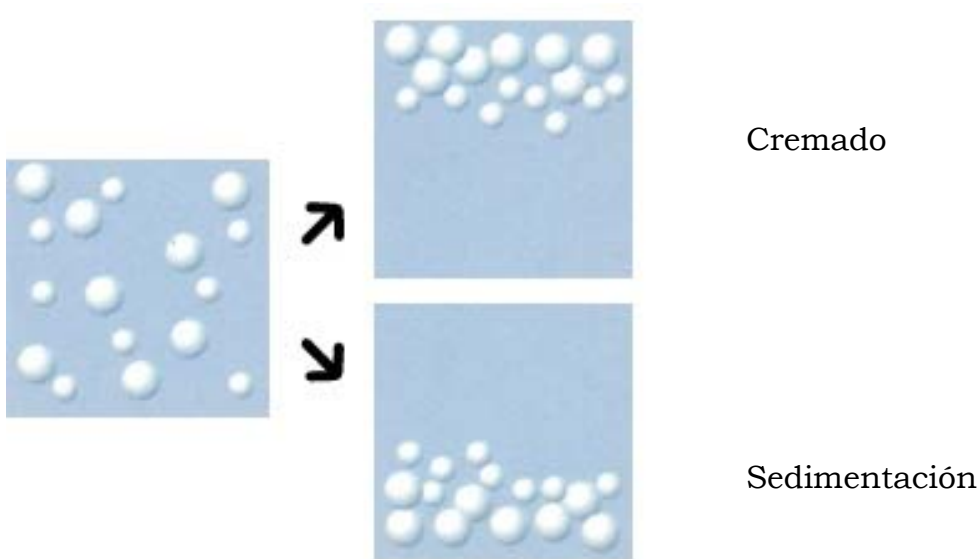


Figura 3.4. Cremado y Sedimentación



- 3 **Floculación:** las gotas de la fase interna se acercan unas a otras quedando separadas por una película muy fina. A pesar de que las gotas no pierden su identidad individual, el flóculo (agregado de glóbulos) se comporta como una unidad. Si se disminuye la concentración de la fase dispersa se puede reducir la velocidad de floculación, de igual manera, si se disminuye la temperatura ya que la energía cinética de las gotas aumenta cuando se incrementa la temperatura.
  
- 4 **Coalescencia:** ocurre cuando dos o más gotas se juntan una con otra formando una gota de mayor tamaño, en este caso la película que separa unas gotas de otras se rompe de manera irreversible, las gotas formadas son cada vez de mayor tamaño, hasta que la fase oleosa queda completamente separada de la fase acuosa. La velocidad de coalescencia depende de varios factores, como la velocidad de floculación, las propiedades de interfase, el HLB (balance hidrofilia/lipofilia), la composición química y concentración del emulsionante.

Con el paso del tiempo una emulsión tiende a separarse hasta quedar como dos fases líquidas separadas, mientras haya uno o más agentes emulsionantes el proceso de separación se retarda (ver Figura 3.5).

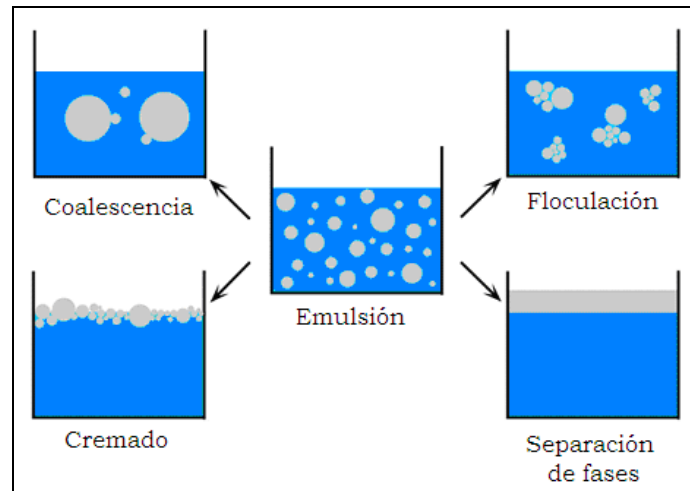


Figura 3.5. Procesos de separación de emulsiones.

### 3.1.3. Componentes de una emulsión cosmética

Desde el punto de vista cosmético, una crema es una emulsión semisólida, si la emulsión tiene una viscosidad que le permita fluir sin más influencia que la fuerza de gravedad, se le denomina loción o crema líquida. Dependiendo del fin al cual está destinada, una emulsión o/w puede tener varios componentes, de manera muy general los componentes básicos de una emulsión cosmética son los siguientes:

- a) Fase acuosa
- b) Fase oleosa
- c) Emulsionante
- d) Espesante
- e) Conservador
- f) Emoliente
- g) Humectante
- h) Activo
- i) Fragancia
- j) Colorante
- k) Antioxidante





### **a) Fase acuosa**

Constituye la fase externa de la emulsión, es decir el vehículo principal del resto de los componentes de la formulación, entre ellos se pueden incluir los agentes espesantes, humectantes, reguladores de pH y colorantes. [3]

### **b) Fase oleosa**

Aceites, grasas y ceras de origen vegetal o animal forman la fase oleosa de una crema, en ellos se incorporan las sustancias conocidas como activo o aquellas que no sean solubles en agua y es necesario que queden protegidas dentro de pequeñas gotas de esta fase. [3]

### **c) Emulsionante**

Es uno de los componentes más importantes de una crema, pues sin él la separación normal a la que tienden las fases que forman la emulsión ocurriría mucho más rápido. En el siguiente capítulo se da información más detallada sobre los tipos de agentes emulsionantes y sus características.[3]

### **d) Espesante**

Un agente espesante tiene la función de aumentar la viscosidad de una emulsión y con ello alargar la vida de anaquel de la misma, es por esto que algunos autores se refieren a los agentes espesantes como estabilizantes o bien como un tipo de agentes emulsionantes. Una clasificación y descripción de los agentes espesantes tradicionales y los usados actualmente se comentan en los capítulos siguientes



### **e) Conservador**

Un conservador es una sustancia que se añade a la formulación para protegerla del crecimiento microbiano, ya que éste puede ser dañino para el consumidor además de alterar propiedades de la emulsión como color, olor y pH o incluso provocar la separación de fases. En una emulsión puede haber varias fuentes de contaminación, como las materias primas (especialmente si son de origen natural), el agua utilizada durante el proceso o para lavar los tanques de fabricación, los operadores durante el proceso de manufactura, el equipo de envasado o el propio consumidor. [4]

Las características del conservador ideal son:

- Amplio espectro de acción, es decir, que debe ser eficaz contra varios microorganismos (grampositivos, gramnegativos, levaduras y hongos).
- No debe ser tóxico, irritante o sensibilizante.
- Compatibilidad con el resto de los ingredientes de la formulación.
- Soluble en la concentración requerida, preferentemente hidrosoluble pues el crecimiento de los microorganismos se produce en la fase acuosa.
- Debe conservar su estabilidad y eficacia en un intervalo considerable de pH y temperatura.
- Ausencia de color u olor desagradables.
- La interacción con el envase debe ser nula.
- Costo razonable, que no aumente demasiado el precio de la formulación.

En la mayoría de los casos es más conveniente usar una mezcla de conservadores para poder abarcar la mayoría de las propiedades deseables mencionadas anteriormente, por ello muchos de los



proveedores de materias primas para el área cosmética comercializan dichas mezclas en lugar de cada uno de los conservadores por separado. Desafortunadamente no se puede determinar de manera teórica qué sistema conservador es el adecuado para una formulación, el único método confiable es el resultado de las pruebas adecuadas. Las pruebas de efectividad de conservador consisten en la inoculación deliberada del producto terminado con una mezcla de cultivos de bacterias grampositivas, gramnegativas, levaduras y hongos cuyo crecimiento se compara con la supervivencia en una muestra control que no tiene conservador o bien tiene uno distinto.[4]

#### **f) Emoliente**

De manera general se considera que una sustancia es emoliente cuando ésta posee la capacidad de conferir suavidad y sensación general de bienestar a la piel, además de alisar la superficie de la piel, hinchando los corneocitos individuales y suavizando y disminuyendo la sensación áspera que llegan a dar las células muertas presentes en la capa más externa de la piel. Los atributos sensoriales de una crema como el deslizamiento, sensación oleosa, pegajosa o seca y la suavidad después de aplicar pueden ser algunas de las propiedades de mayor importancia en un producto cosmético. Los emolientes se pueden dividir en hidrosolubles y liposolubles, dentro del primer grupo los más populares son la glicerina, el sorbitol y el propilenglicol; en el segundo grupo encontramos los aceites hidrocarburos y ceras, aceites de silicona, aceites vegetales, ésteres alquílicos, ácidos y alcoholes grasos, así como lo éteres correspondientes de los alcoholes grasos y los alcoholes polihídricos.[5]



La elección de un emoliente depende del sensorial final que se le quiera dar a la formulación. En el caso de los ésteres, la familia más grande de emolientes, se pueden predecir algunas de sus propiedades. Conforme la cadena se va haciendo más larga, son menos irritantes, tienen un sensorial más pesado y son más difíciles de emulsionar. El aumento en el número de ramificaciones incrementa el sensorial seco y disminuye la viscosidad. Las insaturaciones incrementan la penetración en la piel y hacen la emulsificación más complicada. La presencia de grupos hidroxilo hace que aumente su solubilidad en agua y los hace más fáciles de emulsionar. Por citar algunos ejemplos, existen emolientes que nos proporcionan un sensorial seco al extenderse rápidamente sobre la piel como el oleato de isodecilo y el miristato de isopropilo, del mismo modo, podemos encontrar emolientes que se caracterizan por dejar una sensación más oleosa como en el caso del aceite mineral.

### **g) Humectante**

Un humectante o hidratante es una sustancia higroscópica, es decir, que tiene la capacidad de absorber vapor de agua del ambiente. La función de un humectante dentro de una formulación cosmética es reducir la desecación o pérdida de agua por exposición al aire. Los humectantes también ayudan a que cierta cantidad de agua permanezca en la piel y ésta tenga una mejor apariencia.[5]

Los humectantes se pueden dividir en tres grupos:

- Humectantes inorgánicos: el ejemplo típico de este tipo de sustancias es el cloruro de calcio.
- Humectantes metal-orgánicos: el principal compuesto de esta clase es el lactato de sodio, que tiene la ventaja de no tener riesgo alguno de toxicidad pues los lactatos se encuentran naturalmente



en el cuerpo, sin embargo puede llegar a ser incompatible con otros componentes de la fórmula.

- Humectantes orgánicos: éste es el grupo más amplio, dentro de él se encuentran la glicerina y el sorbitol que son alcoholes polihídricos, también están los ésteres y éteres correspondientes.

Entre los humectantes que se incorporan con más frecuencia a las cremas están el propilenglicol, glicerol y el sorbitol.

### **h) Activo**

Aún cuando por definición legal un cosmético sirve para embellecer y proteger la superficie de la piel, varios productos cosméticos penetran las capas de la piel y ejercen un cambio fisiológico. En el área cosmética, se utiliza el nombre de activo para nombrar a aquellas sustancias que otorgan a la formulación una funcionalidad específica y le dan un valor agregado al producto ejerciendo una variedad de efectos, como antiarrugas, reafirmante, aclarante, etc. Entre los activos cosméticos podemos encontrar una gran variedad de tipos de sustancias, desde los extractos de origen natural, hasta péptidos sintéticos cuyo objetivo es cubrir las necesidades de los consumidores que cada vez son más exigentes.[6]

### **i) Fragancia**

El adicionar una fragancia a un producto cosmético como una crema es una acción que podría considerarse prácticamente obligatoria, pues la atracción que genera el olor en el consumidor es uno de los móviles más fuertes para consumir por primera vez un producto.

La estructura de una fragancia es similar a una pirámide. La parte superior constituye del 15 al 25% y son las notas que se detectan al abrir el envase, se caracterizan por ser frescas y burbujeantes, se



detectan de inmediato pero desaparecen rápidamente [7]. La sección media conforma entre el 30 y 40% del total y se percibe cuando las notas de tope desvanecen. Las notas medias forman el núcleo de la fragancia y generalmente son notas florales. Las conocidas como notas de fondo representan entre el 40 y 55% de la fragancia, son notas durables y menos volátiles por lo que aparecen hasta que se seca el producto. [8] Incorporar una fragancia a la formulación representa un reto pues existe la posibilidad de generar interacciones negativas que desencadenen la desestabilización de la fórmula. A pesar de que la fragancia representa un porcentaje pequeño de la formulación puede tener un impacto significativo en la viscosidad del producto, ya sea aumentándola o disminuyéndola hasta la separación de la emulsión. También pueden tener efecto sobre la apariencia del producto tornándolo amarillento o granuloso. Es importante que cuando se trabaje en el desarrollo de un producto se hagan constantemente pruebas con alguna casa perfumera para hacer los ajustes necesarios a la solubilidad o concentración de la fragancia.

### **j) Colorante**

Como su nombre lo indica, un colorante es el aditivo que se añade a una preparación con la finalidad de darle color para lograr captar la atención de más gente y hacer el producto agradable a la vista. Los colorantes usados en la fabricación de productos cosméticos pueden ser de origen natural o sintético.

- Colorantes naturales.
  - De origen mineral
  - De origen vegetal
  
- Colorantes sintéticos



Se obtienen por medio de la síntesis química y deben sus tonalidades a la presencia de grupos con dobles ligaduras conocidos como cromóforos. El ejemplo más representativo de esta clase de colorantes es la anilina. Algunas de las variables que debemos tomar en cuenta para elegir un colorante son la seguridad y concentración permitida de uso, la compatibilidad con los otros ingredientes, la estabilidad en presencia de luz o agentes oxidantes, la influencia del pH y la solubilidad. La mayoría de las cremas son emulsiones O/W, por lo que se recomienda usar colorantes que sean capaces de teñir la fase externa, en otras palabras, que sean solubles en agua.[4]

En México se ha adoptado la clasificación para los colorantes propuesta por la FDA (Food and Drug Administration), de manera que al elegir un colorante, es de suma importancia asegurarnos a qué categoría pertenece, las posibilidades son:

- Colorante FD & C: (en inglés Food, Drug and Cosmetics) se pueden usar en alimentos, medicamentos y cosméticos.
- Colorante D & C: sólo se pueden usar en medicamentos y cosméticos.
- Colorante D & C externo: su uso está aprobado sólo para medicamentos o cosméticos de aplicación externa.[4]

En nuestro país la COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios) es el organismo encargado de dar a conocer los nuevos acuerdos y modificaciones que la Secretaría de Salud (SSA) considere pertinentes para las sustancias restringidas en la elaboración de productos de perfumería y belleza, como lo son los colorantes y los conservadores.



### **k) Antioxidante**

Una antioxidante es una sustancia que se adiciona a una emulsión para prevenir el deterioro oxidativo de algún componente susceptible a este tipo de daño, como pueden ser los aceites, los emulsificantes o los extractos naturales. Es importante detectar con anticipación si alguno de los componentes de la formulación se oxida fácilmente, ya que puede haber desestabilización del producto, además de un cambio de color o un mal olor. Entre los antioxidantes más utilizados tanto en el área cosmética como para la farmacéutica están el Butilhidroxianisol (BHA) y el Butilhidroxitolueno (BHT), así como el tocoferol.

La efectividad de un antioxidante está sujeta a diversos factores, como la compatibilidad con el resto de los ingredientes, su coeficiente de partición, el grado de solubilidad que posee y su interacción con el envase. Para que sea el antioxidante ideal además de no ser notablemente afectado por los factores antes mencionados, la toxicidad del compuesto debe ser nula, no debe producir irritación, debe ser incoloro, libre de olor desagradable y de bajo costo.[4]

Muchas veces se utiliza un agente quelante al mismo tiempo que el antioxidante, el primero se encarga de atrapar los iones metálicos que son activadores del proceso de oxidación. Los quelantes más usados son el EDTA disódico, el ácido cítrico y el tartárico.

### **3.2. AGENTES EMULSIONANTES**

Un agente emulsionante es aquella sustancia que facilita la formación de una emulsión y ayuda a retrasar la separación de las fases, manteniéndolas en contacto durante más tiempo; esto se logra





mediante la formación una película muy delgada alrededor de las gotas de la fase interna.

En general se clasifica a los agentes emulsionantes en 3 grupos:

- a) Tensoactivos
- b) Sólidos finamente divididos
- c) ***Emulsionantes poliméricos/Agentes espesantes***

Algunos autores y proveedores de materias primas tratan a los agentes espesantes como agentes emulsionantes y como estabilizantes indistintamente. En un sentido estricto, un emulsionante es aquel que ayuda a formar la emulsión y un estabilizante tiene la función de hacer que la emulsión se mantenga uniforme durante un período de tiempo más largo. [9]

#### a) Tensoactivos

Son moléculas anfifílicas, es decir, que tienen una parte polar o hidrófila y una parte no polar o hidrófoba dentro de la misma estructura, este tipo de moléculas reducen la tensión interfacial formando una película entre los dos líquidos que compondrán la emulsión (Ver Figura 3.6.). [10]

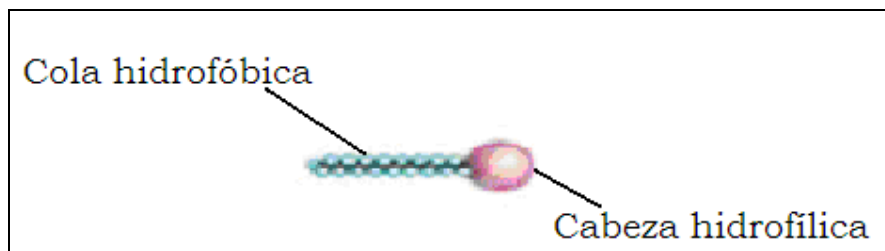


Figura 3.6. Estructura de un tensoactivo



Los tensoactivos tienen cinco usos principales dentro de los cosméticos[5]:

- **Detergente:** la función principal del tensoactivo es eliminar la suciedad emulsionando el material que se debe remover, por ejemplo en un shampoo o un jabón de baño.
- **Humectante:** se agrega el tensoactivo cuando se requiere que exista un buen contacto entre una solución y el sustrato sobre el cual actúa, por ejemplo, cuando se aplica un tinte capilar o una loción para ondular el cabello.
- **Espumante:** productos como shampoos y espumas de baño requieren de tensoactivos que ayuden a elevar la proporción de espuma.
- **Solubilizante:** los tensoactivos desempeñan su función como solubilizantes cuando el producto contiene perfumes o saborizantes difíciles de incorporar en un medio acuoso.
- **Emulsionante:** se utilizan tensoactivos como emulsionantes cuando se requiere estabilizar la mezcla de dos líquidos inmiscibles, como en el caso de una crema corporal o un acondicionador para el cabello.

Los tensoactivos se pueden clasificar por su carga en:

- Tensoactivos aniónicos
- Tensoactivos catiónicos
- Tensoactivos anfóteros
- Tensoactivos no iónicos

- **Tensoactivos aniónicos**

Se caracterizan porque la parte hidrófila de la molécula es un grupo con carga negativa como carboxilo, sulfato, sulfonato, fosfato y



siempre van acompañados de un contraión como puede ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , o trietanolamina. Este tipo de sustancias son los surfactantes primarios en productos limpiadores que hacen espuma, por ejemplo: el shampoo, los jabones líquidos para manos y cuerpo, los geles de baño y los detergentes.

Los tensoactivos aniónicos se subdividen según la manera en la que el grupo con carga negativa se une a la parte hidrófoba de la molécula.

a) Unión directa del grupo aniónico a la unidad hidrófoba

- Jabones de ácidos grasos
- Alquil sulfatos
- Alquil sulfonatos
- Alquil aril sulfonatos
- Alquil fosfatos

b) Unión del grupo aniónico por enlaces ésteres

- Sulfatos de monoglicérido
- Dialquil sulfosuccinatos
- Polietilenglicol éster sulfato

c) Unión del grupo aniónico por enlaces éteres

- Alquil éter sulfatos
- Fenol éter sulfatos
- Alquil éter carboxilatos

d) Unión del grupo aniónico por enlaces amidas

- Alcanolamida sulfatos
- Sarcosinatos

• **Tensoactivos catiónicos**

En ésta categoría se agrupa a los surfactantes cuya parte polar es un grupo que tiene carga positiva, por lo general este grupo corresponde a una amina cuaternaria y el contraión puede ser  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ .



Más que como agentes emulsionantes, los compuestos cuaternarios de amonio se utilizan como agentes germicidas o como acondicionadores para el cabello.

Algunos ejemplos de tensoactivos catiónicos se muestran en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2 Funciones de los tensoactivos catiónicos

Tensoactivo catiónico	Función
Cloruro de benzalconio	Germicida
Cloruro de bencetonio	Germicida
Bromuro de cetiltrimetilamonio	Germicida
Cloruro de cetilpiridinio	Germicida
Cloruro de estearalconio	Acondicionador

- **Tensoactivos anfóteros**

Los tensoactivos que entran en esta categoría poseen carga negativa y positiva, en otras palabras, tienen tanto un grupo aniónico como uno catiónico. Son sensibles a las variaciones de pH, de ellas depende cuál de los dos grupos se encuentre protonado y por consiguiente, el comportamiento del agente emulsionante. Se les puede clasificar como:

- a) Alquilaminoácidos
  - Alquil  $\beta$ -aminopropionatos
  - Betaínas
- b) Acilaminoácidos
  - Acil  $\beta$ -aminopropionatos
  - Acil péptidos
- c) Alquil imidazolinas



- **Tensoactivos no iónicos**

Como su nombre lo indica, los compuestos que pertenecen a este grupo no poseen dentro de su estructura una parte con carga, así que la región hidrofílica contiene varios átomos de oxígeno en forma de grupos hidroxilo o éter que le permiten formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Una de las grandes ventajas de estos materiales es que su actividad no depende del pH o la dureza del agua pues no cuentan con un grupo capaz de ionizarse. En la industria cosmética se usan como emulsionantes y solubilizantes; se dividen en:

- a) Alcanolamidas
  - Alcanolamidas de ácidos grasos
  - Dialcanolamidas de ácidos grasos
- b) Derivados de polietilenglicol
  - Alquil poliglicol éteres
  - Alquil aril poliglicol éteres
  - Ésteres de poliglicol
  - Tioéteres
- c) Derivados de polietilenimina
  - Alquilpolietilenimina
  - Polietilenimin amidas

**b) Sólidos finamente divididos**

Para que un sólido pueda ser útil como agente emulsionante su tamaño debe ser mucho menor al tamaño de las gotas y no debe disolverse en ninguna de las dos fases de la emulsión. Este tipo de agentes emulsionantes actúan formando una barrera mecánica que es capaz de prevenir la coalescencia de las gotas (ver Figura 3.7). El tipo de emulsión que se forme estará definido por la afinidad del sólido a una de las dos fases, si el compuesto posee mayor afinidad por la fase acuosa



obtendremos emulsiones o/w, mientras que si la afinidad por la fase oleosa producirá emulsiones del tipo w/o.[2]

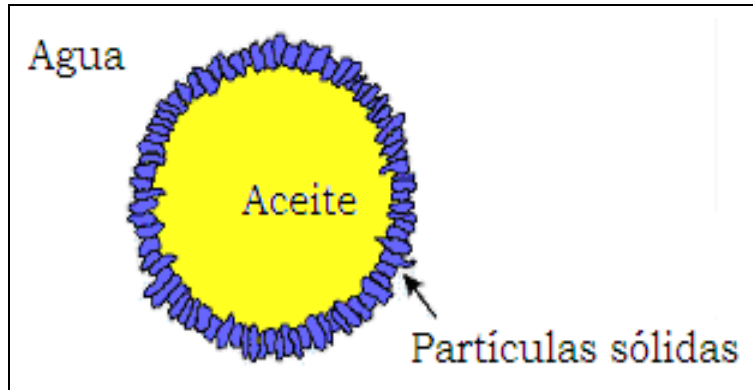


Figura 3.7. Gota de aceite estabilizada por partículas sólidas

Algunos ejemplos de este tipo de agentes emulsionantes se muestran en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Ejemplos de sólidos emulsionantes

COMPUESTO	Tipo de emulsión formada
Alúmina	W/O
Bentonita	O/W
Dióxido de titanio (recubierto)	O/W y W/O
Oxido de magnesio	W/O
Silicatos de aluminio y magnesio	O/W
Sílice	O/W

Un buen ejemplo de emulsiones que contienen este tipo de estabilizantes son los fotoprotectores que contienen filtros físicos o pantallas como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{ZnO}$ , estas sustancias pueden ser distribuidas uniformemente y actuar como estabilizantes de la emulsión.



### **c) Agentes espesantes / Emulsionantes poliméricos**

Un agente espesante puede desempeñar varios papeles dentro de una formulación cosmética, puede actuar como estabilizante, modificador reológico o agente emulsionante. Podemos decir que se trata de un emulsionante polimérico cuando tenemos un ingrediente que al ser agregado en una cierta concentración es capaz de formar redes que retardan el cremado de la formulación, manteniendo a la fase oleosa y la fase acuosa como una sola, y se utilizan también como modificadores reológicos o espesantes cuando la finalidad principal de incluirlos es modificar la viscosidad final de un producto para mejorar su apariencia, desempeño o manipulación durante el proceso de fabricación. No todos los agentes espesantes pueden considerarse emulsionantes poliméricos, pues existen compuestos que al ser colocados en una formulación sin otros emulsionantes no son lo suficientemente efectivos para permitir formar emulsiones que sean parecidas a las emulsiones tradicionales, por lo que suelen usarse en conjunto con otros emulsionantes, a este tipo de ingredientes se les considera como emulsionantes auxiliares, estabilizantes o modificadores reológicos, dentro de este grupo podemos encontrar al carbómero, la goma xantana o las celulosas por mencionar algunos ejemplos.[8]

Los agentes espesantes más utilizados hasta ahora para estabilizar emulsiones en el área cosmética han sido los carbómeros, las celulosas y las gomas, sin embargo el desempeño de las formulaciones no siempre es el deseado, pues algunas veces el sensorial percibido después de aplicar el producto puede ser un poco pegajoso debido a la presencia de dichos ingredientes (ver Tabla 3.4).



Tabla 3.4 Clasificación de los agentes espesantes

CLASIFICACIÓN		ORIGEN	PRODUCTOS
Naturales	Plantas	Exudados de árboles	Goma Baraya
			Goma de tragacanto
			Goma arábica
			Goma ghatti
		Extractos de semillas	Goma guar
			Algarrobo
			Semilla de membrillo
			Semilla de tamarindo
		Extractos de algas marinas	Carragenina
			Alginatos
	Agar		
	Extractos de árboles	Goma	
	Extractos de frutas	Pectinas	
	Granos y raíces	Almidones	
Microorganismos	Polisacáridos exocelulares	Goma Xantana	
		Dextran	
Animales	Proteína de leche	Caseína	
	Huesos y piel	Gelatina	
		Keratina	
	Secreciones de insectos	Shellac	
Naturales modificados	Plantas	Pulpa de madera y algodón	Derivados de celulosa
		Extractos de semillas	Derivados de guar
Sintéticos	Petróleo		Polímeros de ácido acrílico
			Poliacrilamidas
			Polímeros de alquilenos/ óxidos de alqueno
Inorgánicos	Dióxidos de silicio		Sílice hidratada
			Sílice





### 3.3. AGENTES ESPESANTES – EMULSIONANTES POLIMÉRICOS

Una de las formas más comunes de estabilizar una emulsión es aumentar la concentración de los componentes de la fase oleosa que brindan consistencia, como el alcohol cetílico o alcohol cetoestearílico; sin embargo desde hace algunos años existe la tendencia de adicionar polímeros conocidos como agentes espesantes. [10]

Las dos aplicaciones más comunes de los modificadores reológicos son el espesamiento de una emulsión, y la generación de tixotropía. Una fase continua más espesa hará que la coalescencia de las gotículas se retrase, sobretodo a altas temperaturas. La tixotropía es útil, tanto para el proceso como para la aplicación, pues facilita el manejo del producto, inicialmente con mucha consistencia pero capaz de ceder ante el esfuerzo mecánico.[8]

Estos polímeros se pueden encontrar comercialmente como polvos o bien dispersiones oleosas. Independientemente de cual sea el caso, al entrar en contacto con el agua el polímero se hincha aumentando su volumen y viscosidad (ver Figura 3. 8)

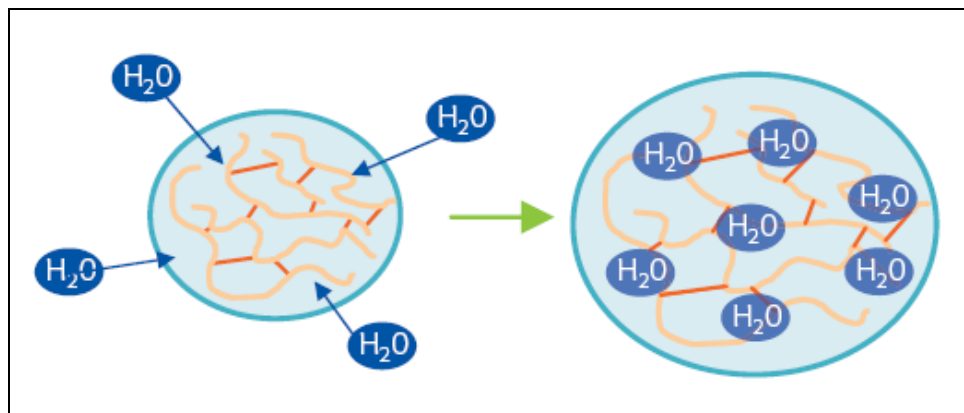


Figura 3.8 Mecanismo de hinchamiento del polímero



Las emulsiones que contienen emulsionantes poliméricos se mantienen estables debido al alto valor de cedencia que genera la adición de estos polímeros a las formulaciones. Las gotas de fase oleosa quedan protegidas y se mantienen en su lugar gracias a la red que se forma alrededor de ellas y a la cual quedan ancladas (ver Figura 3.9), evitando que se aproximen unas a otras por la alta viscosidad alcanzada gracias al hinchamiento del polímero y a la fuerza repulsiva generada por la presencia del polímero en el medio.

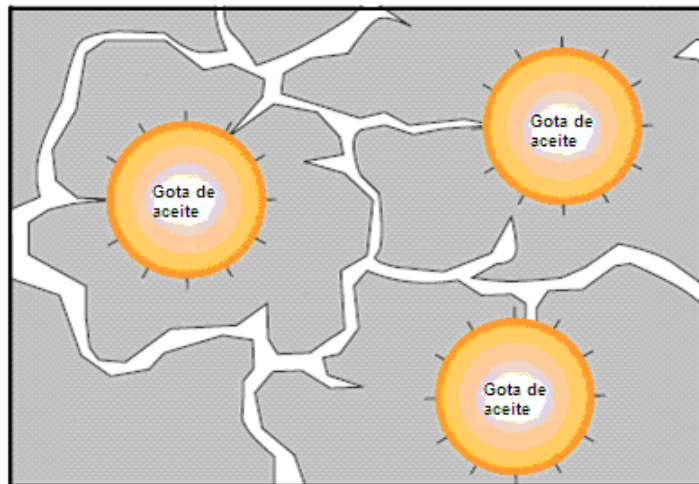


Figura 3.9 Mecanismo de acción de los emulsionantes poliméricos

Hoy en día se dispone de distintas sustancias que pueden ser utilizadas como agentes espesantes o emulsionantes poliméricos en formulaciones de aplicación cosmética, para este trabajo se utilizó un polímero comercial a base de poliacrilato de sodio para evaluar el comportamiento reológico de una crema cosmética.

### 3.4. REOLOGIA DE EMULSIONES

La Reología (del griego *Rheos*: fluir) es el estudio del flujo y la deformación de la materia cuando ésta es sometida a esfuerzos



externos.[11,17]. El estudio de la reología de los materiales es de gran importancia en la manufactura y aplicación de plásticos, lubricantes, recubrimientos, tintas, adhesivos, alimentos, medicamentos y cosméticos. Enfocándonos a este estudio en particular, también los productos cosméticos fluyen, aunque no siempre lo notamos. Por ejemplo, cuando una crema para manos sale a través de un dispensador, está fluyendo, una vez que sale del envase debe “fluir” en las manos, si se escurre entre los dedos, el consumidor pensará que hay algo mal con el producto, pues para este tipo de productos se espera el flujo característico de una elegante crema con suficiente viscosidad.

La utilidad de las mediciones reológicas es que nos proveen de información acerca de la estructura e interacciones de los componentes de una emulsión y de ellas depende la vida de anaquel, el proceso de mezclado, el paso a través de tuberías y el envasado de un producto, además de estar íntimamente relacionadas con diversos atributos sensoriales como la suavidad, cremosidad, pesadez o deslizamiento de una crema.

Para poder caracterizar el comportamiento reológico de un material es necesario definir algunos términos:

#### **3.4.1. Viscosidad.**

Esta es la medida en la que un material se resiste a fluir. Así pues en la Figura 3.10 se muestra un material que en reposo tiene una altura  $y_0$  y un grosor  $x$ . Asumiendo que la base es estacionaria y que la parte superior se puede mover, al aplicar una fuerza sobre el área de la base superior habrá un desplazamiento  $x(t)$ .



El esfuerzo cortante es la acción que causa la deformación y se define como fuerza por unidad de superficie:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

La deformación es el cambio del largo original del material debido a la aplicación de una fuerza externa:

$$\gamma = \frac{x(t)}{y_0} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

El cambio en el desplazamiento por unidad de tiempo es la velocidad de deformación o velocidad de corte:

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{y_0} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

En un fluido ideal, la fuerza de deformación es directamente proporcional a la velocidad de deformación,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

En la ecuación anterior, el coeficiente  $\eta$  es la medida en que un material se resiste a fluir, es decir, su viscosidad.

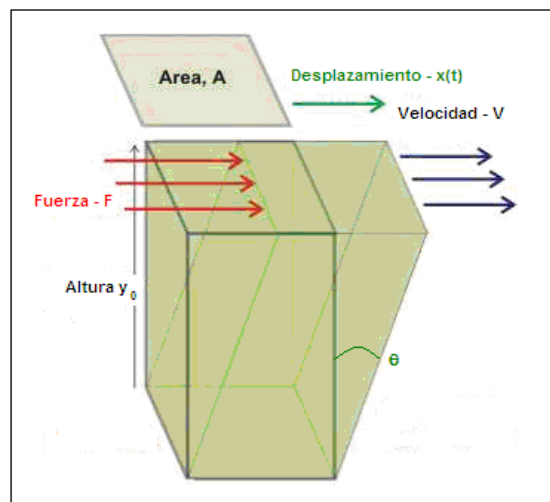


Figura 3.10 Material bajo la acción de un esfuerzo cortante



Debido a su estructura y composición, los materiales pueden presentar una gran diversidad de comportamientos reológicos, por un lado están los sólidos ideales, que son materiales que pueden cambiar su posición almacenando energía, pero cuando la fuerza es removida éstos recobran su forma original. Así pues, el acero es un ejemplo de material que se comporta como un sólido ideal y tiene las siguientes características:

- Fuerte estructura
- Rigidez
- Retienen/recobra la forma
- Almacena energía (Hooke)
- Módulo elástico  $G'$
- Aparentemente sólido

Por otro lado se encuentran los líquidos ideales, dichos materiales presentan un esfuerzo de corte directamente proporcional a velocidad de deformación (Figura 3.11) y se les conoce también como fluidos Newtonianos. Estos fluidos ideales, se deforman de manera irreversible, disipando la energía de deformación. El agua, se comporta como un fluido ideal con las siguientes características:

- Estructura débil
- Fluidez
- Pierde la forma
- Disipa la energía (Newton)
- Módulo Viscoso  $G''$

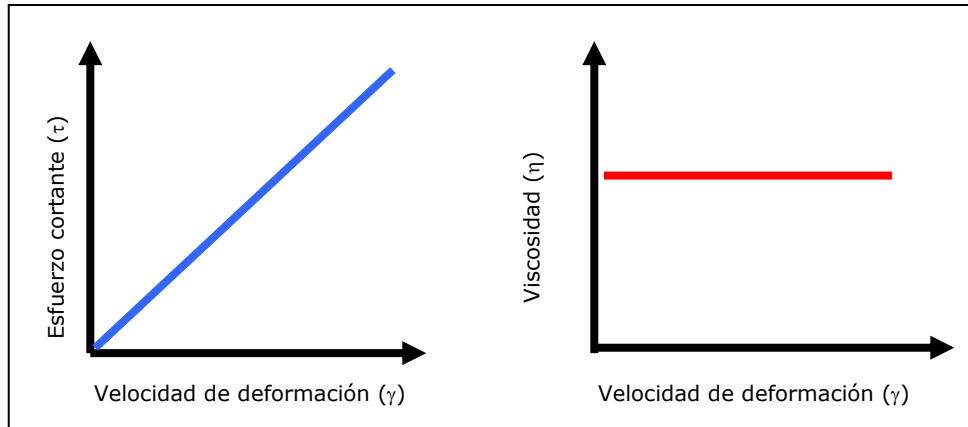


Figura 3.11 Curvas de flujo y de viscosidad de un líquido Newtoniano.

Por su parte, Hooke y Newton marcan los extremos de lo que se conoce como un sólido y un líquido ideales respectivamente, pero la mayoría de los materiales que conocemos no se comportan de esta manera, sino como sólidos parcialmente elásticos y fluidos no newtonianos (ver Figura 3.12).

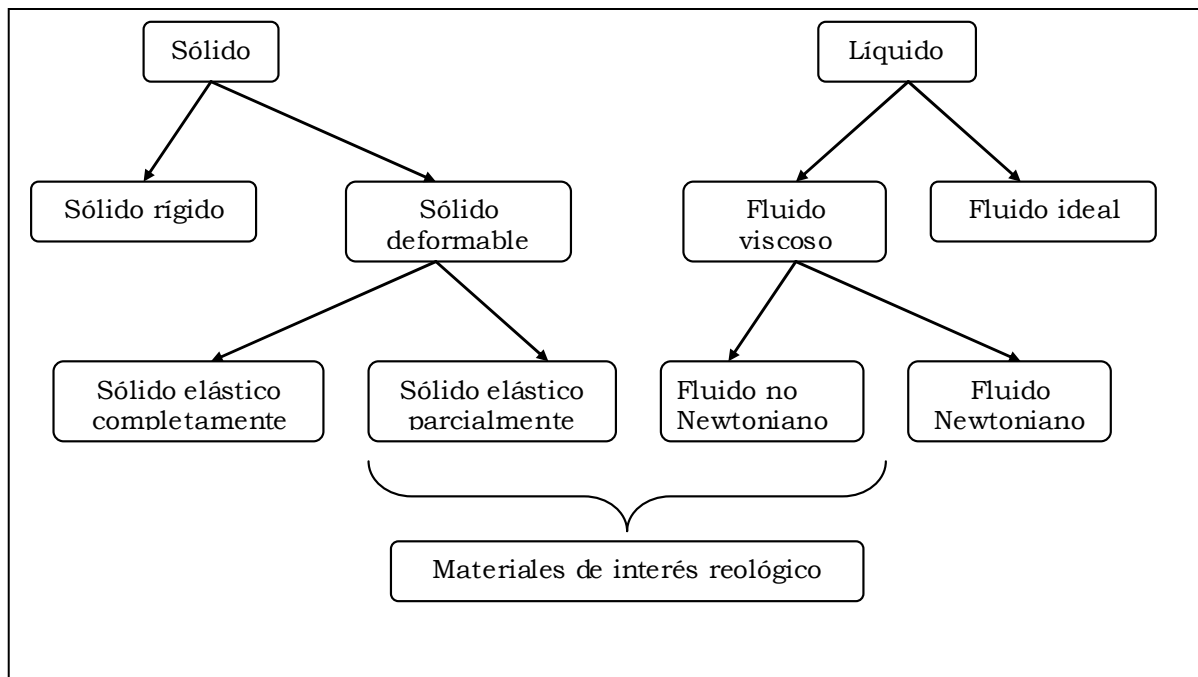


Figura 3.12 Materiales de interés reológico



La viscosidad de muchos materiales disminuye conforme aumenta la velocidad de deformación. Este comportamiento se conoce como "adelgazante", que quiere decir que la resistencia del material a fluir disminuye y la energía requerida para mantener el flujo a altas velocidades de deformación se reduce. Estos materiales se conocen como pseudoplásticos (ver Figura 3.13).

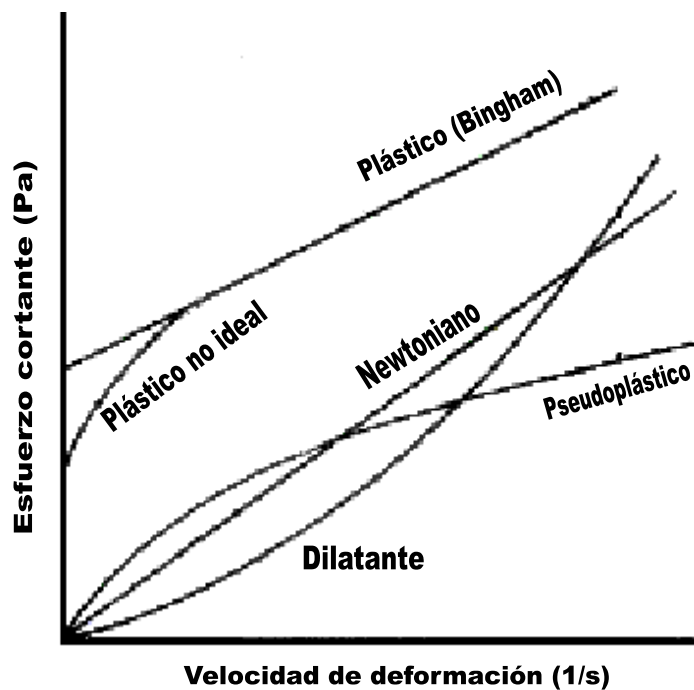


Figura 3.13 Curvas de flujo de los distintos tipos de fluidos.

En el caso de los fluidos dilatantes la viscosidad se incrementa cuando la velocidad de deformación aumenta (Figura 3.13). Este comportamiento es típico de las pastas que contienen plastificantes o cuando la estructura se forma como el resultado de un esfuerzo de corte como en el caso de los polímeros iónicos. Fluidos con punto de cedencia, este tipo de fluidos requieren de la aplicación de un esfuerzo mínimo conocido como valor de cedencia para comenzar a fluir y después exhiben un



comportamiento de adelgazamiento a la cizalla o newtoniano. Estos materiales cambian su comportamiento de sólido a líquido, y su viscosidad puede cambiar en función del incremento de la velocidad de deformación. Si el valor de cedencia está bien definido el material es un plástico ideal y se ajusta al modelo de Bingham, pero si el esfuerzo cortante va aumentando poco a poco conforme aumenta la velocidad de deformación se designa como un plástico no ideal (Figura 3.13). [11]

Otro tipo de fluidos son los que se pueden clasificar como dependientes del tiempo (Figura 3.14) que a su vez se dividen en tixotrópicos, si su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos reopécticos si su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

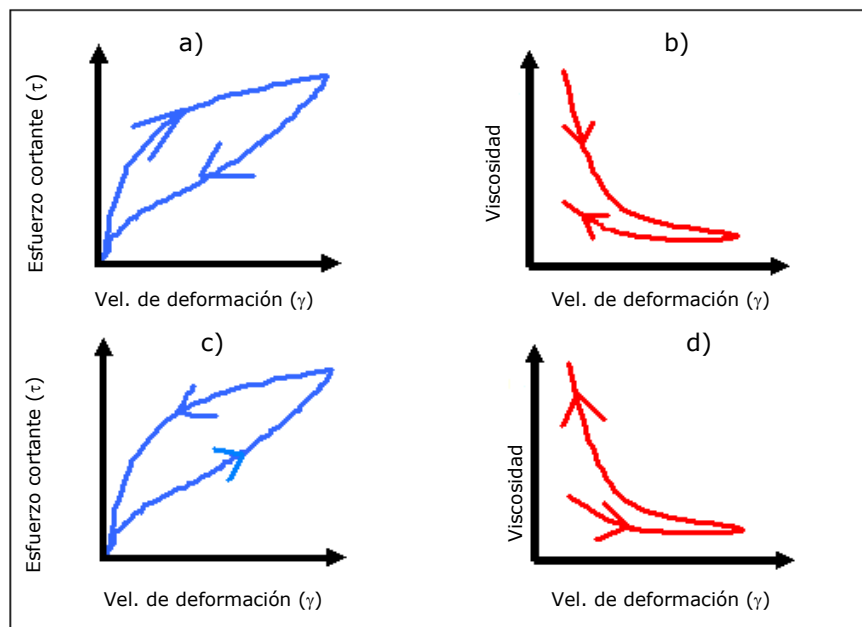


Figura 3.14 Curvas de flujo y viscosidad de un fluido tixotrópico (a y b) y reopéctico (c y d)





### **3.4.2. Viscoelasticidad**

La mayoría de los materiales no son completamente líquidos Newtonianos ni tampoco se pueden considerar como totalmente sólidos, sino que presentan al mismo tiempo un comportamiento con propiedades correspondientes tanto al módulo viscoso como al módulo elástico y se les conoce como materiales viscoelásticos.[14]

El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de la naturaleza de éstos pero también del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema el cual se define como el tiempo que le toma al sistema relajar algún esfuerzo aplicado.

Cuando el cuerpo es sometido a un esfuerzo o a una deformación, en su interior se generan "reacomodos" moleculares que requerirán tiempos finitos de acuerdo a la estructura del material. Cuando el tiempo invertido en estos es menor al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describirá como "comportamiento viscoso". En consecuencia, cuando los reacomodos en el interior del cuerpo se llevan a cabo en tiempos muy grandes, mayores al tiempo de observación, el comportamiento se describe como "elástico".

#### **3.4.2.1. Viscoelasticidad lineal**

La viscoelasticidad lineal es aplicada cuando la deformación encontrada por los materiales es suficientemente pequeña para que el material no modifique su estado de equilibrio, una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas medidas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado, y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia del tiempo son



descritos generalmente por ecuaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado. Como se mencionó anteriormente, los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos. El comportamiento viscoelástico es inherente a todas las dispersiones y/o emulsiones. Dicho comportamiento es particularmente relevante en situaciones de movimiento inconstante, esto es, cuando los esfuerzos o deformaciones están cambiando con el tiempo. Por lo que la respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular o predecir el comportamiento a una escala macroscópica.[21]

Uno de los modelos que describe el comportamiento viscoelástico es el de *Maxwell*. A partir de este modelo se pueden obtener funciones que representen los módulos de almacenamiento y disipación o pérdida ( $G'$  y  $G''$ ) [13] , resultando las siguientes ecuaciones:

$$G' = \eta_0 \frac{\lambda w^2}{1 + (\lambda w)^2} = G \frac{(\lambda w)^2}{1 + (\lambda w)^2} \quad (1)$$

$$G'' = \eta_0 \frac{w}{1 + (\lambda w)^2} = G \frac{\lambda w}{1 + (\lambda w)^2} \quad (2)$$

Donde, tenemos que:

$G$  = Módulo de rigidez

$G'$  = Módulo de almacenamiento

$G''$  = Módulo de pérdida

$\eta_0$  = Viscosidad a bajas velocidades de cizalla simple



$\lambda$  = tiempo de relajación de esfuerzos

$\omega$  = Frecuencia de oscilación

En la viscoelasticidad lineal las funciones materiales: los módulos de almacenamiento,  $G'$  y de pérdida,  $G''$ , indican la cantidad de energía que se almacena en el material en cada ciclo de deformación, y el último es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de deformación.

De esta manera, para un sólido perfectamente elástico, donde toda la energía se almacena y se recupera en cada ciclo,  $G'$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán en fase ( $\delta=0$ ); contrariamente, para un líquido perfectamente viscoso, donde toda la energía se disipa en forma de calor,  $G''$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán desfasados  $90^\circ$ . Por lo tanto, para un material viscoelástico donde tanto la componente elástica como la viscosa están presentes, el ángulo de desfasamiento ( $\delta$ ) tendrá un valor intermedio entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  [8,14,15] (ver Figura 3.15).

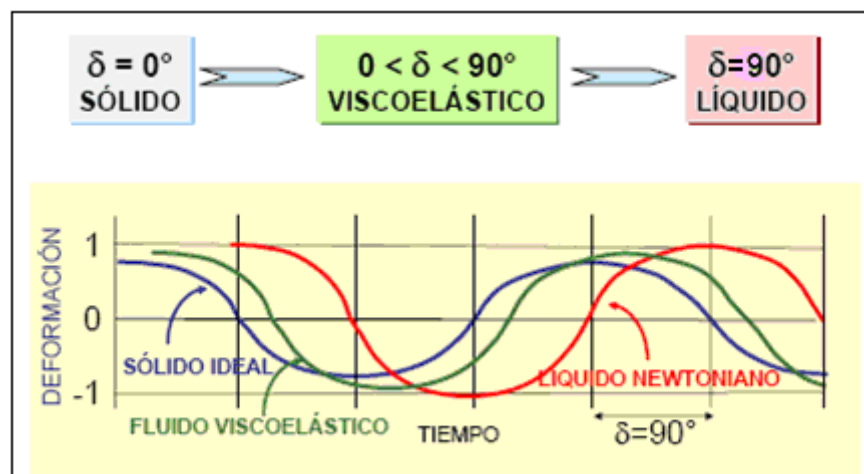


Figura 3.15 Desfasamiento del ángulo de deformación



Para la mayoría de los materiales estructurados con pesos moleculares altos (por encima del peso molecular crítico  $M_C$ , el cual se define como el peso molecular en donde se empiezan a observar interacciones entre cadenas) se han identificado cuatro zonas viscoelásticas: vítrea, transición, meseta o plástica, y terminal o de flujo (ver Figura 3.16).

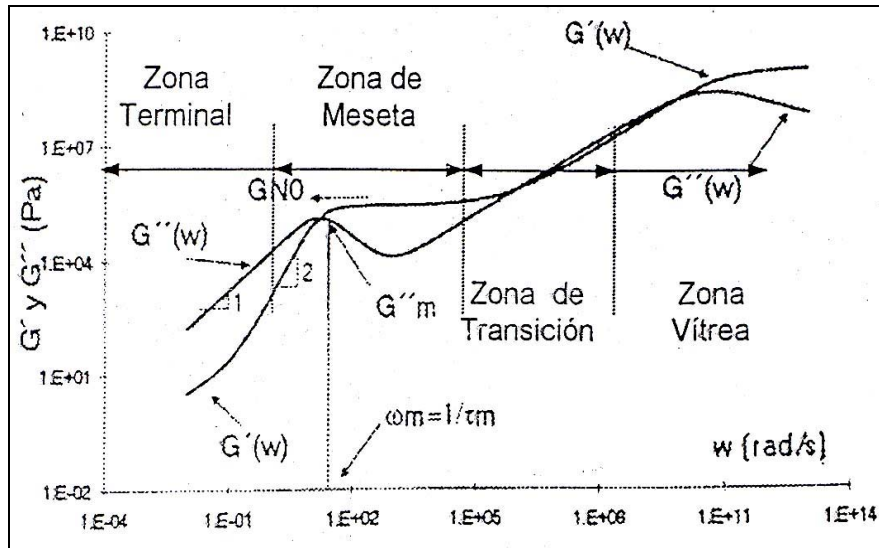


Figura 3.16. Curva maestra para los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) en el dominio de la frecuencia

Con lo descrito anteriormente, se puede observar en los espectros dos tiempos de relajamiento: en la región de transición, para tiempos de relajación cortos; y en la terminal, para tiempos de relajación largos. En la zona de transición las propiedades viscoelásticas están dominadas por rearrreglos de segmentos moleculares, los cuales son lo suficientemente cortos para no depender tanto de entrecruzamientos con otras cadenas, como del peso molecular de las mismas. En cambio, en la zona terminal y de meseta las propiedades son dominadas por diferentes factores que imponen al sistema restricciones topológicas, como es la presencia de una red de entrecruzamientos, las cuales impiden de manera significativa movimientos, configuraciones de largo alcance. Por lo tanto,



en el estudio de estos procesos de relajación más lentos se deben considerar tanto el peso molecular como la distribución del peso molecular de las cadenas del sistema. [12]

En base a lo anterior, el estudio de las propiedades reológicas para este tipo de emulsiones tiene gran interés desde el punto de vista mecánico, ya que estas propiedades influyen durante el procesado industrial de estos materiales; por otro lado, la causa física de dichas propiedades está en las múltiples conformaciones que pueden adoptar las macromoléculas y en la interacción entre ellas, las cuales generan una amplia gama de comportamientos funcionales de gran interés en aplicaciones industriales.



## IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparación de las emulsiones

El procedimiento utilizado para la preparación de las cremas se describe a continuación:

1. En un vaso de precipitados pesar la cantidad de agua deionizada indicada.
2. Colocar una propela marina de cuatro aspas a 1/3 de distancia del fondo del vaso respecto al nivel del agua.
3. Incorporar el agente espesante al agua y mantener en agitación hasta obtener una fase homogénea; conforme se va hidratando el polímero se debe aumentar las revoluciones por minuto de la propela hasta observar la formación de un vórtex en el centro del vaso.
4. Verter cerca del vórtex cada uno de los componentes restantes, permitiendo que se incorporen por completo antes de agregar el siguiente.
5. Medir el pH de la formulación y ajustar en caso de ser necesario con trietanolamina o solución de ácido cítrico.

### 4.2. Características del polímero

El polímero utilizado como espesante fue un poliacrilato de sodio, la sal sódica del ácido poliacrílico  $(C_3H_4O_2)_x \cdot xNa$  (Ver Figura 4.1). Se trata de un polímero sintético que puede funcionar como absorbente, estabilizante de emulsiones, formador de película, polímero fijador, emoliente y agente modificador de viscosidad o espesante. Otros de sus nombres técnicos son: Acido poliacrílico, sal sódica del ácido 2-propenóico, sal sódica del homopolímero de ácido acrílico.

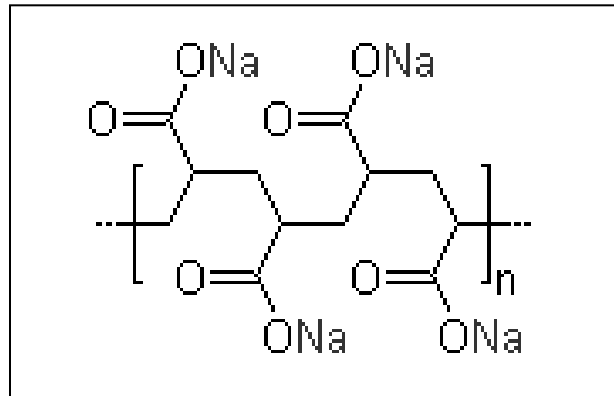


Figura 4.1 Estructura del Poliacrilato de sodio

Con el fin de evaluar la respuesta mecánica del polímero, se prepararon distintas formulaciones de crema, variando el pH y la concentración del agente estabilizante, de acuerdo al diseño experimental mostrado en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Emulsiones evaluadas

% Polímero	pH	pH	pH
1.0	4.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2	9.0 ± 0.2
1.5	4.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2	9.0 ± 0.2
2.0	4.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2	9.0 ± 0.2

### 4.3. Caracterización reológica

La caracterización reométrica fue llevada a cabo mediante un reómetro de esfuerzos controlados AR2000 (TA Instrument Ltd., Crwaley, UK) (Figura 4.2). La temperatura fue controlada mediante un baño de agua (Haake, F2) conectado a un sistema Peltier.



Figura 4.2. Reómetro de esfuerzos controlados (modelo AR2000)

#### 4.3.1. Pruebas de cizalla simple

Las mediciones a cizalla simple fueron determinadas a diferentes temperaturas (10, 25 y 45°C) sobre un rango de velocidad de corte de 1 a 600  $s^{-1}$ . Se empleó una geometría de cilindros concéntricos de aluminio (doble Gap, diámetros del cilindro interno, 20.38 mm; diámetro del cilindro externo, 21.96 mm y altura de 59.50 mm) para las muestras de pHs bajos y una geometría de platos paralelos para las muestras de pH altos y concentraciones altas de polímero. La viscosidad fue estimada en función de la velocidad de corte,  $\eta(\dot{\gamma})$ . Los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo reológico de Ostwald-de Waele.

#### 4.3.2. Prueba de cizalla oscilatoria de baja amplitud de deformación.

La región viscoelástica lineal fue determinada para las muestras a través de un barrido de deformación a una frecuencia fija de 31.42 rad/s. Las propiedades viscoelásticas (módulo de almacenamiento  $G'$  y módulo de





pérdida  $G''$ ) de todas las emulsiones fueron determinadas dentro de la región viscoelástica lineal; a fin de evitar colapsar la estructura del material, ya que este tipo de pruebas de pequeña amplitud de deformación son pruebas no destructivas. Las pruebas de barrido de frecuencia fueron llevadas a diferentes temperaturas (10, 25 y 45°C) en un rango de frecuencia angular de 1-600 rad/s, para todas las muestras.

La amplitud de la deformación para las mediciones de barrido de frecuencia fue estimada previamente mediante pruebas de barrido de deformación y fijada como constante para todos los casos. Todas las pruebas tanto de cizalla simple como viscoelásticas se realizaron al menos por duplicado. Antes de iniciar el estudio reométrico se verificó que las deformaciones fueran hechas en la zona de viscoelasticidad lineal (ver Figura 4.3), para que las funciones materiales obtenidas estuvieran en función únicamente de la estructura del material y del tiempo, y no de la magnitud del esfuerzo o deformación impuesta al material. Las mediciones se hicieron a tres temperaturas diferentes 10, 25 y 45°C.

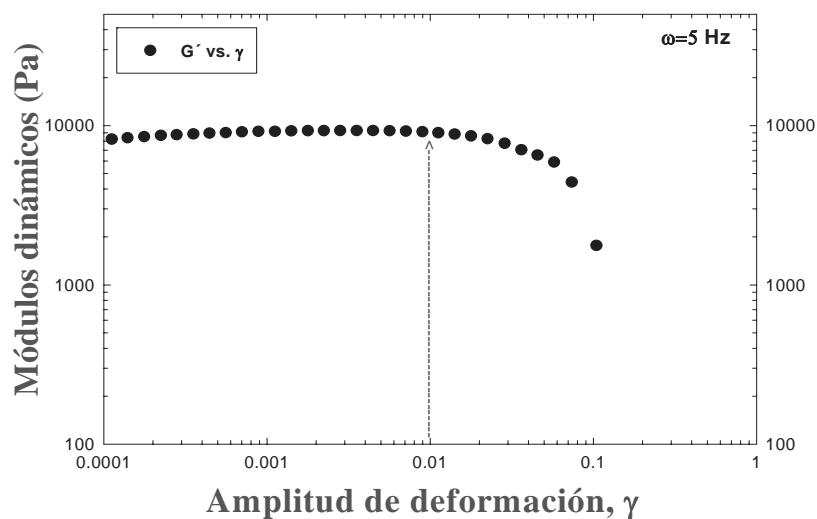


Figura 4.3. Zona de viscoelasticidad lineal



En este tipo de pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de deformación se sigue la evolución de los módulos  $G'$  (de almacenamiento o elástico) y  $G''$  (de pérdida o viscoso) a fin de investigar el comportamiento en la estructura del material a las diferentes condiciones a las que es sometido. Por otro lado, las gráficas de módulo complejo ( $G^*$ ) ante frecuencia ( $\omega$ ) y las de ángulo de fase ( $\delta$ ) ante frecuencia ( $\omega$ ), son otra forma comúnmente empleada para representar el comportamiento reológico de estos materiales, cabe mencionar que en estas gráficas está representada la temperatura de manera implícita. Algunos autores en la literatura emplean estos diagramas para tratar de explicar la morfología de las emulsiones resultantes con polímero, ya que el módulo complejo ( $G^*$ ) es una medida de la resistencia del material a la deformación que se obtiene de la sumatoria de los módulos. Del mismo modo el ángulo de fase ( $\delta$ ) es una medida del comportamiento viscoelástico del material, obtenida de la división del módulo viscoso entre el elástico. Ambas variables se consideran como una medida del cambio en la estructura de este tipo de materiales.



## V. RESULTADOS

### 5.1. Resultados de flujo a cizalla simple

#### 5.1.1. Efecto de la concentración

Curvas de flujo a la cizalla simple [ $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ ] como función de la concentración, temperatura y pH de la emulsión se muestran en las Figuras 5.1 a 5.3. El comportamiento que exhibieron todas las muestras en general es el de un fluido no newtoniano del tipo de adelgazamiento al flujo ( $n < 1$ ), es decir, la viscosidad disminuye conforme aumenta la velocidad de corte. Este comportamiento es el resultado de un efecto de orientación de las cadenas poliméricas presentes en dirección resultante al flujo inducido por la velocidad de corte, mostrando una menor interacción entre las cadenas adyacentes, y en consecuencia disminuyendo su viscosidad.

Los resultados experimentales se ajustaron adecuadamente empleando el modelo de la ley de la potencia. El modelo de Ostwald está dado por:

$$\eta = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación. 5.1}$$

donde, K es el índice de consistencia ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) y n es el índice de comportamiento al flujo. Los parámetros n y K son obtenidos por medio de un análisis de regresión lineal. Los parámetros reológicos empleando el modelo de la ley de la potencia, se resumen en la Tabla 5.1. donde se aprecia que la viscosidad de la muestras exhibe un comportamiento newtoniano a pH bajos para todas las concentraciones estudiadas (Ver apéndice 1.1).



En la Figura 5.1, se aprecia el efecto de la concentración, mostrando a todas las condiciones un comportamiento no newtoniano del tipo de adelgazamiento al flujo ( $n < 1$ ).

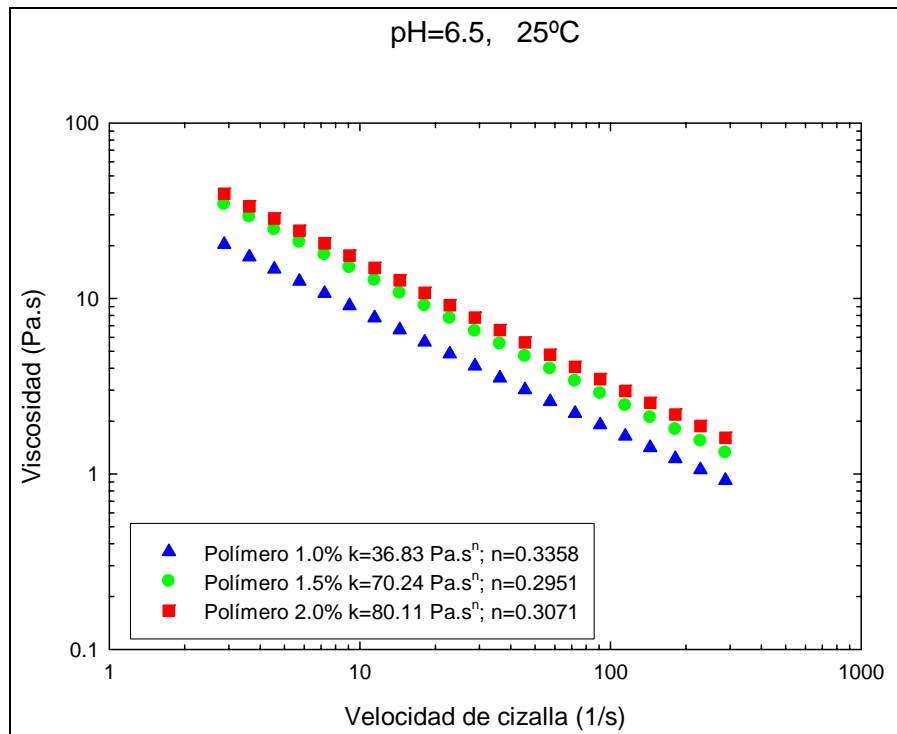


Figura 5.1 Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes concentraciones de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijos el pH=6.5 y la temperatura 25°C

### 5.1.2. Efecto de la temperatura

En la Figura 5.2 se puede observar que la temperatura no es un factor que genere cambios macroestructurales sustanciales en el comportamiento al flujo del polímero. Tanto en la Figura 5.2 como en la tabla 5.1 podemos observar que a pesar de que la temperatura cambie, el índice de flujo ( $n$ ) se mantiene constante, es decir, este material es estable a la temperatura a las condiciones de estudio, donde se aprecia que la viscosidad de la muestras exhibe un comportamiento no



newtoniano para todas las temperaturas y concentraciones estudiadas (Ver apéndice 1.2).

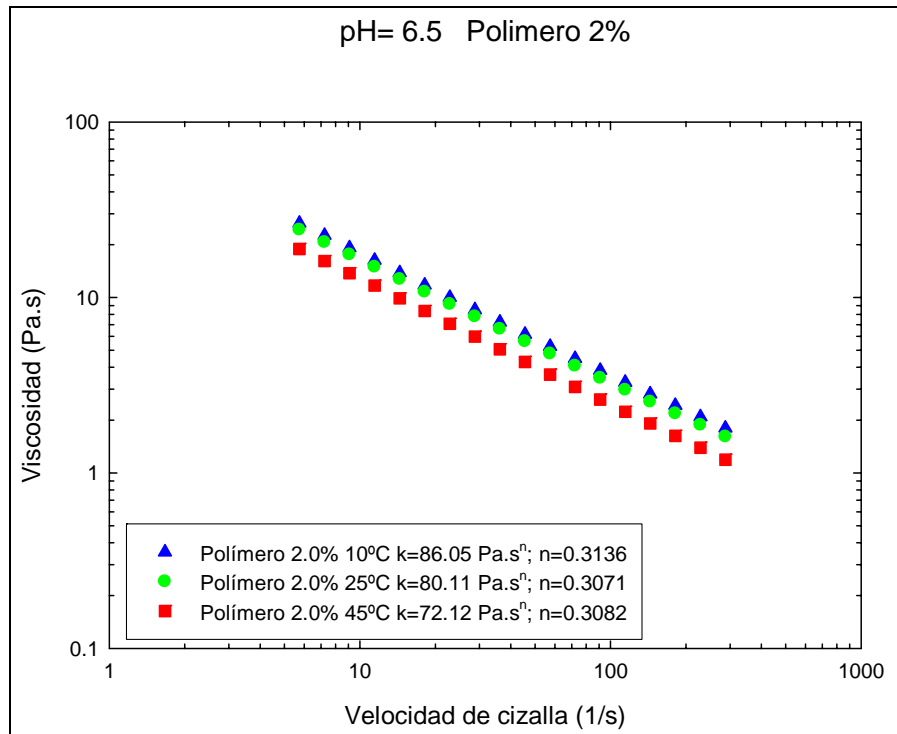


Figura 5.2 Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes temperaturas (10, 25 y 45°C) manteniendo fijos el pH=6.5 y la concentración de polímero a 2.0% (p/p).

### 5.1.3. Efecto del pH

La Figura 5.3 es una muestra representativa del efecto que tiene el pH sobre la emulsión, en la que se observa claramente que el polímero tiene un comportamiento pseudoplástico a pH 6.5 y pH 9.0, sin embargo, éste no es el caso de las formulaciones de pH 4.0, que reflejan un comportamiento newtoniano y un índice de consistencia mucho menor que el de las emulsiones con pHs mayores (ver Apéndice 1.3). La disminución del pH refleja en la emulsión una pérdida de la estructura. El impacto del pH es menor conforme aumenta la concentración del polímero, esto debido a que se forma una red más



estable al flujo. De las gráficas se deduce que para pHs bajos el flujo es prácticamente newtoniano, y para pHs altos el comportamiento es pseudoplástico, con formación de redes más estables al flujo.

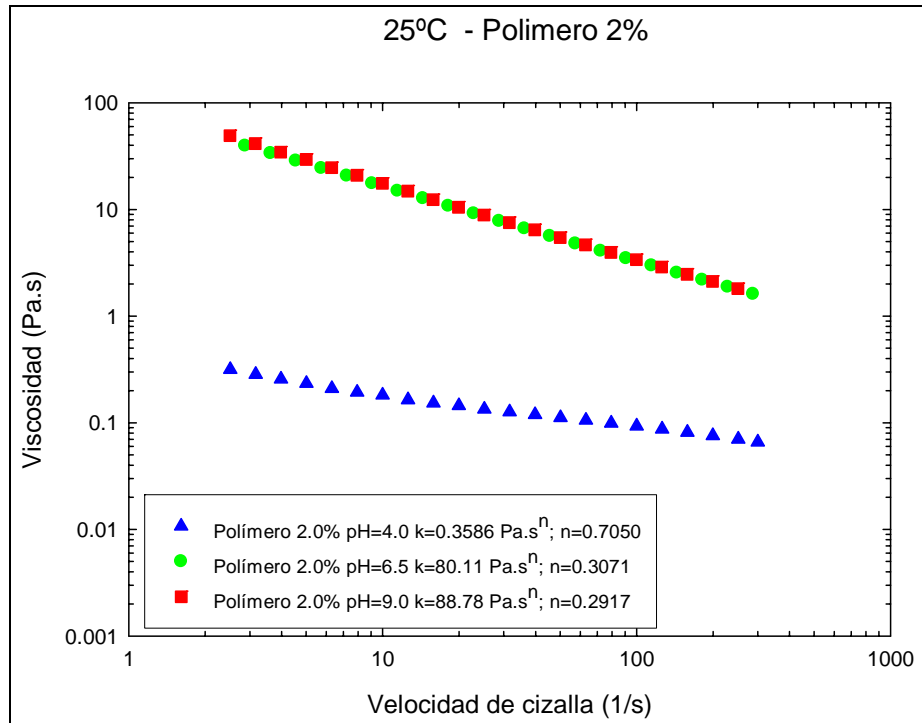


Figura 5.3. Curvas de viscosidad a la cizalla a diferentes pHs (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijos la temperatura 25°C y la concentración de polímero a 2.0% (p/p).



Tabla 5.1. Datos reológicos para las emulsiones  
( $\omega=10$  rad/s)

%	pH	Temp (°C)	Comportamiento al flujo		
			Modelo	K (Pa.s)	n
1.0	4.0	10.0	Ostwald	0.02104	0.8780
1.0	4.0	25.0	Ostwald	0.01501	0.8793
1.0	4.0	45.0	Ostwald	$9.149 \times 10^{-3}$	0.8964
1.5	4.0	10.0	Ostwald	0.1575	0.7809
1.5	4.0	25.0	Ostwald	0.1081	0.7984
1.5	4.0	45.0	Ostwald	0.05966	0.8328
2.0	4.0	10.0	Ostwald	0.4722	0.6886
2.0	4.0	25.0	Ostwald	0.3586	0.7050
2.0	4.0	45.0	Ostwald	0.1983	0.7507
1.0	6.5	10.0	Ostwald	37.36	0.3302
1.0	6.5	25.0	Ostwald	36.83	0.3358
1.0	6.5	45.0	Ostwald	29.88	0.3403
1.5	6.5	10.0	Ostwald	75.23	0.3021
1.5	6.5	25.0	Ostwald	70.24	0.2951
1.5	6.5	45.0	Ostwald	64.49	0.2926
2.0	6.5	10.0	Ostwald	86.05	0.3136
2.0	6.5	25.0	Ostwald	80.11	0.3071
2.0	6.5	45.0	Ostwald	72.12	0.3082
1.0	9.0	10.0	Ostwald	30.69	0.3312
1.0	9.0	25.0	Ostwald	29.23	0.3229
1.0	9.0	45.0	Ostwald	33.27	0.2925
1.5	9.0	10.0	Ostwald	51.20	0.3204
1.5	9.0	25.0	Ostwald	49.80	0.3104
1.5	9.0	45.0	Ostwald	63.36	0.2703
2.0	9.0	10.0	Ostwald	86.80	0.3041
2.0	9.0	25.0	Ostwald	88.78	0.2917
2.0	9.0	45.0	Ostwald	127.7	0.2554



## 5.2. Resultados de viscoelasticidad lineal

Los resultados muestran que las emulsiones a base de este tipo de polímeros con diferentes concentraciones (1, 1.5 y 2% p/p) tienen diferentes comportamientos mecánicos a diferentes condiciones impuestas (concentración, temperatura y pH). La caracterización de la respuesta viscoelástica lineal se presenta en términos de los módulos elástico ( $G'$ ), viscoso ( $G''$ ), complejo ( $G^*$ ) y del ángulo de fase ( $\delta$ ) en función de la frecuencia.

### 5.2.1. Efecto de la concentración

En la Figura 5.4 se muestra la evolución de los módulos  $G'$  y  $G''$  respecto a la frecuencia a diferentes concentraciones del polímero modificador (1.0, 1.5 y 2.0% p/p). Los resultados muestran un comportamiento viscoelástico muy similar para las emulsiones con 1.5% y 2.0% de polímero, distinto al de las emulsiones con 1% en particular el módulo asociado a la estructura que es la componente elástica, siendo  $G'_{2\%} > G'_{1\%}$ , a condiciones fijas de temperatura y pH (ver Apéndice 2.1).

Al aumentar la concentración de polímero la distancia entre  $G'$  y  $G''$  disminuye, esto se debe a que aumenta el grado de entrecruzamiento, esto se puede observar claramente en el apéndice 2.1.



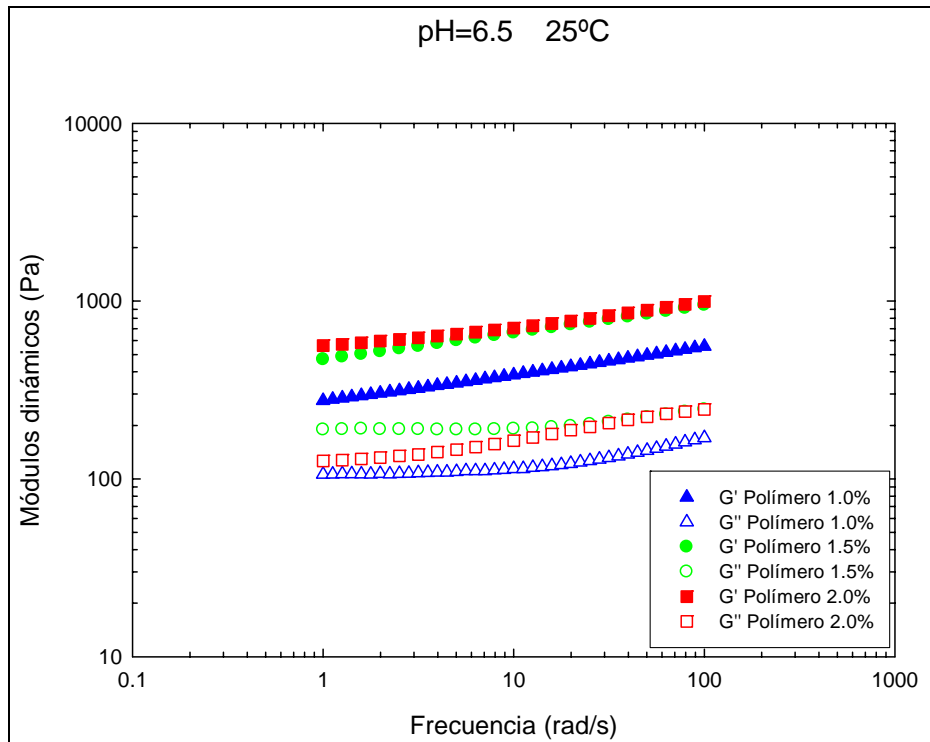


Figura 5.4. Evolución de módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) respecto a la frecuencia, en función de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) en la emulsión manteniendo fijos el  $\text{pH}=6.5$  y la temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2. Efecto de la temperatura

La Figura 5.5 muestra que los valores para el módulo elástico y el módulo viscoso son casi los mismos independientemente de la temperatura a la que sea sometida la emulsión. En todos los  $\text{pH}$ s y todas las concentraciones de polímero se presenta la misma tendencia (Ver Apéndice 2.2), a  $10^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$  los módulos tienen un valor muy similar, sin embargo también se aprecia cómo los módulos sufren cambios viscoelásticos más evidentes a temperaturas altas en las emulsiones a condiciones fijas de  $\text{pH}$  y concentración, muestran un comportamiento con mayor carácter viscoso y menos elástico.

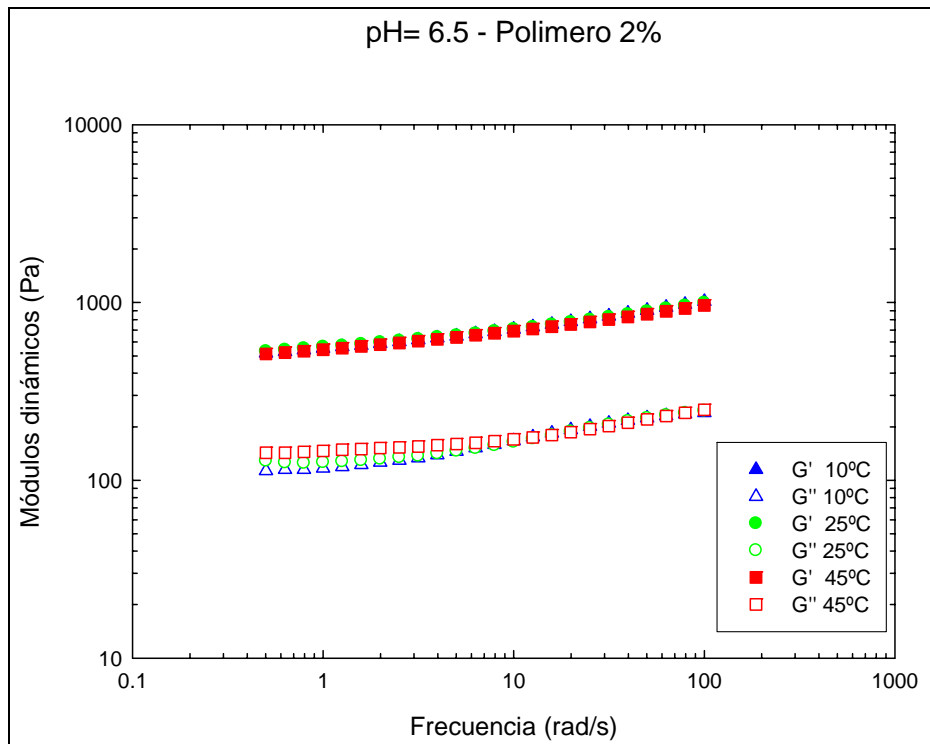


Figura 5.5. Evolución de los módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) respecto a la frecuencia, en función de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijos el pH=6.5 y la concentración de polímero 2.0% (p/p).

### 5.2.3. Efecto del pH

El efecto del pH sobre el polímero se ejemplifica en la Figura 5.6, donde para el pH 6.5 y pH 9.0 el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el de pérdida ( $G''$ ) son muy similares, con un comportamiento en el que predomina su componente elástica sobre su componente viscosa ( $G' > G''$ ), no así para las emulsiones de pH 4.0, que además de presentar valores inferiores de su respuesta mecánica ( $G'$  y  $G''$ ) respecto a las formulaciones muestran un dominio del módulo viscoso sobre el módulo elástico en todos los casos ( $G'' > G'$ ). (Ver Apéndice 2.3).

En el apéndice 2.3 se puede observar que los módulos de las emulsiones en las que pH=4.0 se van acercando uno al otro conforme aumenta el



tiempo (frecuencias bajas) y aumenta la concentración de polímero. En la siguiente sección se discuten estos resultados.

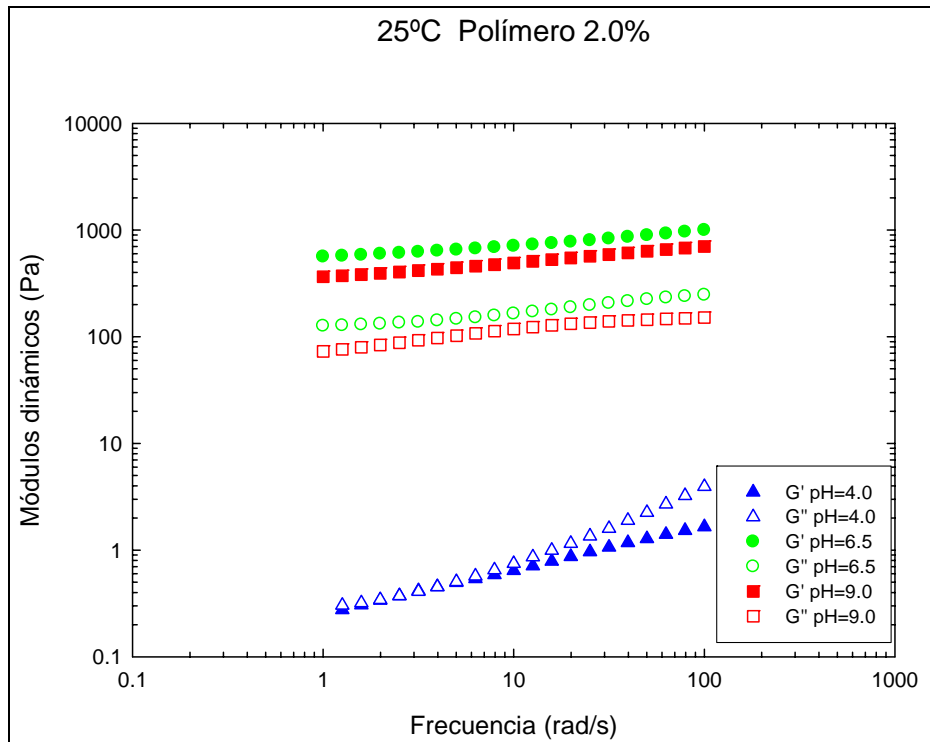


Figura 5.6. Evolución de los módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) respecto a la frecuencia, en función del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=25°C y la concentración de polímero 2.0% (p/p).

### 5.3. Discusión de resultados

En las emulsiones las interacciones entre el polímero modificador a condiciones fijas de pH y temperatura a concentraciones altas (>1%, p/p) sugieren un cambio en las propiedades viscoelásticas con respecto a las concentraciones bajas, debido a la formación de una red polimérica más estable al flujo. Las mezclas presentan un incremento en su comportamiento viscoelástico a temperaturas bajas y a medida que aumenta la concentración del polímero. Por otro lado, a partir de una concentración de 1.5% (p/p) de polímero modificador, los cambios



termomecánicos son más evidentes con respecto a las demás concentraciones de polímero; como ya se mencionó anteriormente a esta concentración el polímero comienza a interactuar más con los demás constituyentes de la emulsión cambiando su estructura, y por lo tanto sus propiedades termomecánicas; así pues, la naturaleza de la red polimérica es dependiente de la concentración del polímero y de la interacción del polímero a las condiciones ambientales impuestas.

### ***5.3.1 Discusión del efecto de la concentración***

En la Figura 5.7 a) se muestra la evolución del módulo complejo ( $G^*$ ) y delta, respecto a la frecuencia a diferentes concentraciones del polímero modificador (1.0, 1.5 y 2.0% p/p), manteniendo un pH de 6.5 y temperatura en 25°C. En este diagrama se aprecia que a concentraciones altas de polímero:

Las emulsiones muestran un comportamiento viscoelástico casi igual con respecto a la concentración ( $G^*_{2\%} > G^*_{1\%}$ ), a condiciones fijas de temperatura y pH, y su viscoelasticidad aumenta ligeramente conforme se incrementa la concentración del polímero (tabla 5.2), posiblemente debido a la formación de una red más estable al flujo.

En la figura 5.7 b) se grafica el valor del ángulo de fase ( $\delta$ ) que para todas las concentraciones es  $<90^\circ$  y por lo tanto el comportamiento es predominantemente elástico cuando se mantienen condiciones fijas de pH=6.5 y temperatura 25°C.

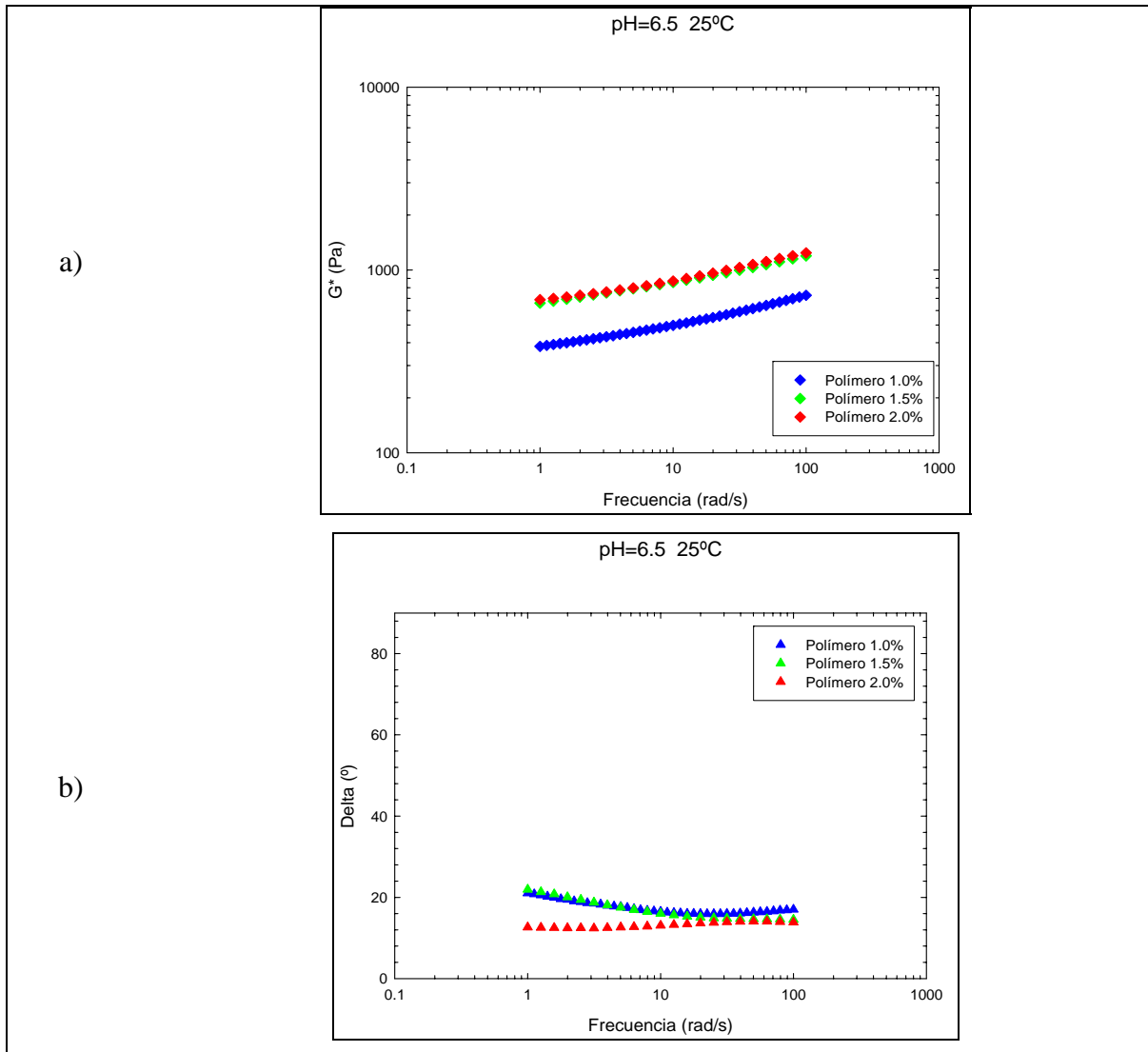


Figura 5.7 Módulo complejo y delta vs Frecuencia. Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijos el pH=6.5 y la temperatura 25°C

### 5.3.2 Discusión del efecto de la temperatura

El módulo complejo ( $G^*$ ) y delta no presenta cambios termomecánicos evidentes conforme se modifica la temperaturas en las emulsiones a condiciones fijas de pH y concentración, se puede decir que esto se debe a la posible formación de una red mecánicamente más estable al flujo y a la temperatura.



El comportamiento de estas mezclas es predominantemente elástico pues el ángulo de fase tiene un valor cercano a lo  $13^\circ$  para todas las temperaturas.

Las gráficas del apéndice 3 permiten observar que conforme aumenta la temperatura el punto de cruce de  $G^*$  y  $\delta$  se recorre a los valores de alta frecuencia conforme aumenta la temperatura, esto indica que el cambio morfológico en la estructura de la emulsión ocurrirá a tiempos más cortos.

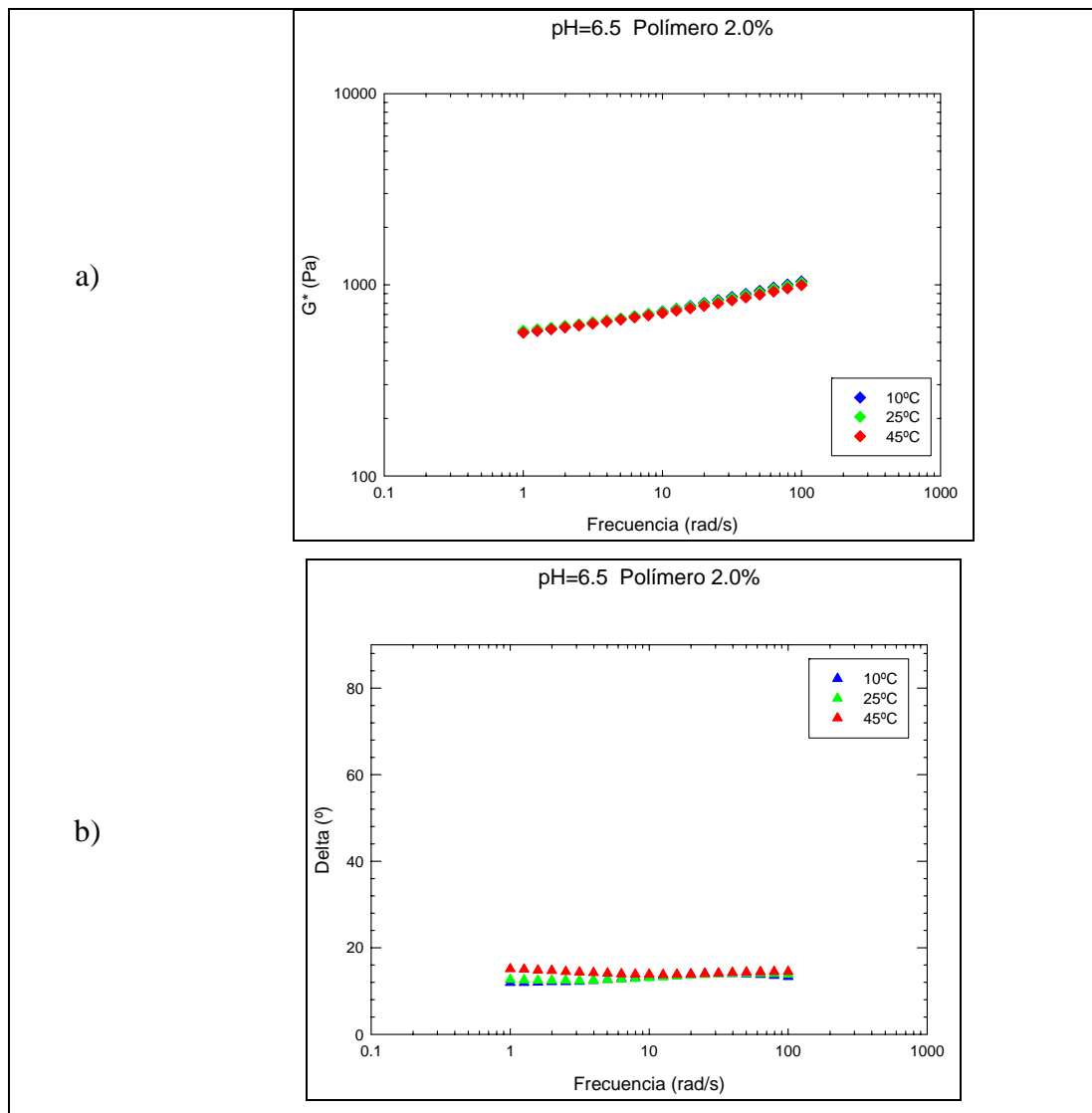


Figura 5.8 Módulo complejo y delta vs Frecuencia. Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijos el pH=6.5 y la concentración de polímero 2.0% (p/p).



### ***5.3.3 Discusión sobre el efecto del pH***

El efecto del pH sobre el polímero se ejemplifica en la Figura 5.9, donde para el pH 6.5 y pH 9.0 el módulo complejo ( $G^*$ ) y el ángulo de fase ( $\delta$ ) son muy similares, no así para las emulsiones de pH 4.0, que además de presentar valores inferiores de su respuesta mecánica, también poseen un ángulo de fase mucho mayor (alrededor de los  $80^\circ$ ) a altas frecuencias o tiempos muy cortos respecto a las otras formulaciones. El valor del ángulo de fase nos indica que las emulsiones con valores de pH bajos tienen un comportamiento predominantemente viscoso.

Otra gráfica que nos indica que las emulsiones a pH=4.0 son poco estables se muestra en el apéndice 3. La intersección del ángulo de fase ( $\delta$ ) y el módulo complejo ( $G^*$ ) se encuentra a un valor alto de frecuencia, es decir, que la emulsión presentará signos de inestabilidad a tiempos muy cortos. Comparando las gráficas de dicho apéndice entre sí podemos darnos una idea clara de cómo afecta a la emulsión el cambio en el pH, ya que al aumentar su valor el punto de cruce del módulo complejo ( $G^*$ ) y el ángulo de fase ( $\delta$ ) se da a valores de frecuencia mucho menores, es decir, a tiempo más largos.

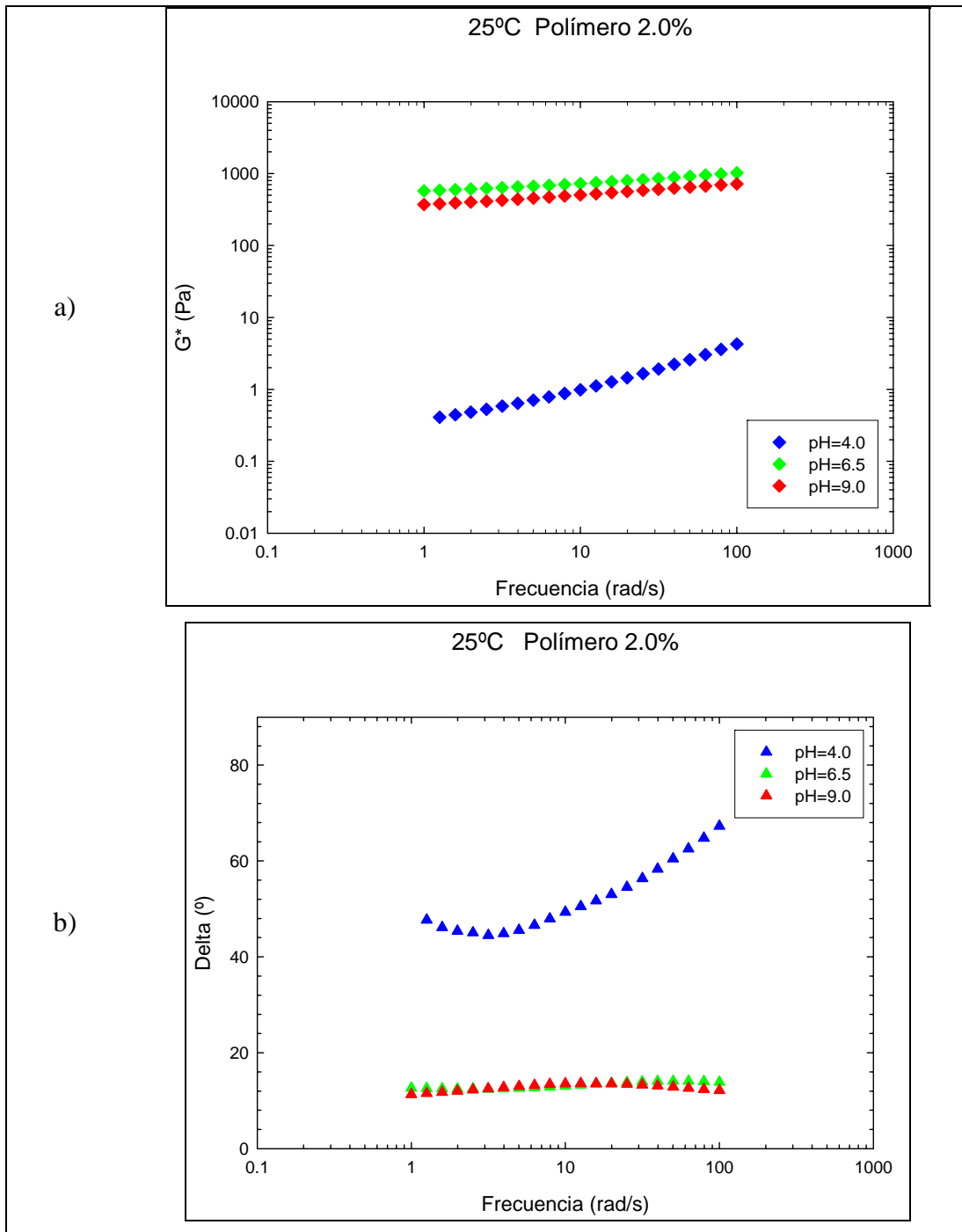


Figura 5.9 Módulo complejo y delta vs Frecuencia. Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=25°C y la concentración de polímero 2.0% (p/p)





Finalmente, se puede afirmar en base a los resultados mecánicos (Tabla 5.2) que las interacciones entre el polímero modificador a condiciones fijas de pH y temperatura, y a concentraciones altas (>2% p/p) sugieren un cambio en las propiedades viscoelásticas con respecto a las concentraciones bajas, debido a la formación de una red polimérica más estable al flujo. Además, las mezclas presentan un incremento en su comportamiento viscoelástico a temperaturas bajas, y a medida que aumenta la concentración del polímero y pH. Donde, a partir de una concentración de 2.0% (p/p) de polímero modificador y un pH de 6.5, los cambios termomecánicos son más evidentes con respecto a las demás concentraciones de polímero presente; como ya se mencionó anteriormente a esta concentración el polímero comienza a interactuar más con los demás constituyentes de la emulsión cambiando su estructura, y por lo tanto sus propiedades termomecánicas; así pues, la naturaleza de la red polimérica es dependiente de la concentración del polímero modificador y de la interacción del polímero a las condiciones ambientales impuestas. Además, al expresar el comportamiento reológico en términos del ángulo de fase ( $\delta$ ) se hace más evidente las diferencias entre las mezclas, especialmente a bajas temperaturas y a concentraciones altas de polímero modificador.

Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura para este tipo de emulsiones[31], que atribuyen estos cambios a la susceptibilidad que tiene el ángulo de fase a las características estructurales de las emulsiones.



Tabla. 5.2 Datos del comportamiento viscoelástico de las emulsiones  
(Frecuencia 10 rad/s)

%	pH	Temp (°C)	Viscoelasticidad			
			G'	G''	G*	δ (°)
1.0	4.0	10.0	0.01181	0.07848	0.07936	81.44
1.0	4.0	25.0	8.7x10 <sup>-3</sup>	0.05483	0.05552	80.98
1.0	4.0	45.0	5.08x10 <sup>-3</sup>	0.03732	0.03766	82.26
1.5	4.0	10.0	0.1645	0.3574	0.3934	65.28
1.5	4.0	25.0	0.1067	0.2271	0.2509	64.38
1.5	4.0	45.0	0.0778	0.1715	0.1883	65.6
2.0	4.0	10.0	0.8037	0.9365	1.234	49.36
2.0	4.0	25.0	0.6431	0.7486	0.9869	49.34
2.0	4.0	45.0	0.3618	0.4662	0.5901	52.19
1.0	6.5	10.0	442.9	140.7	464.7	17.62
1.0	6.5	25.0	403.3	151.0	430.7	20.53
1.0	6.5	45.0	553.5	136.4	378.9	21.1
1.5	6.5	10.0	675.4	117.7	696.9	14.26
1.5	6.5	25.0	664.4	190.5	691.2	16.0
1.5	6.5	45.0	630.3	209.4	664.2	18.38
2.0	6.5	10.0	706.6	166.6	725.9	13.27
2.0	6.5	25.0	706.3	163.9	725.0	13.07
2.0	6.5	45.0	689.8	169.9	710.4	13.84
1.0	9.0	10.0	170.9	51.74	178.6	16.84
1.0	9.0	25.0	179.4	58.27	188.6	18.0
1.0	9.0	45.0	248.9	95.4	266.6	20.97
1.5	9.0	10.0	261.3	68.68	270.1	14.73
1.5	9.0	25.0	279	76.63	289.3	15.36
1.5	9.0	45.0	436.9	114.2	451.5	14.65
2.0	9.0	10.0	428.1	99.41	439.5	13.07
2.0	9.0	25.0	490.2	117.9	504.1	13.53
2.0	9.0	45.0	671.3	150.4	687.9	12.63



## VI. CONCLUSIONES

De acuerdo con los análisis de las emulsiones estabilizadas con polímero, las conclusiones que se derivan son las siguientes:

A partir de una concentración de 1.5 % (p/p) de polímero, son más evidentes los cambios mecánicos con respecto a las demás concentraciones de polímero, puesto que se forma una red polimérica más estable al flujo, donde la naturaleza de esta red es dependiente del pH y la temperatura. La respuesta viscoelástica de las mezclas estudiadas aumenta conforme se incrementa la concentración del polímero modificador, volviéndose más resistente a la deformación, incluso a temperaturas altas debido a un incremento en los entrecruzamientos.

El pH es un factor determinante en el comportamiento reológico de las emulsiones que contienen poliacrilato de sodio como emulsionante polimérico, ya que las propiedades reológicas sufrieron cambios muy evidentes que se relacionan con la estabilidad de la red formada por el polímero, por ejemplo el dominio de la componente viscosa sobre la componente elástica ( $G'' > G'$ ) incluso a concentraciones altas de polímero (2.0%) y bajas temperaturas (10°C).

Las propiedades reológicas de una emulsión cosméticas simple (O/W) estabilizadas a través de un emulsionante polimérico, presentaron cambios mecánicos al flujo que se relacionan con la estabilidad de la red formada por el polímero, en particular a un pH 6.5, una concentración de polímero por arriba de 1.5% y una temperatura de 25°C; proporcionándole ventajas para su aplicación industrial.



## VII. APENDICE

### 7.1. Cizalla simple

#### 7.1.1. Efecto de la concentración

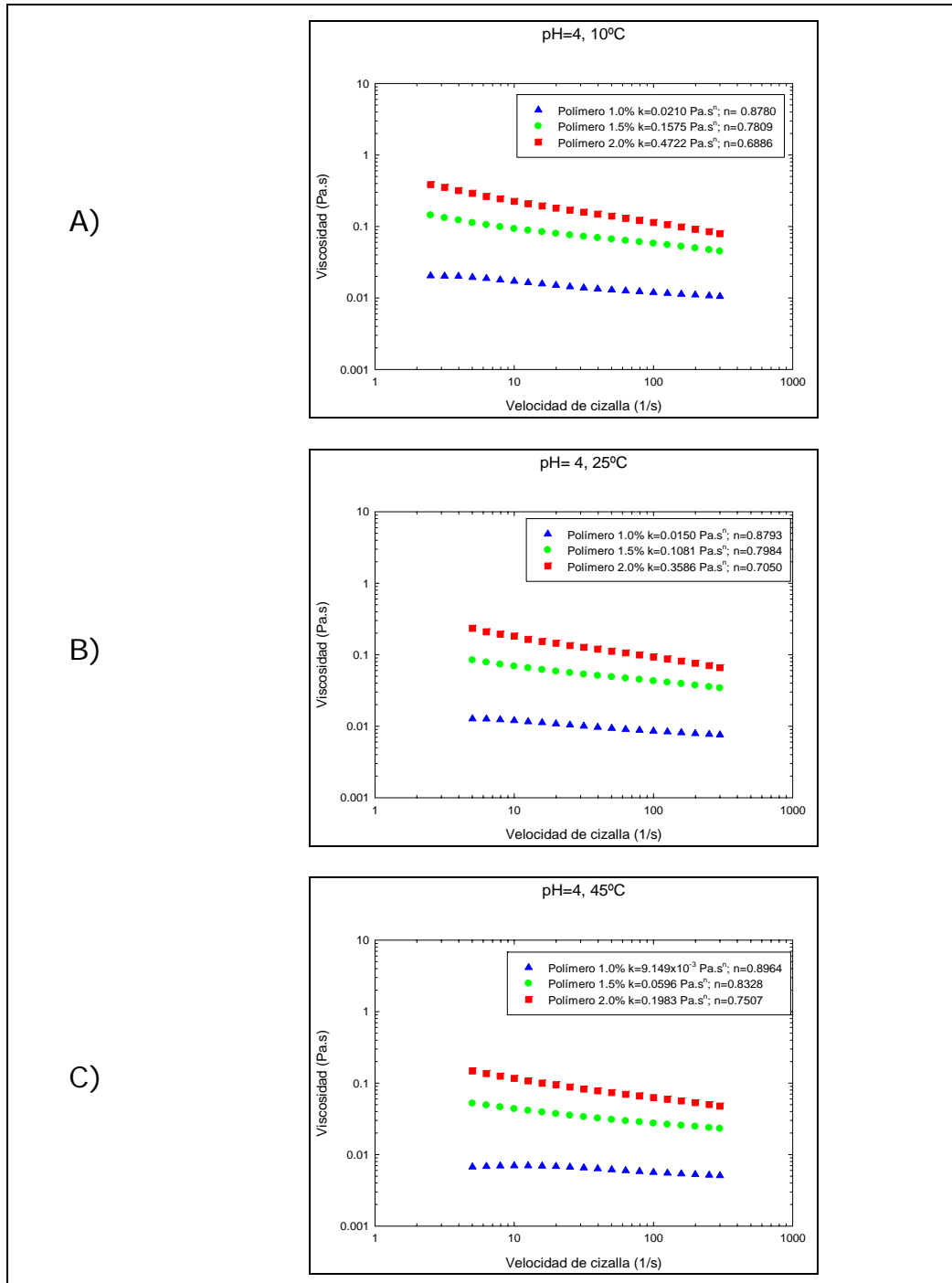
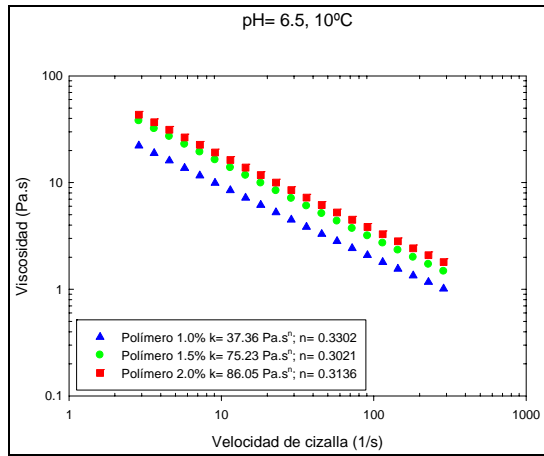


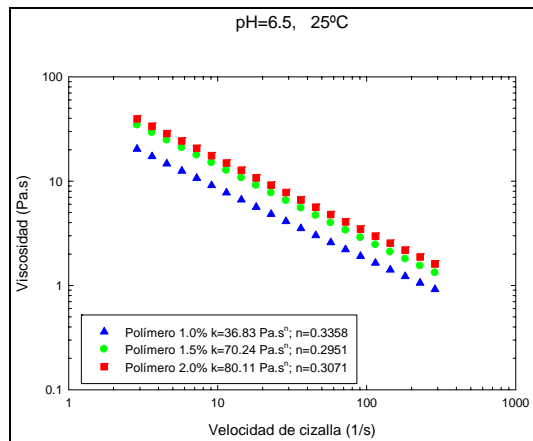
Figura 7.1 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijo el pH=4.0 y la temperatura (10, 25 y 45°C)



A)



B)



C)

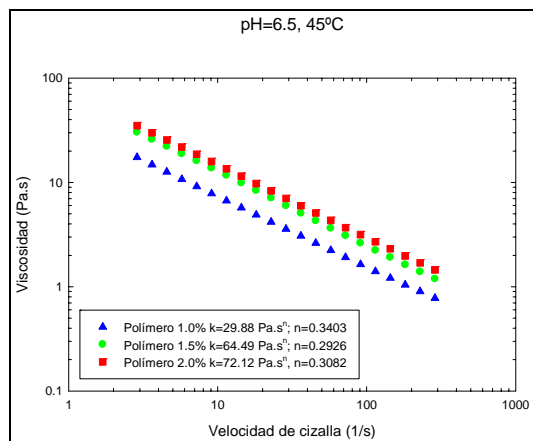
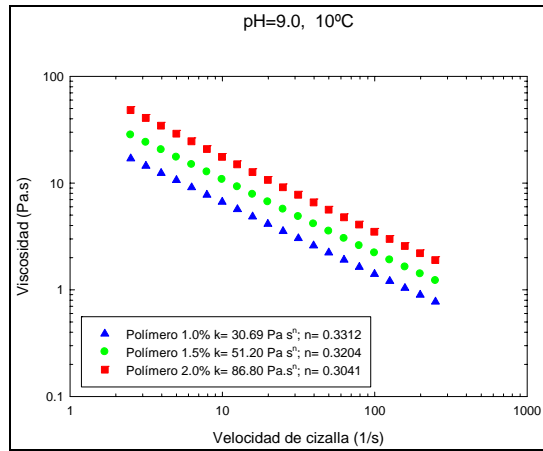


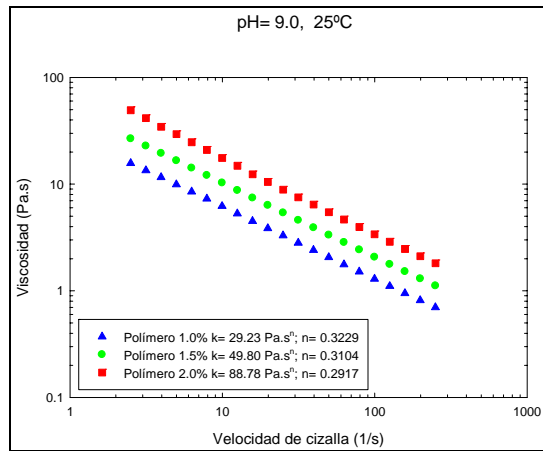
Figura 7.2 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%)  
manteniendo fijo el pH=6.5 y la temperatura (10, 25 y 45°C)



A)



B)



C)

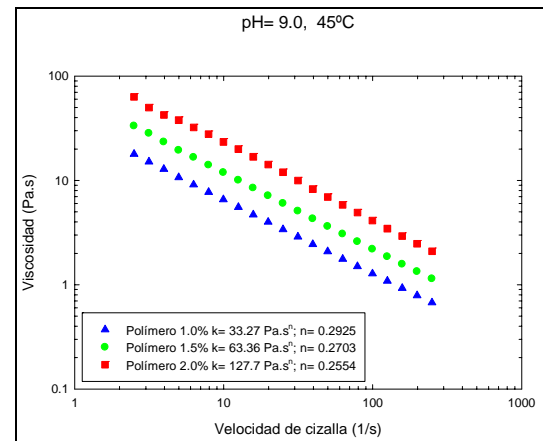


Figura 7.3 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijo el pH=9.0 y la temperatura (10, 25 y 45°C)



### 7.1.2. Efecto de la temperatura

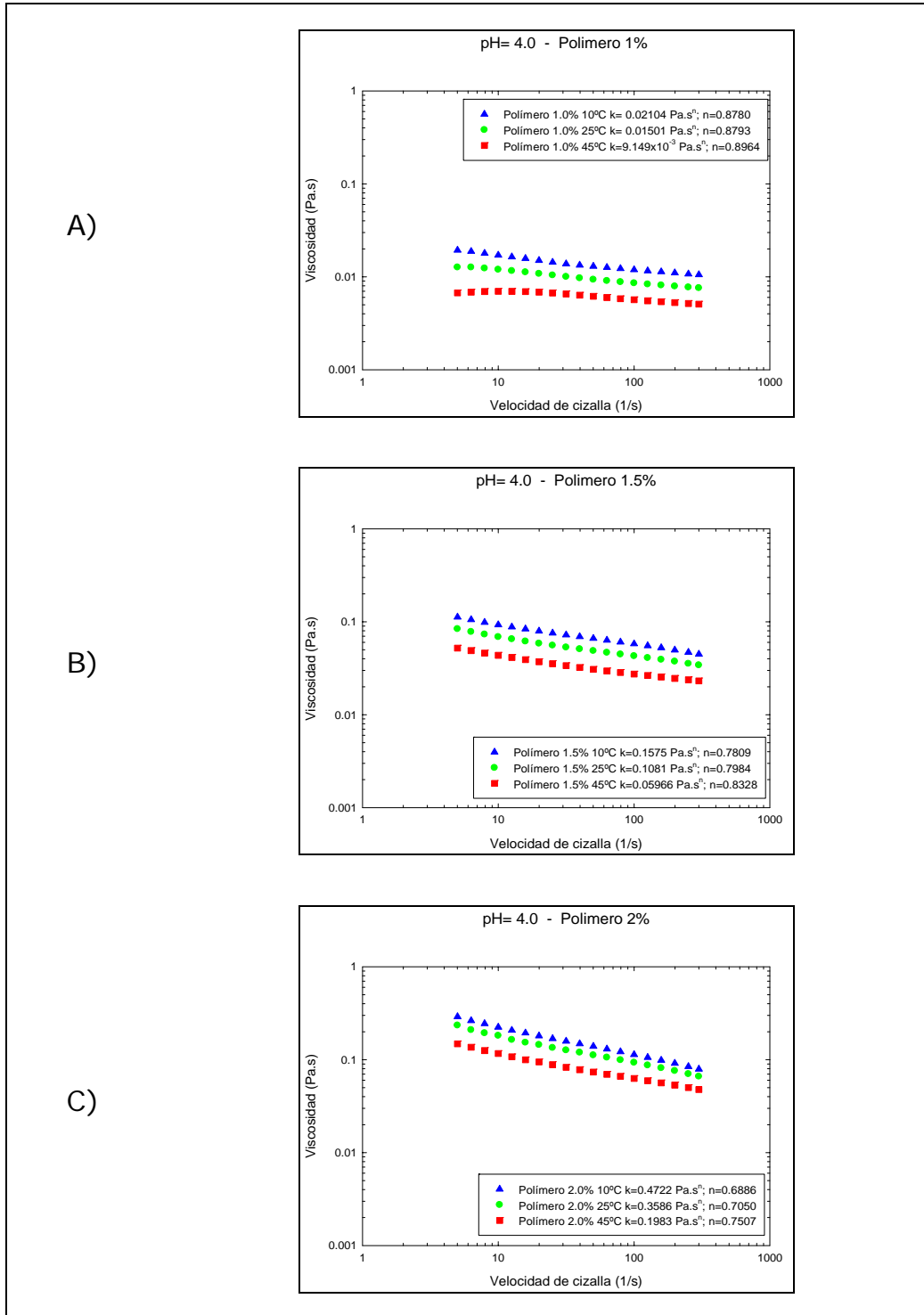
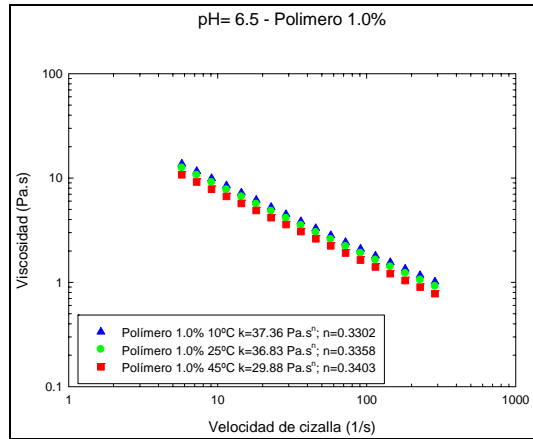


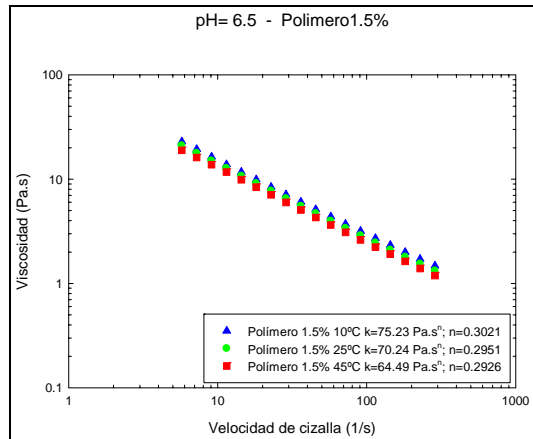
Figura 7.4 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=4.0 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



A)



B)



C)

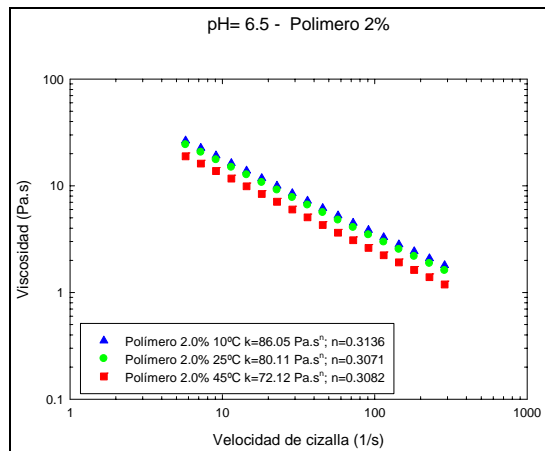
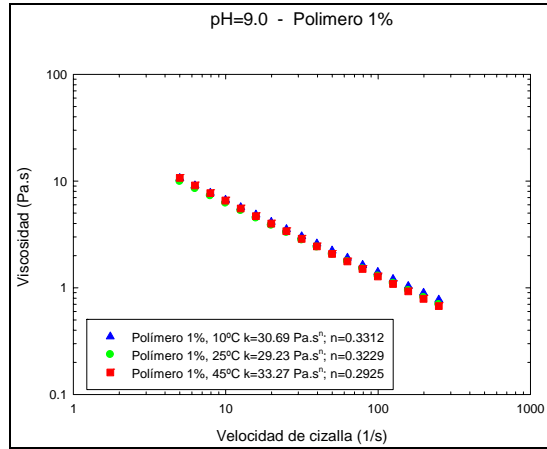


Figura 7.5 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=6.5 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)

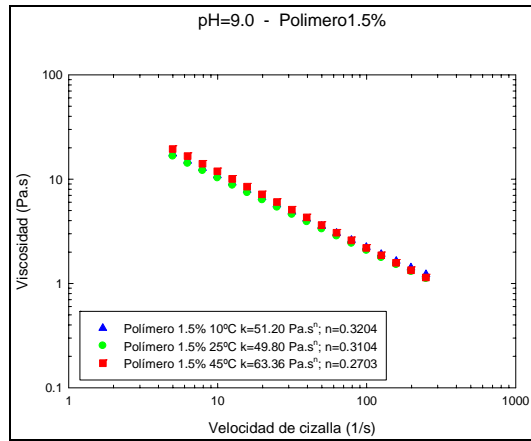




A)



B)



C)

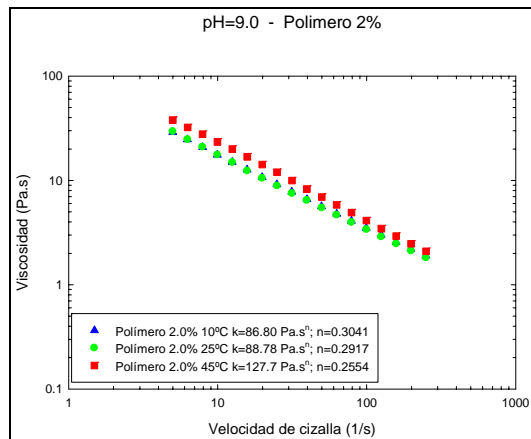


Figura 7.6 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=9.0 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



### 7.1.3. Efecto del pH

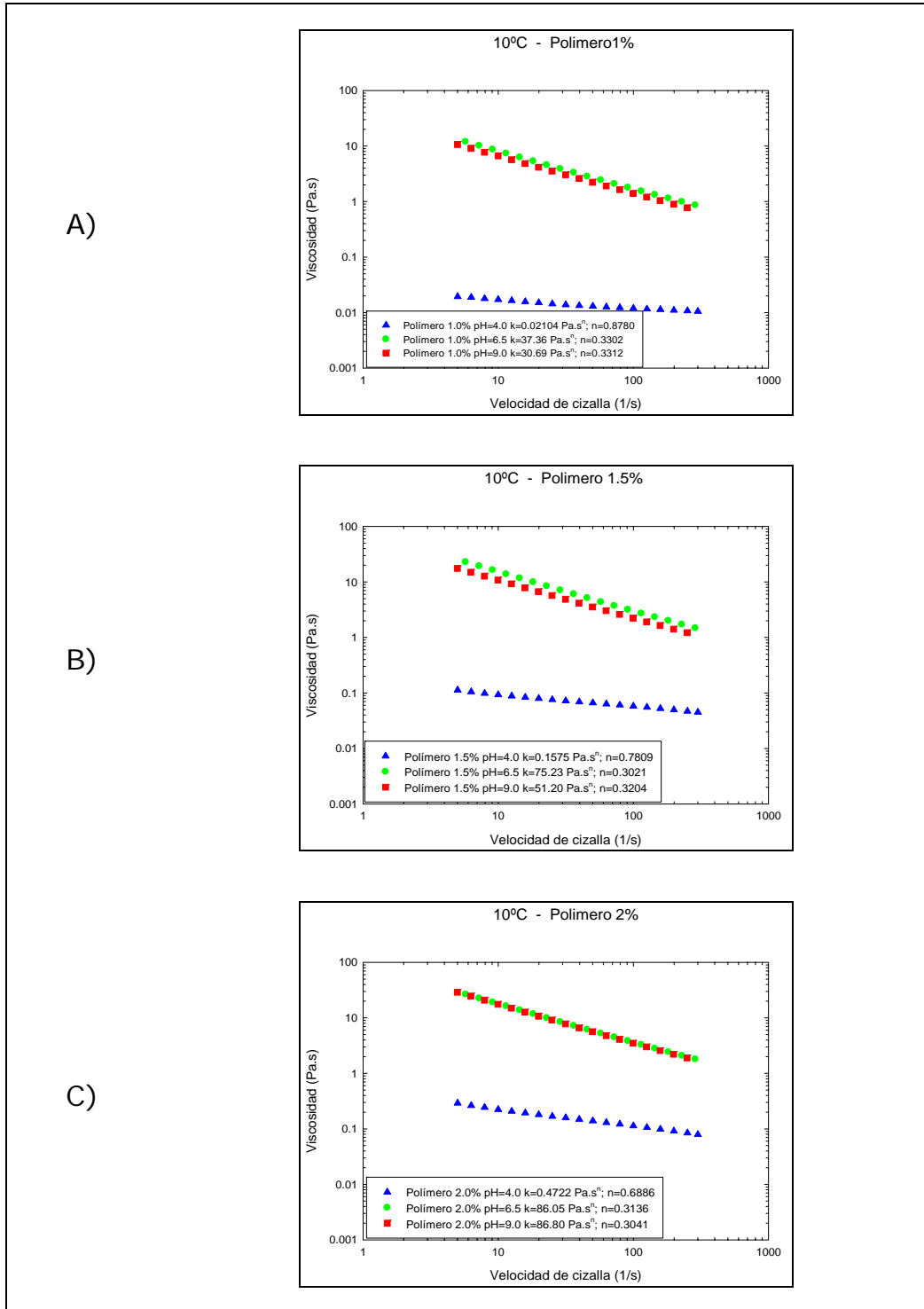


Figura 7.7 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=10°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)

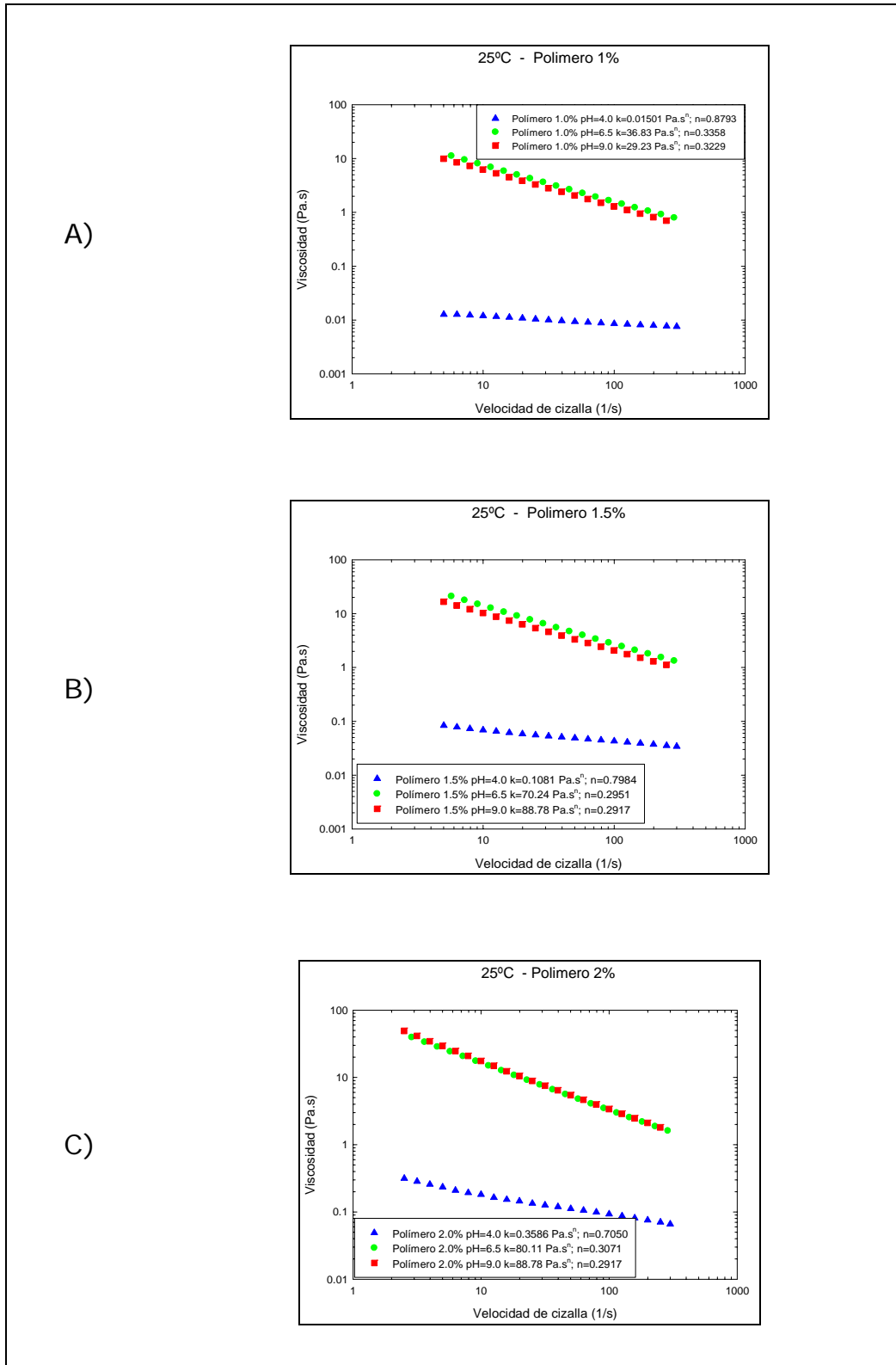


Figura 7.8 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=25°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)

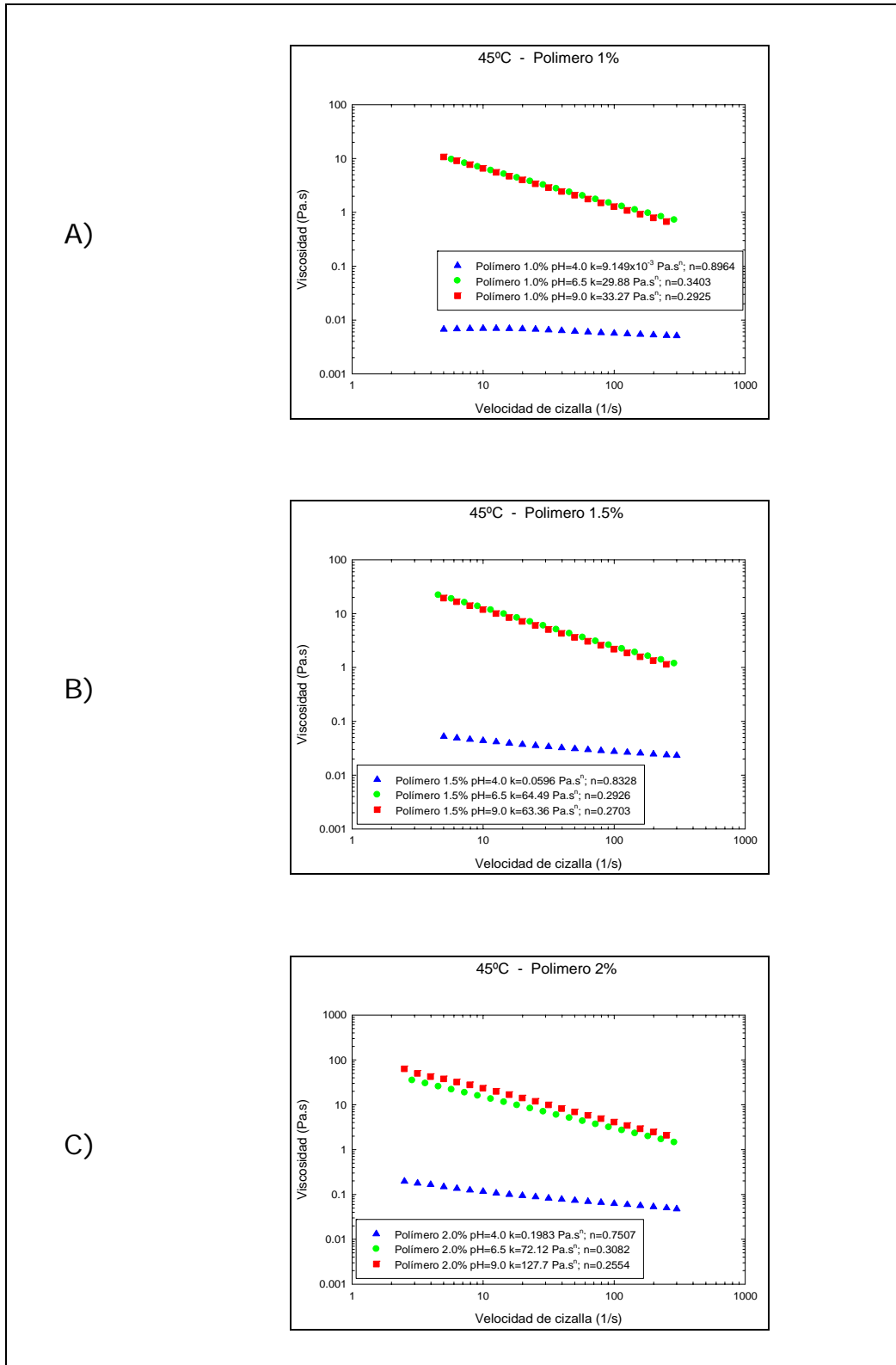


Figura 7.9 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=45°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



## 7.2. APENDICE: *Cizalla oscilatoria*

### 7.2.1 Efecto de la concentración

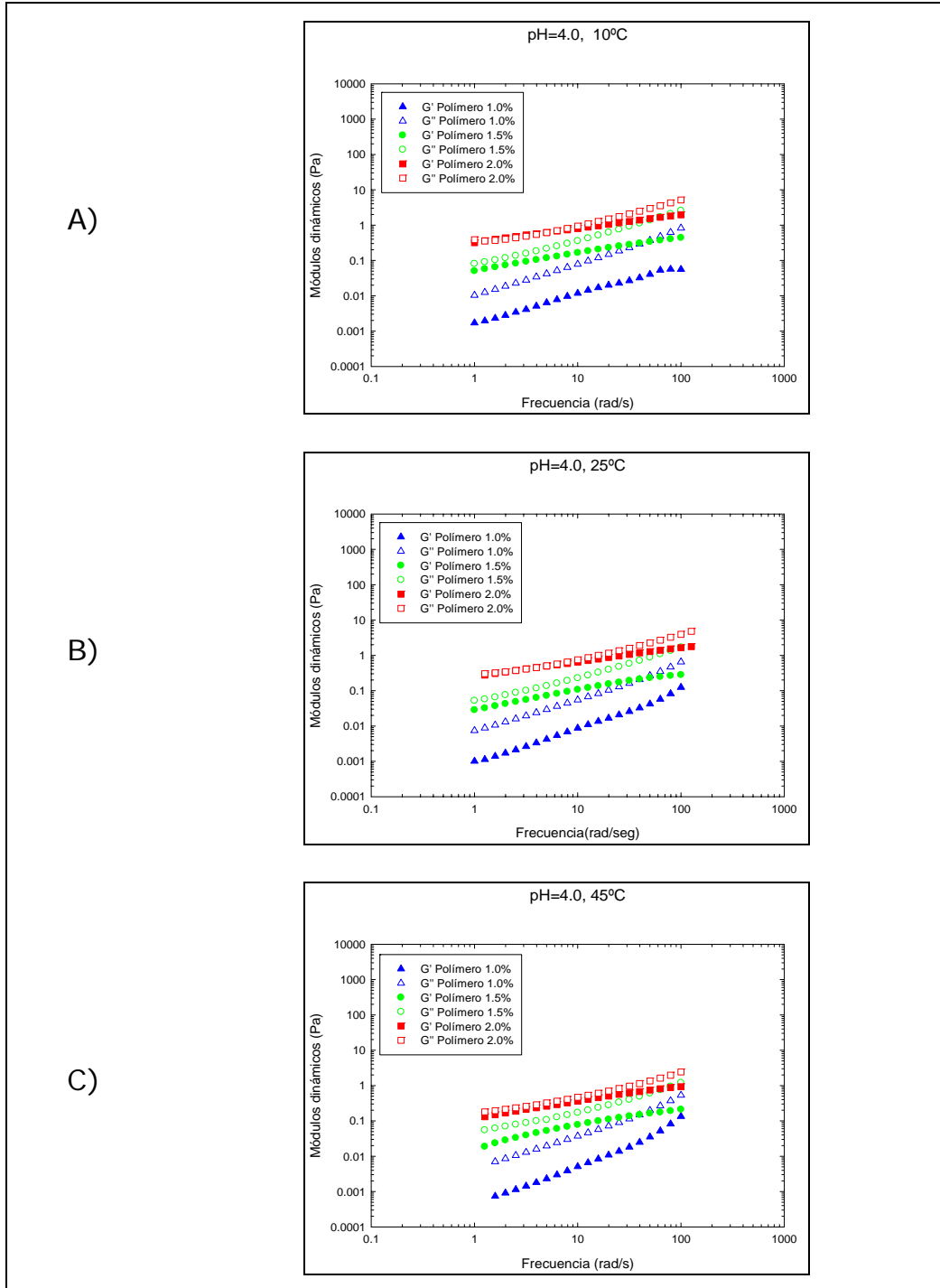
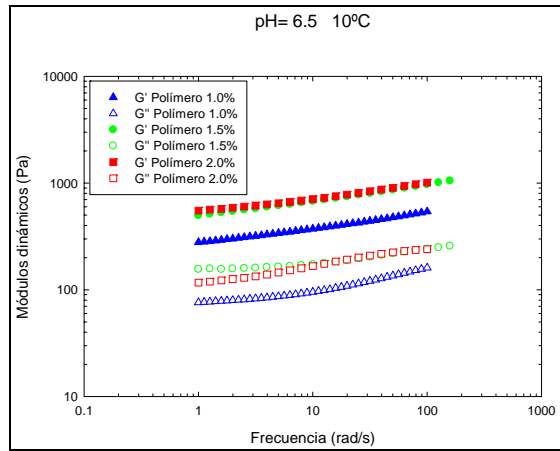


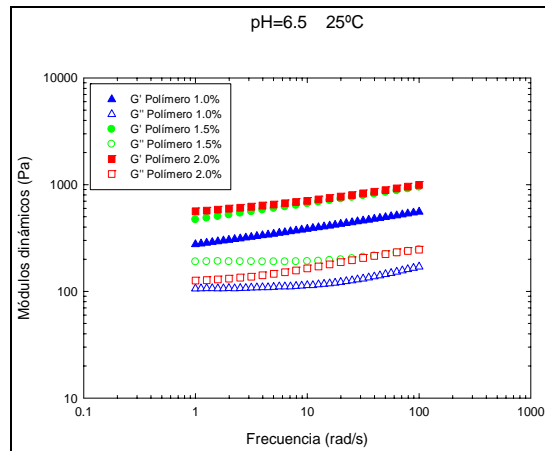
Figura 7.10 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijo el pH=4.0 y la temperatura (10, 25 y 45°C)



A)



B)



C)

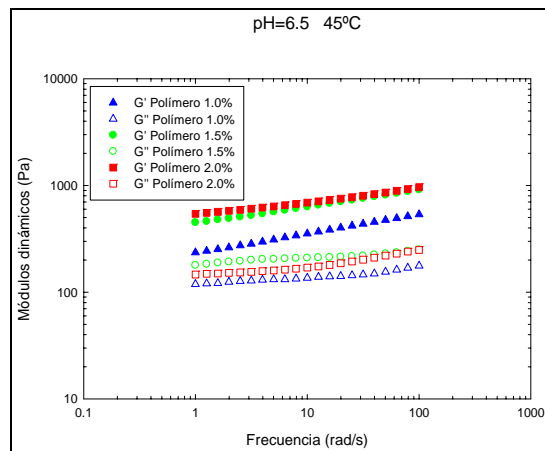


Figura 7.11 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%) manteniendo fijo el pH=6.5 y la temperatura (10, 25 y 45°C)

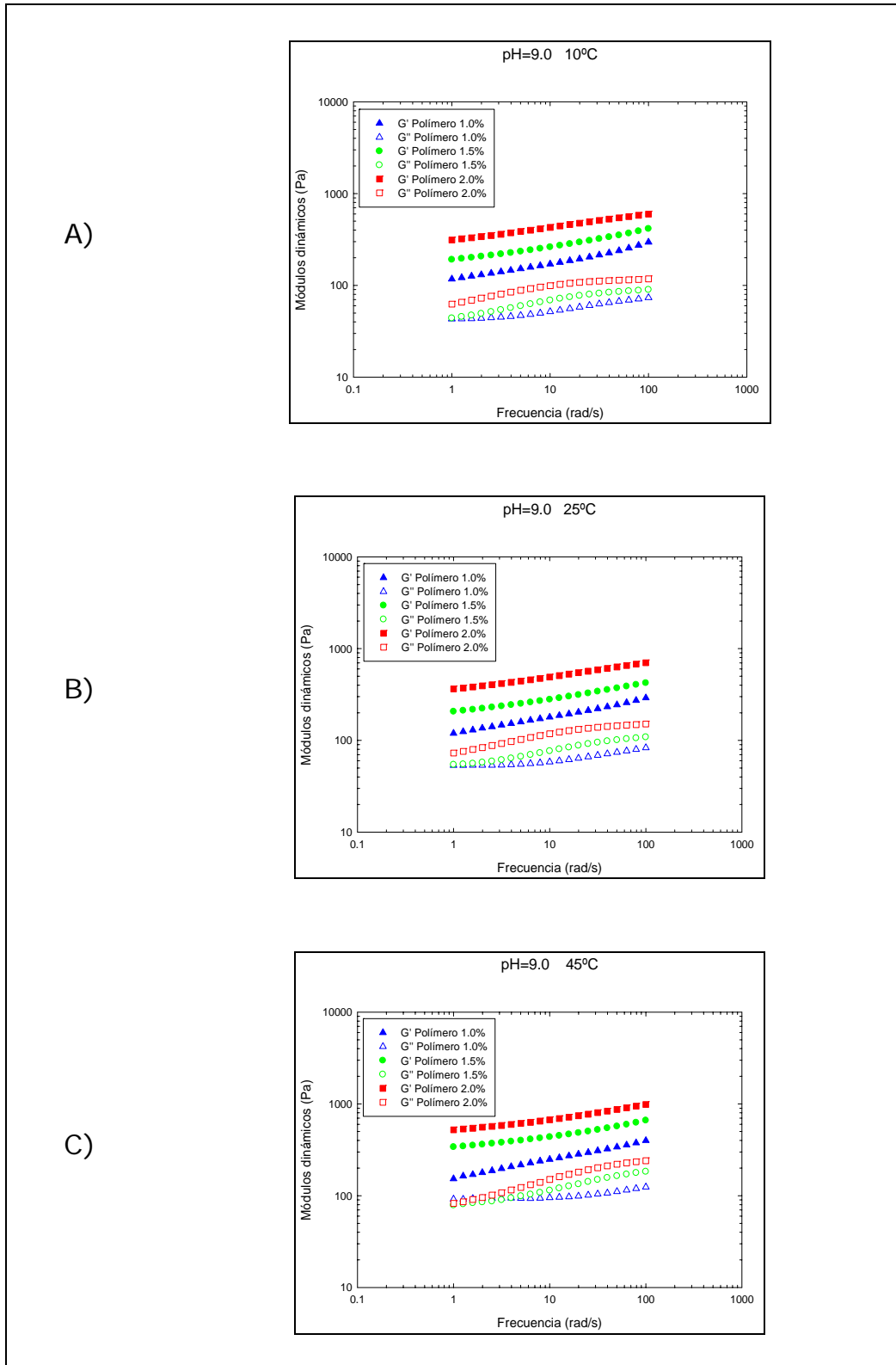


Figura 7.12 Efecto de la concentración de polímero (1.0, 1.5 y 2.0%)  
manteniendo fijo el pH=9.0 y la temperatura (10, 25 y 45°C)



7.2.2. Efecto de la temperatura

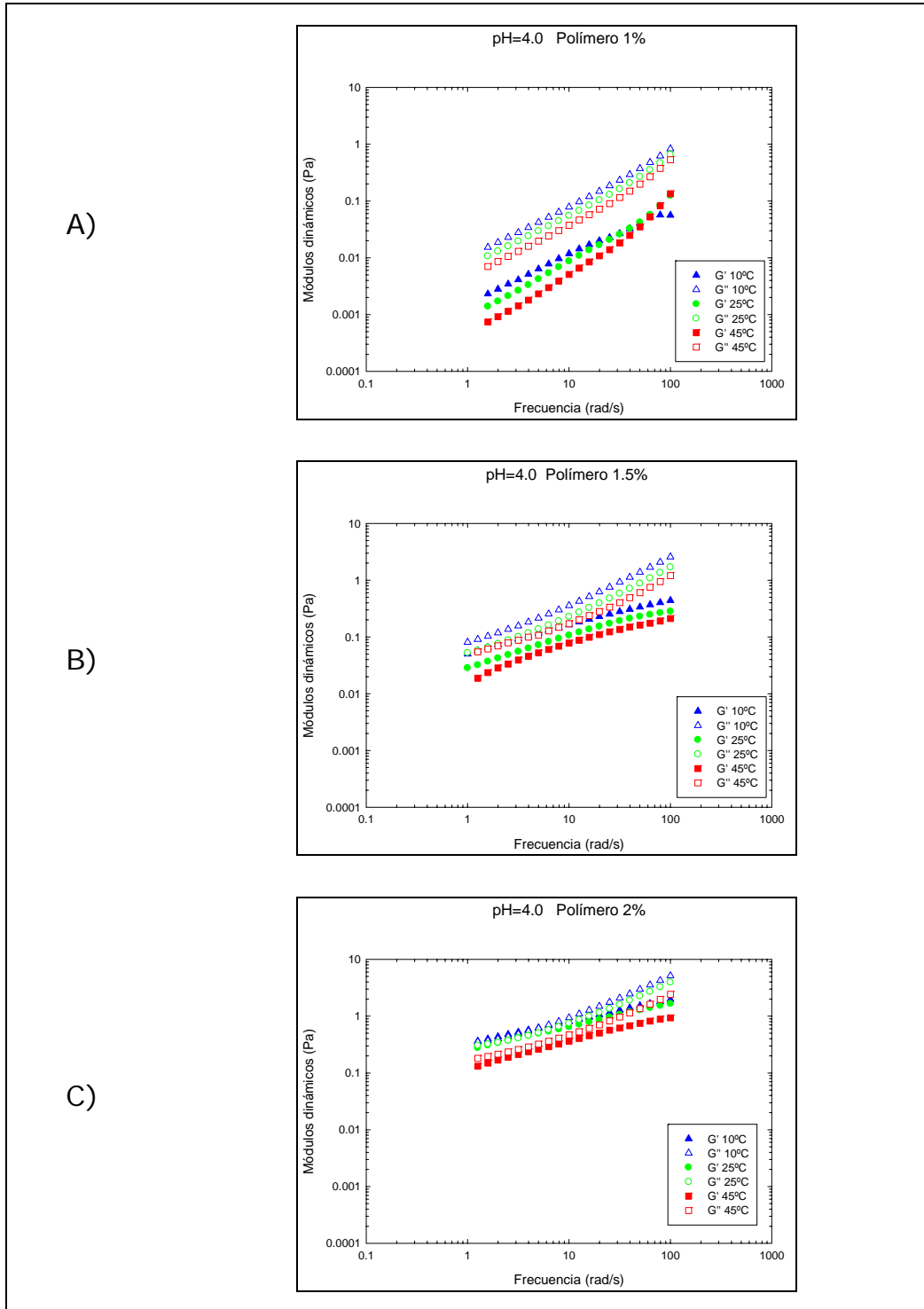


Figura 7.13 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=4.0 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



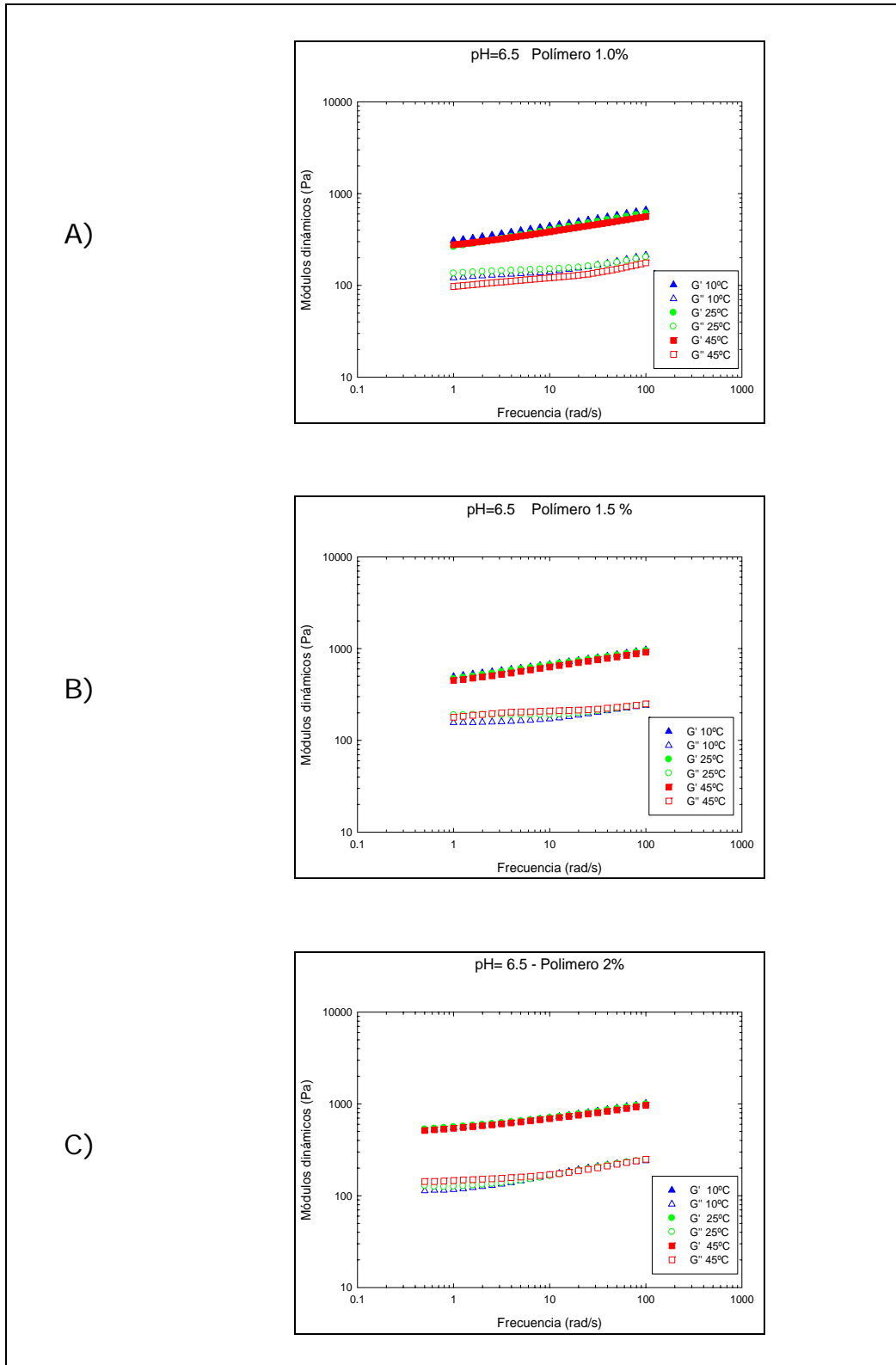
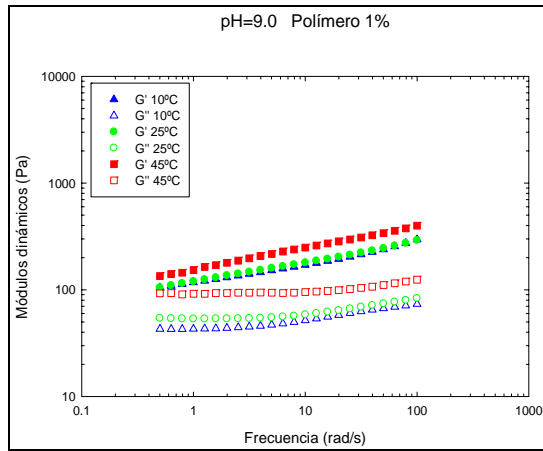


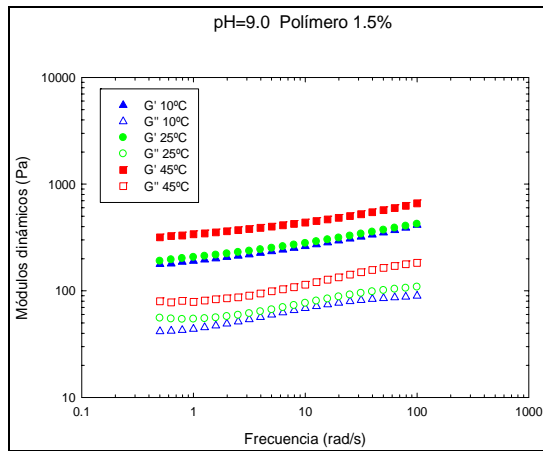
Figura 7.14 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=6.5 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



A)



B)



C)

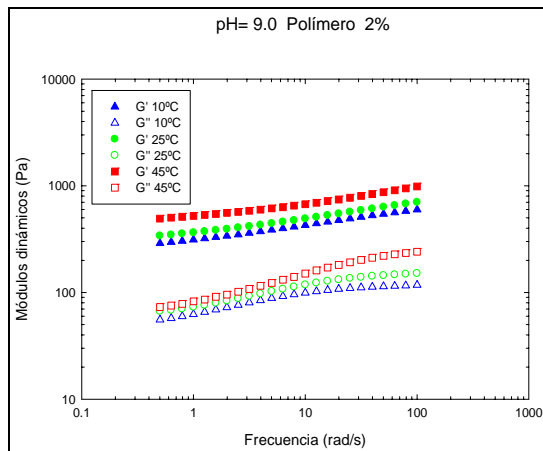


Figura 7.15 Efecto de la temperatura (10, 25 y 45°C) manteniendo fijo el pH=9.0 y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



7.2.3. Efecto del pH

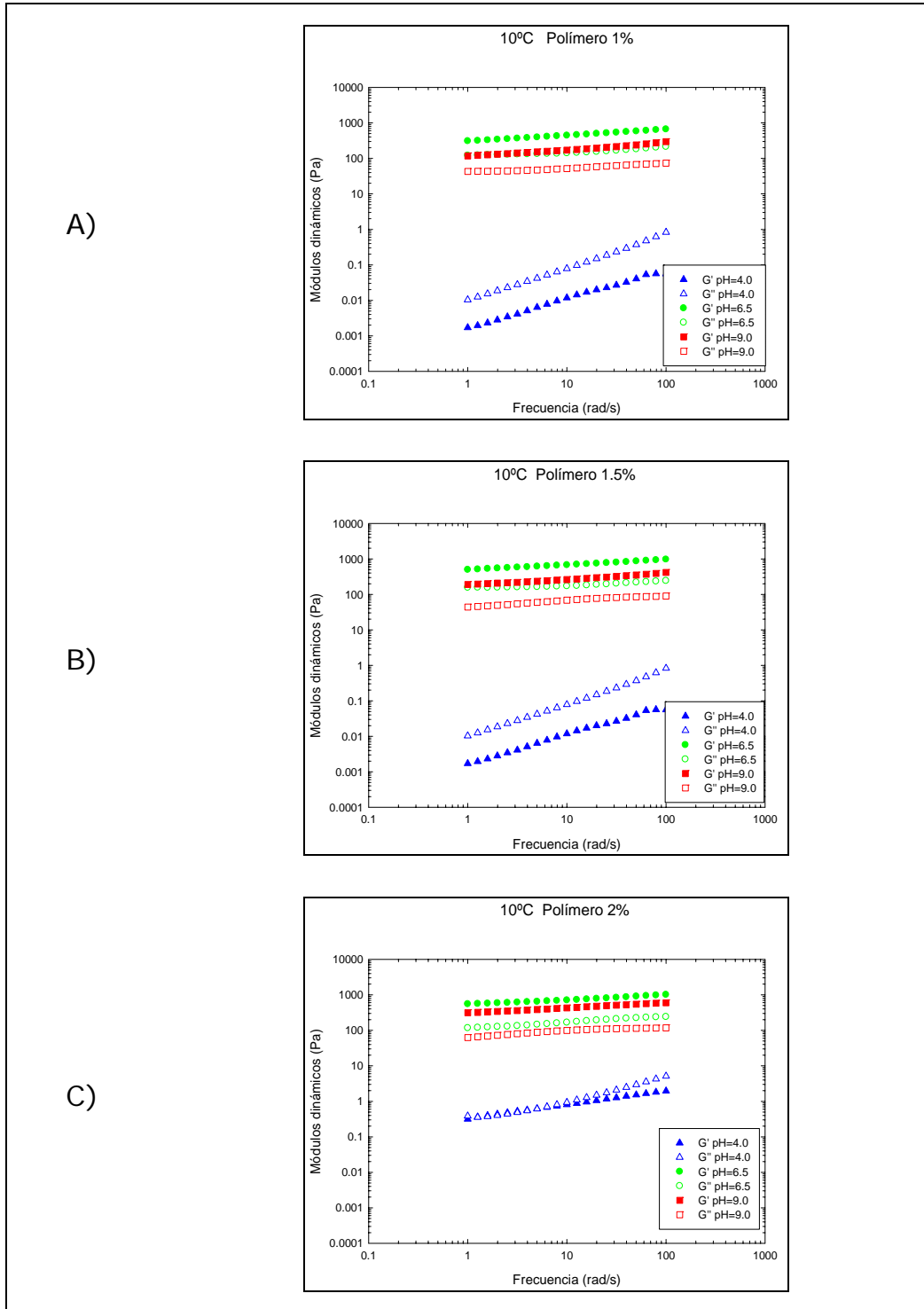


Figura 7.16 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=10°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)

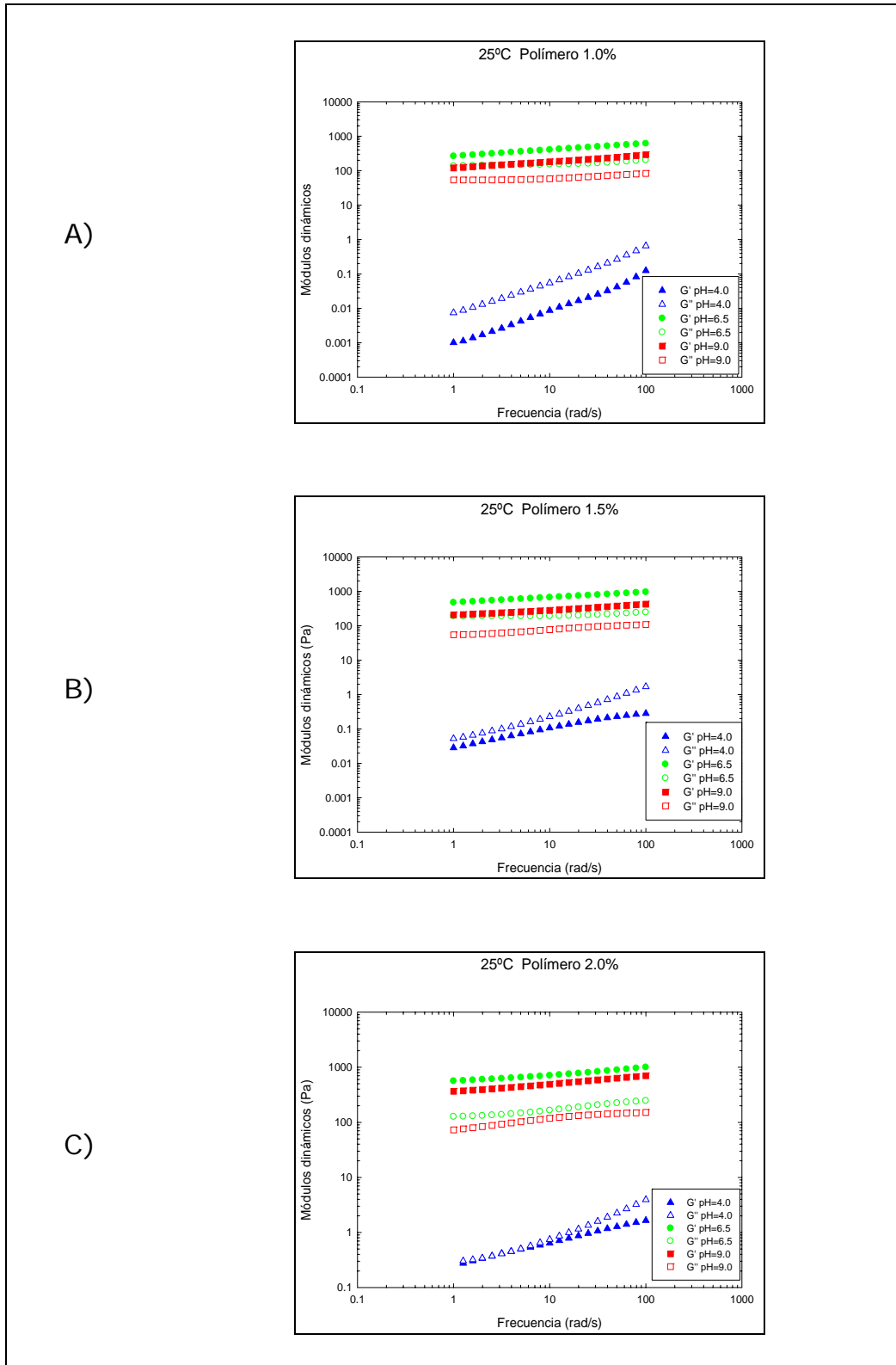
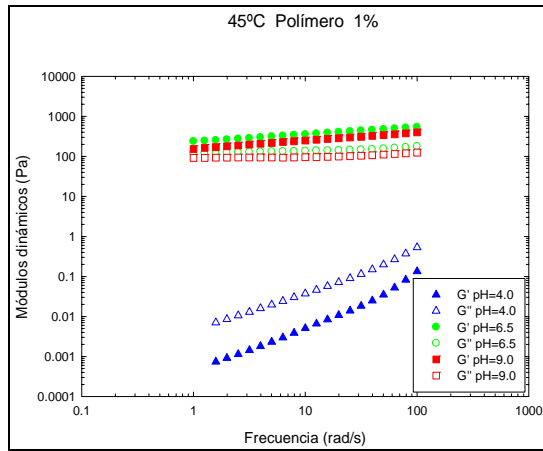


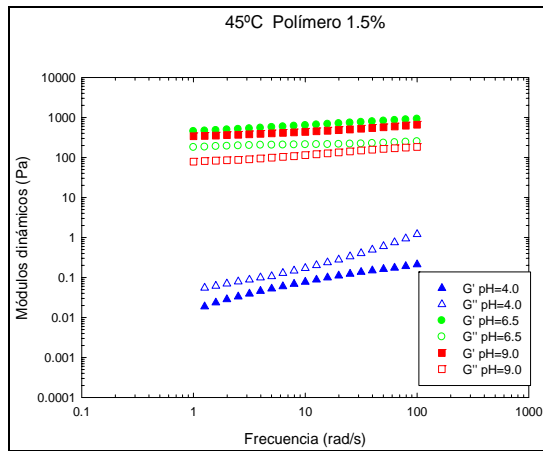
Figura 7.17 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=25°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



A)



B)



C)

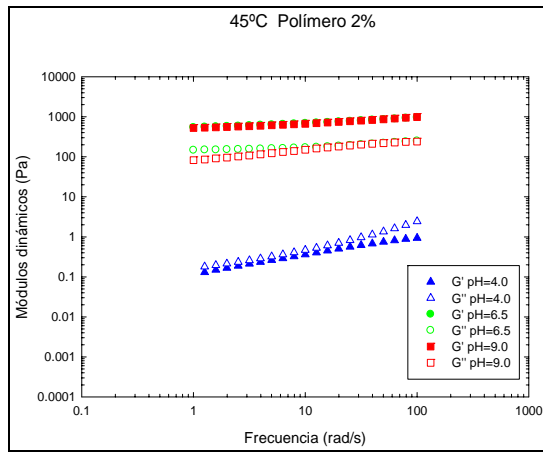


Figura 7.18 Efecto del pH (4.0, 6.5 y 9.0) manteniendo fijas la temperatura=45°C y la concentración de polímero(1.0, 1.5 y 2.0%)



### 7.3 APENDICE

#### 7.3.1. Diagramas de Black.

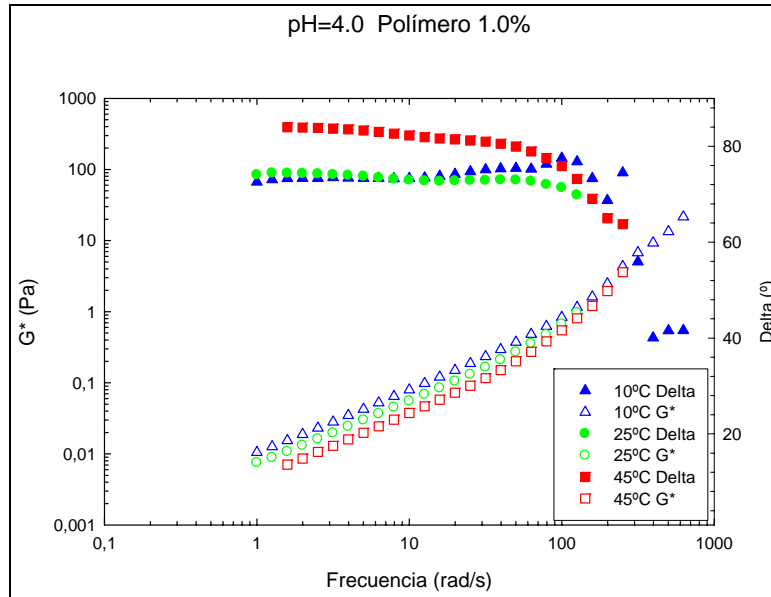


Figura 7.19 Diagrama de Black pH=4.0 concentración de polímero 1.0%

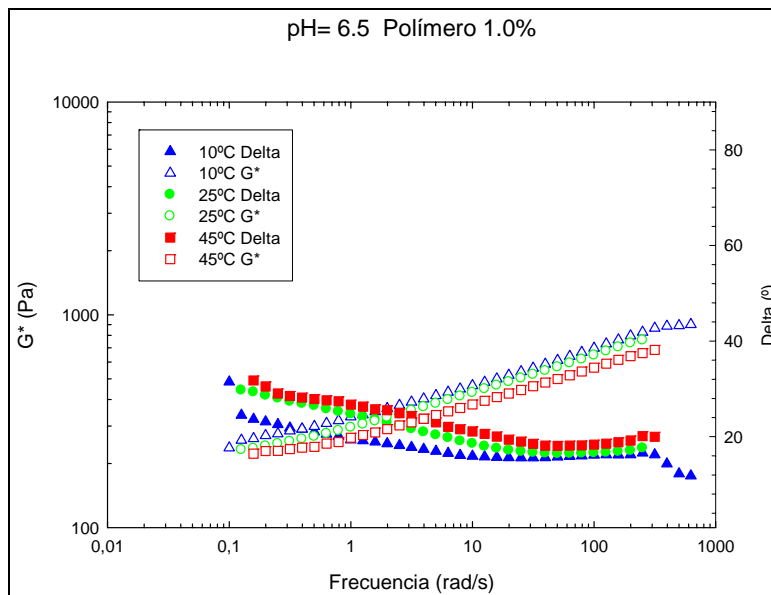


Figura 7.20 Diagrama de Black pH=6.5 concentración de polímero 1.0%

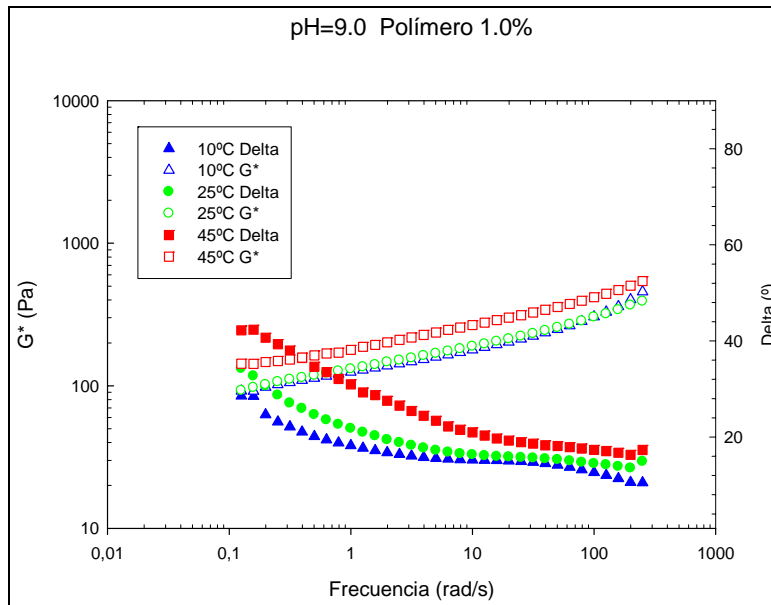


Figura 7.21 Diagrama de Black pH=9.0 concentración de polímero 1.0%



## VIII. BIBLIOGRAFIA

1	<a href="http://www.specialchem4cosmetics.com/services/news.aspx?id=3747">http://www.specialchem4cosmetics.com/services/news.aspx?id=3747</a>
2	<a href="http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Emulsiones%20(seminario).ppt">http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Emulsiones%20(seminario).ppt</a>
3	Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Edited by James Swarbrick & James C. Boylan, 2nd edition, Vol 2, New York, 2002
4	Práctica contemporánea en Farmacia, Judith Thompson, Mc Graw Hill, 2ª ed., México, 2006
5	Cosmetología de Harry, J.B. Wilkinson - R.J. Moore, Ediciones Díaz de Santos S.A., 7ª ed., Madrid 1990
6	Analysis of cosmetic products, Alberto Chisvert, Elsevier B.V., Italia, 2007
7	La esencia de las fragancias, Cosmetics & Toiletries 120(2): 67-71, 2005
8	Cosmetic Science and Technology Series, Vol. 13, Rheological Properties of cosmetics and toiletries, Edited by Dennis Laba, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1993
9	Surfactantes Generalidades y Materias primas, Jean-Louis Salager y Alvaro Fenández, Universidad de los Andes, Venezuela 2004
10	Some recent trends in personal care polymers, Household & Personal Products Industry, April 2005
11	<a href="http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/pfc_reologia/anexo1.doc">http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/pfc_reologia/anexo1.doc</a>
12	Estudio reológico del mucílago de nopal y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides de uso alimenticio, Medina Torres Luis, México 2005, tesis de Doctorado UNAM, Facultad de química.
13	Rheological properties of the mucilage gum ( <i>Opuntia ficus indica</i> ), Medina Torres Luis, et. Al., Food Hydrocolloids 14, 2000, 417 – 424
14	Food emulsions: Principles, practices and techniques, Mc Clements, CRC Press, 2a ed., USA 2005
15	<a href="http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia.ppt">http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia.ppt</a>
16	Farmacia la ciencia del diseño de las formas farmacéuticas, Michael E. Aulton, Elsevier España S.A., 2ª ed, Madrid, 2004
17	Handbook of elementary rheology, Howard A. Barnes, Cambrian Printers, Wales, 2000
18	Polymers in cosmetics: Recent advances. From film-formers to rheology modifiers, Household & Personal Products Industry, July 2004
19	Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care, E. Desmond Goddard & James V. Gruber, Cosmetic science and technology series Vol 22, Marcel Dekker Inc., New York, 1999
20	Rheology essentials of cosmetic and food emulsions, Rüdiger Brummer, Springer Science, Alemania, 2006.
21	Novel Skin Care Formulations with Optimized Sensory Parametres using Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymers as Primary Emulsifiers, Dilip D. Desai et .al
22	Effect of aging time on the rheology of Laponite dispersions, Jordi Labanda and Joan Llorens, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 329 Issues 1-2, Oct 2008
23	The rheology of pharmaceutical and cosmetic semisolids, Peter Herh et.al., july 1998





24	Use of Associating Polymers as Multifunctional Thickeners: Studies of Their Structure in aqueous solutions via NMR, QELS, Fluorescence and Rheology measurements, IFSCC magazine, Vol 10 Number 1, January/March 2007,
25	Dow Corning RM 2051 Polímero espesante en dimeticona, funcionalidad y sofisticación, Ciencia Cosmética No. 2 Año 2007,
26	<a href="http://online1.ispcorp.com/en-US/Pages/overview.aspx?BU=Personal%20Care&amp;l1=Trade%20Name&amp;l2=RapiThix%C2%AE">http://online1.ispcorp.com/en-US/Pages/overview.aspx?BU=Personal%20Care&amp;l1=Trade%20Name&amp;l2=RapiThix%C2%AE</a>
27	<a href="http://www.atsrheosystems.com/PDF%20files/Pharmacy%20Paper.pdf">http://www.atsrheosystems.com/PDF%20files/Pharmacy%20Paper.pdf</a>
28	<a href="http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia.ppt">http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia.ppt</a>
29	<a href="http://www.fibell.com/.../RICARD%20ARMENGOL%20cv%20y%20abstract%20en%20castell%20para%20pdf.pdf">http://www.fibell.com/.../RICARD%20ARMENGOL%20cv%20y%20abstract%20en%20castell%20para%20pdf.pdf</a>
30	<a href="http://www.icv.csic.es/cursos/reologia/conferen/Viscoelasticidad_'071.pdf">http://www.icv.csic.es/cursos/reologia/conferen/Viscoelasticidad_'071.pdf</a>
31	<a href="http://www.innospecinc.com/assets/_files/documents/may_09/cm__1242896692_Rhesperse_RM100_v3_2008.pdf">http://www.innospecinc.com/assets/_files/documents/may_09/cm__1242896692_Rhesperse_RM100_v3_2008.pdf</a>
32	<a href="http://www.lubrizol.com/Household/Novemer/EC-1.html">http://www.lubrizol.com/Household/Novemer/EC-1.html</a>
33	<a href="http://www.makeni.com.br/Portals/Makeni/prod/boletim/Luvigel%20EM.pdf">http://www.makeni.com.br/Portals/Makeni/prod/boletim/Luvigel%20EM.pdf</a>
34	<a href="http://www.processingtalk.com/news/ote/ote100.html">http://www.processingtalk.com/news/ote/ote100.html</a>
35	<a href="http://www.scf-online.com/english/32_e/showcase32_e.htm">http://www.scf-online.com/english/32_e/showcase32_e.htm</a>
36	<a href="http://www.snf-group.com/IMG/pdf/Cosmetics-FLOCARE-E.pdf">http://www.snf-group.com/IMG/pdf/Cosmetics-FLOCARE-E.pdf</a>
37	<a href="http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/iFi%20reologia%20de%20liquidos%20y%20semisolidos.pdf">http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/iFi%20reologia%20de%20liquidos%20y%20semisolidos.pdf</a>
38	<a href="http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/medidas_viscoelast.pdf">http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/medidas_viscoelast.pdf</a>
39	<a href="http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/viscoelasticidad.pdf">http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/curso_reo/viscoelasticidad.pdf</a>