



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“EMULSIONES EN EL SISTEMA ALCOHOL TRIDECÍLICO,
ALCOHOL TRIDECÍLICO ETOXILADO & AGUA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

MARÍA FERNANDA BARRERA CARRASCO



MÉXICO, D.F.

2013



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.



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: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

VOCAL: DRA. JOSEFINA ESPERANZA VIADES TREJO

SECRETARIO: DRA. SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS

1ER. SUPLENTE: MTRA. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

2° SUPLENTE: MTRA. ALMA MIRIAM NOVELO TORRES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria
Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Alma Miriam Novelo Torres

SUSTENTANTE:

María Fernanda Barrera Carrasco

CONTENIDO

OBJETIVO	4
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO I.....	6
TERMODINÁMICA DE SUPERFICIE	
1.1 Tensión Superficial e Interfacial.....	6
1.2 Tensoactivos	7
1.2.1 Clasificación de Tensoactivos.....	9
1.2.2 Alcoholes Etoxilados.....	10
1.3 Termodinámica de Superficies.	12
1.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem	13
1.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs	13
1.3.3 Ecuación de Young-Laplace	16
CAPITULO II.....	19
EMULSIONES	
2.1 Sistemas Dispersos.....	19
2.2 Definición y tipos de Emulsiones	20
2.3 Estabilidad de Emulsiones.....	21
2.4 Viscosidad de Emulsiones.....	25
2.5 Inversión de Fases	26
2.6 Selección de Emulsificante mediante el Sistema HLB.	28
CAPITULO III.....	32

SISTEMAS TERNARIOS AGUA-ACEITE-TENSOACTIVO

3.1 Diagramas Ternarios	32
3.2 Estudios en Diagramas Ternarios	33
3.2.1 Barridos.....	33
3.2.2 Trayectorias dentro del Diagrama Ternario.....	34
3.3 Microemulsiones y Diagramas de Winsor.....	37
CAPITULO IV	41
PROTOCOLO EXPERIMENTAL	
4.1 Preparación de las muestras	41
4.2 Memoria de cálculo	43
4.3 Material y Equipo.....	46
4.4 Determinaciones experimentales	47
CAPITULO V.	48
RESULTADOS	
5.1 Alcohol Tridecílico Etoxilado con 8 moles de Óxido de Etileno (C₁₃E₈)	48
5.2 Alcohol Tridecílico Etoxilado con 9 moles de Óxido de Etileno (C₁₃E₉)	65
DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	82
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	84

OBJETIVO

Construir los diagramas ternarios de sistemas donde el aceite y el emulsificante comparten la misma estructura hidrofóbica, como es el caso de esta investigación, destinada al estudio de los sistema agua, alcohol tridecílico y alcohol tridecílico etoxilado (con 8 y 9 moles de óxido de etileno) para identificar regiones de dos y tres fases, así como las regiones de formación de emulsiones estables, microemulsiones y solubilización de aceite.

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, formados por dos o más líquidos parcialmente miscibles en las cuales uno se encuentra disperso en el otro en forma de gotas. Uno de los retos fundamentales es formular emulsiones de gran estabilidad mediante la adición de un tercer componente que disminuya la tensión interfacial entre ambos líquidos y por lo tanto promueva su estabilidad por un periodo de tiempo prolongado; al tercer componente se le conoce como emulsificante. Entre los emulsificantes más utilizados están los alcoholes etoxilados debido a su alta biodegradabilidad, no obstante la obtención de estos alcoholes naturales es muy costosa por lo que se ha optado por producir alcoholes sintéticos como el alcohol tridecílico que es un líquido aceitoso, incoloro e insoluble en agua, principalmente es materia prima para obtener alcoholes tridecílicos etoxilados en la industria textil, se aplica como desengrasante en el curtido de pieles, también se usa en procesos de detergencia¹, en la industria agroquímica² como pesticida y como lubricante en el corte de metales; así como emulsificante de diversos aceites. Sin embargo, es importante mencionar que existe poca información sobre emulsiones formadas entre el alcohol tridecílico y agua, de ahí surge el interés y la importancia de este trabajo, donde no sólo se planteó usar el alcohol tridecílico

¹ A. M. Mankowich. "Hard surface Detergency" Journal of the American Oil Chemis'ts Society, Vol. 38, 1961.

² Oficina Española de Patentes y Marcas. Patente Número 2 258 570, "Composiciones Agroquímicas". Fowler, Jeffrey, Bruce. Fecha de publicación 01/09/2006.

como fase oleosa del sistema ternario sino además emplear derivados etoxilados del mismo aceite como emulsificante, de tal manera que el aceite y el emulsificante contengan la misma cadena hidrofóbica.

El uso de diagramas ternarios constituye una herramienta de uso común para sistemas que incluyen tres o más componentes a temperatura y presión constante y permiten diseñar y construir trayectorias en diferentes regiones manteniendo constantes algunos de los componentes o la relación entre dos de ellos. En esta representación una o más propiedades pueden ser identificadas como puede ser la formación de dos o más fases así como los contornos limítrofes entre fases; la línea de demarcación entre fases puede contener líneas de unión con lo cual se puede identificar la composición de cada una de las fases presentes en cada línea.

En el desarrollo de este estudio se prepararon y compararon sistemas ternarios utilizando alcoholes Tridecíclicos con 8 y 9 moles de óxido de etileno y como apoyo el uso de diagramas ternarios en su formulación, posteriormente se procedió a construir otro diagrama acorde a los resultados obtenidos para identificar las áreas en las que se encontraron regiones de dos y tres fases, y emulsiones y microemulsiones.

CAPITULO I.

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIE

1.1 Tensión Superficial e Interfacial

La región que existe entre dos fases homogéneas e inmiscibles es conocida como interfase, cuando las dos fases son un gas y un líquido (por ejemplo, vapor y agua) la interfase recibe el nombre de superficie.

El comportamiento de las moléculas en una superficie es distinto a la de aquellas en el seno del líquido ya que éstas presentan fuerzas de atracción iguales hacia cualquier dirección, mientras que las moléculas que se encuentran en la superficie presentan una atracción mayor hacia el seno del líquido y por tanto fuerzas débiles hacia fuera del mismo (Figura 1.1) por lo que la energía en la superficie siempre será mayor a la de las moléculas del seno del líquido y se conoce como tensión superficial (σ) que es responsable de que los líquidos adquieran formas de mínima área superficial y un estado de energía mínima, algunos ejemplos de estos estados son la formación de gotas o burbujas, meniscos, el ascenso de líquidos por un capilar, etc.

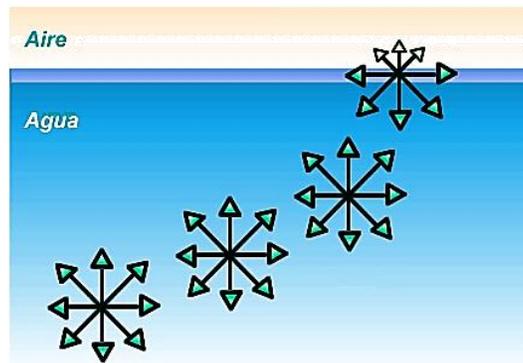


Figura 1.1 Representación de las fuerzas ejercidas sobre las moléculas en el seno de la fase líquida y la superficie.

La tensión superficial se define termodinámicamente como el trabajo requerido para incrementar isotérmica y reversiblemente el área superficial del líquido.

$$dW = \sigma dA \quad [1]$$

Dónde dW es el trabajo requerido para crear el área de superficie, dA es el incremento en dicha área y σ es tensión superficial o energía por unidad de área en erg/cm^2 , dina/cm ó mN/m .

La tensión interfacial es un fenómeno similar y se presenta entre dos o más fases líquidas no miscibles, la diferencia radica en que las moléculas colindantes en la interfase líquido-líquido presentan fuerzas mayores hacia el seno de las fases líquidas correspondientes.

1.2 Tensoactivos

Los tensoactivos son agentes que disminuyen la tensión superficial de un líquido y la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles. La mayoría están constituidos por una cadena hidrocarbonada y una parte polar, la cadena hidrocarbonada es poco soluble en agua por lo que se denomina *hidrofóbica* o *lipofílica*, mientras que la parte polar de la molécula tiene interacciones fuertes con el agua (*hidrofílica* o *lipofóbica*).

Cuando un tensoactivo se agrega al agua éste migra y se adsorbe en la superficie formando una monocapa superficial. Las fuerzas atractivas de la cadena hidrofílica y las repulsivas de la cadena hidrofóbica son tales que orientan a las moléculas de modo que la parte hidrofílica queda en contacto con el agua y la parte hidrofóbica fuera de ella (Figura 1.2), disminuyendo así el estado de energía superficial y provocando un decremento en la tensión superficial.

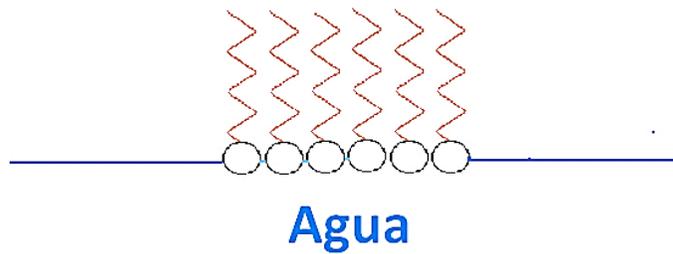


Figura 1.2 Adsorción de tensoactivo en la superficie del agua

Conforme aumenta la concentración de tensoactivo en la solución acuosa la adsorción progresa hasta que la superficie se encuentra completamente saturada, alcanzado este límite, las moléculas restantes del tensoactivo que aún se encuentran en el seno del líquido, se asocian por efectos hidrofóbicos en forma de agregados, en éstos la parte hidrofóbica se orienta hacia el interior y la porción hidrofílica hacia el agua (Figura 1.3). Estas nuevas estructuras se conocen como *micelas*.

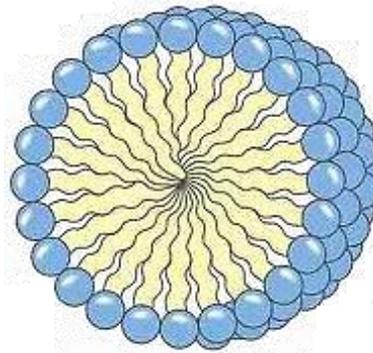


Figura 1.3 Micela

La figura 1.4 muestra una gráfica de la variación de la tensión superficial con respecto al logaritmo de la concentración. La concentración a la cual comienza la formación de micelas se conoce como *concentración micelar crítica* o CMC, y a partir de ésta se observa que la tensión superficial ya no cambia significativamente.

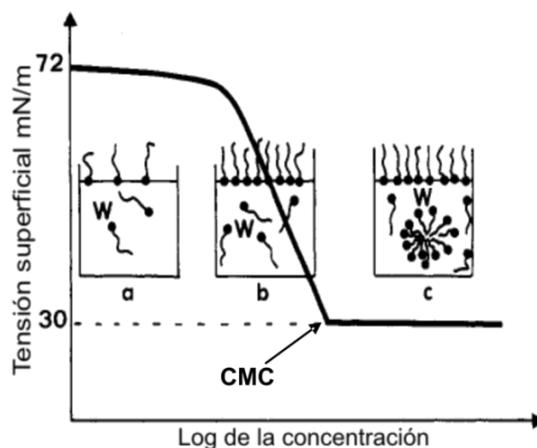


Figura 1.4. Reducción de la concentración superficial con respecto a la concentración del tensoactivo

1.2.1 Clasificación de Tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican como: iónicos (que como su nombre lo indica, se disocian formando un ión) y no iónicos; los iónicos a su vez se subclasifican en aniónicos, catiónicos o anfóteros.

Los tensoactivos aniónicos poseen cargas negativas en solución debido a grupos como SO_3^- , Cl^- , COO^- y Br^- con los que forman sales. Algunos ejemplos de ese tipo de tensoactivos son el lauril sulfato de sodio, los alquilbencensulfonatos. La producción de los tensoactivos aniónicos representa alrededor del 55% de los tensoactivos producidos al año a nivel mundial.

Los tensoactivos catiónicos son aquellos que adquieren cargas positivas en solución como los que forman sales de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y NH_4^+ . Un ejemplo de tensoactivos catiónicos son los tensoactivos que presentan cuaternarios de amonio que son excelentes agentes antiestáticos e inhibidores de corrosión y son utilizados como suavizantes tanto en productos industriales como para uso doméstico.

Los tensoactivos anfóteros se caracterizan por presentar un grupo con carga positiva y uno con carga negativa. En lo general, su comportamiento depende del

pH de la solución, algunos actúan como cationes a pH ácido y otros como aniones a pH alto; ciertos anfóteros son insensibles al cambio pH.

Los tensoactivos no iónicos no presentan carga. Dentro de éstos existe una amplia variedad; los más utilizados son los tensoactivos no iónicos etoxilados debido a sus propiedades, por ejemplo, presentan una buena eficiencia frente a aguas duras (bajas temperaturas) y con soluciones ácidas o alcalinas, además son compatibles con gran variedad de tensoactivos. Los tensoactivos etoxilados presentan características muy importantes en solución, bajo efectos de la temperatura. Con aumento de ésta, los puentes de hidrógeno entre el agua y el tensoactivo se debilitan, disminuyendo la solubilidad del tensoactivo y provocando un enturbiamiento hasta la segregación del sistema en dos fases; la temperatura a la cual el tensoactivo se insolubiliza en el agua se conoce como *Cloud Point* o *Punto de Enturbiamiento*.

1.2.2 Alcoholes Etoxilados

El óxido de etileno (OE) es un gas inestable que reacciona fácilmente con sustancias susceptibles a liberar un ión H^+ .

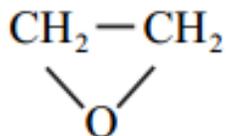


Figura 1.5. Estructura del óxido de etileno.

El mecanismo por el cual el óxido de etileno (OE) reacciona para formar un tensoactivo polietoxilado es el siguiente: Primero ocurre la reacción del primer óxido de etileno con un hidrógeno reactivo



En donde R es la cadena carbonada que le confiere las propiedades hidrofóbicas a la molécula y -X-H corresponde al grupo polar que puede ser un ácido carboxílico o

un alcohol. Otras moléculas de OE en el medio pueden continuar reaccionando con el grupo OH formado



Lo que se puede resumir en



Los tensoactivos etoxilados más frecuentes son los alcoholes lineales etoxilados que debido a su capacidad de biodegradación sustituyen en muchas formulaciones a los tensoactivos fenólicos, que la industria trata de eliminar por razones de costo y sobretodo, por sus efectos adversos sobre el medio ambiente.³

La principal fuente para la fabricación de los alcoholes OE, son los aceites naturales a partir los cuales se obtienen los ácidos grasos necesarios para la obtención de alcoholes grasos lineales, mediante extracción. Sin embargo, el proceso es de alto costo y se ha recurrido a fabricar alcoholes sintéticos vía una oligomerización de Ziegler, hidroformulación de olefinas (proceso oxo) u oxidación de parafinas⁴, para posteriormente efectuar la etoxilación conforme a la reacción descrita anteriormente, bajo altas presiones (de 30 a 40 cmHg) y temperaturas entre 130 y 140°C, utilizando hidróxido de potasio como catalizador⁵.

Debido a su naturaleza sintética, los tensoactivos del tipo no iónico etoxilados no son completamente puros sino una mezcla; es decir, poseen una distribución de

³ Alejandra Pardo, Josefina Viades, & Jesús Gracia. "Activity Coefficients at Infinite Dilution and Critical Micelle Concentrations of Poly(oxy-1,2-ethanedyl),r Tridecyl-ω-hydroxy Ethers (C13Ei=6,10,18) in Aqueous Media by the Volmer Surface Equation of State and Group Contributions" Journal of Chemical & Engineering Data. 2011.

⁴ Cuaderno FIRP S303-PP. Surfactantes IV. Surfactantes no iónicos.

⁵ W.B.Satkowski & C.G. Hsu, "Polyoxyethylation of Alcohol" ACS, Division of Industrial and Engineering Chemistry. 1956.

pesos moleculares. Para los alcoholes trideclicos etoxilados se encontró que alrededor del 70% corresponde a mezclas de cadenas lineales de entre 11 y 14 carbonos.

Los alcoholes etoxilados son líquidos o ceras que pueden tener color amarillento o incoloros, el estado de agregación depende de la longitud de la cadena carbonada así como del número de óxido de etileno.

1.3 Termodinámica de Superficies.

Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica para sistemas cerrados, en su forma diferencial son⁶

$$dU = TdS - PdV \quad [2]$$

$$dH = TdS + VdP \quad [3]$$

$$dF = -SdT - PdV \quad [4]$$

$$dG = -SdT + VdP \quad [5]$$

Estas ecuaciones pueden extenderse para el caso de una superficie, al considerar el trabajo superficial definido en la ecuación [1], así como el potencial químico de las especies presentes. Para diferenciar las variables extensivas de la superficie de aquellas de la fase volumétrica, éstas se denotan con un asterisco (*).

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad [6]$$

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad [7]$$

$$dF^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad [8]$$

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad [9]$$

⁶ Carolina Bermúdez Salguero, Esteban Olvera Magaña & Dulce María Abascal González, "Lecturas en Fenómenos de Superficie" Facultad de Química, UNAM. Departamento de Físicoquímica. 2012

1.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem

La versión integral de la ecuación de energía interna para la superficie es:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad [10]$$

Diferenciando se obtiene

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad [11]$$

Al igualar esta ecuación con la ecuación [6]:

$$S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad [12]$$

Ésta ecuación es conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie.

1.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs

Al considerar la interfase como un plano de separación entre dos fases, Gibbs convino asignar al volumen de la superficie el valor de cero ($V^*=0$), por lo que la ecuación de Gibbs-Duhem se reduce a lo siguiente

$$-ad\sigma = \sum_i n_i^* d\mu_i \quad [13]$$

Dada la definición de la concentración de la superficie como

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad [14]$$

al dividir ambos términos de la expresión [13] entre el área e introduciendo la definición en [14]

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad [15]$$

La ecuación [15] corresponde a la ecuación general de adsorción de Gibbs, expresión termodinámica que cuantifica la adsorción o concentración de solutos en la superficie entre fases (líquido/gas ó líquido/líquido).

La *presión superficial* se define como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente (σ^o) y la tensión superficial de la disolución:

$$\pi = \sigma_1^o - \sigma \quad [16]$$

La variación de la tensión superficial, en términos de la presión superficial se expresa como

$$d\pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad [17]$$

Para dos componentes en una disolución se tiene que

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad [18]$$

Donde el subíndice 1 corresponde al disolvente y 2 al soluto.

La segunda convención de Gibbs establece que la concentración del disolvente en la superficie es cero, por lo tanto a partir de este momento se omitirán los subíndices 1 y 2.

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad ; \Gamma_1 = 0 \quad [19]$$

El potencial químico del componente i en un sistema ideal es $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$, por consecuencia, la ecuación de adsorción de Gibbs se expresa cómo:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad [20]$$

La ecuación [20] permite determinar la cantidad de soluto adsorbido en la interfase líquido-vapor o líquido-líquido mediante el cambio de la tensión superficial con respecto al cambio de concentración de tensoactivo. Al graficar la presión superficial vs. el logaritmo natural de la concentración (Figura 1.6) se observa que

existe un incremento en la pendiente conforma aumenta la concentración, hasta un valor máximo y prácticamente constante de la presión superficial. Es en este punto que la superficie se encuentra saturada por el tensoactivo a su máxima capacidad y por lo tanto, las moléculas que se encuentran alejadas de la superficie saturada comenzarán a construir micelas; se alcanza la concentración micelar crítica [21].

$$\Gamma_s RT = \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} ; T = cte \quad [21]$$

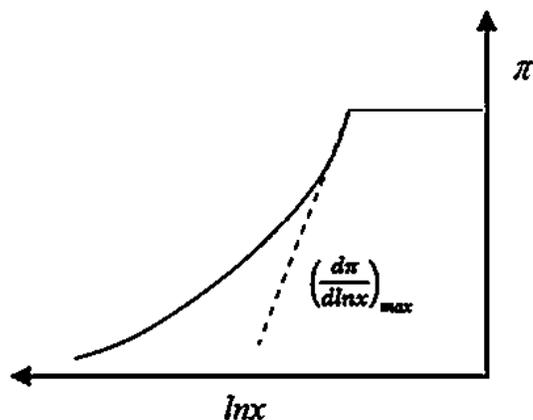
Donde Γ_s es la concentración máxima o concentración de saturación en la superficie. Al integrar la ecuación [21] utilizando como límite las condiciones de la cmc⁷.

$$\int_{\pi}^{\pi_s} d\pi = \Gamma_s RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad [22]$$

El resultado es una relación lineal:

$$\pi = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc} + \Gamma_s \ln x \quad [23]$$

Donde la pendiente es $\Gamma_s RT$ y la ordenada al origen es $\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}$. La ecuación [23] corresponde al comportamiento lineal que presenta la concentración de un tensoactivo en solución en las vecindades de la concentración micelar crítica (Figura 1.6) y permite calcular su valor a partir de datos experimentales.



⁷ A. Miriam Novelo Torres & Jesús Gracia Fadrique, "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs". Revista Educación Química, Vol. XVI, Número 1, 2005.

Figura 1.6. Comportamiento lineal de la concentración en las fronteras de la cmc.

Cuando se añade a una solución de agua y tensoactivo un tercer componente parcialmente miscible en agua, el tensoactivo orienta la cadena hidrocarbonada hacia el componente hidrofóbico disminuyendo la tensión interfacial entre ambos líquidos y promoviendo su miscibilidad. Por arriba de la cmc, las micelas se convierten en receptoras del material inmisible alojándolo en su interior formando lo que se conoce como micelas “hinchadas”. A diferencia de las emulsiones, las microemulsiones tienen un diámetro menor en comparación con las emulsiones o macroemulsiones, la Figura 1.7 muestra los intervalos en tamaños para emulsiones y microemulsiones.

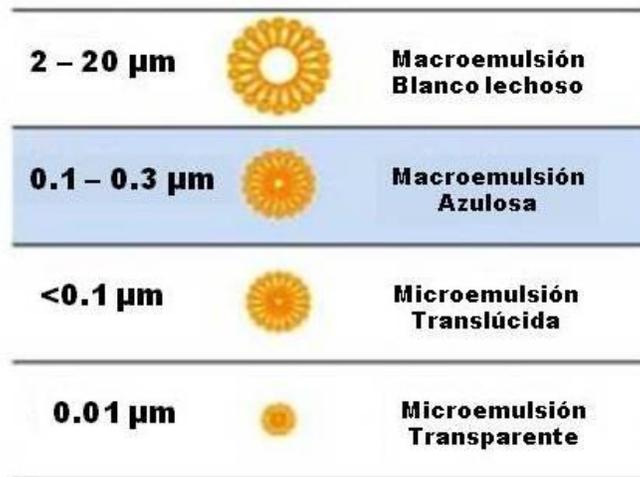


Figura 1.7 Diferencia en diámetros de microemulsiones.

1.3.3 Ecuación de Young-Laplace

La formación de superficies curvas es un efecto de la tensión superficial debido a la reducción en el área interfacial. La ecuación de Young-Laplace describe la dependencia de la presión de una fase con la curvatura de la superficie que la limita, ésta se deduce a partir de la energía libre de Helmholtz:

$$dF = -SdT - P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad [24]$$

Donde S es la entropía, P es la presión, dT es la variación de temperatura, σ es la tensión superficial o interfacial, a es el área superficial, μ_i & n_i son los potenciales químicos y número de moles de los componentes. Los índices α y β denotan las fases en las regiones cóncavas y convexas.

A temperatura constante y para un componente:

$$dF = -P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta + \sigma da \quad [25]$$

En equilibrio $dF = 0$, y tomando en cuenta que una fase crece y la otra decrece, es decir que $dV^\alpha = -dV^\beta$:

$$0 = -P^\alpha dV + P^\beta dV + \sigma da \quad [26]$$

$$(P^\alpha - P^\beta)dV = \sigma da \quad [27]$$

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{da}{dV} \right) \quad [28]$$

La ecuación [28] se conoce como ecuación de Young- Laplace que indica que la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la superficie produce una superficie curva. El caso más simple es el de una esfera, geometría que puede adoptar una burbuja o una gota donde

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

Al sustituir estos términos en la ecuación [28] y derivarla obtenemos:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad [29]$$

Esto nos indica que dentro de una partícula esférica la presión siempre será mayor que fuera de ella. En el encuentro de gotas pequeñas con otras de mayor tamaño, esa diferencia de presión provoca que las gotas grandes absorban a las pequeñas formando gotas más grandes y la diferencia de presión tienda a cero, a éste fenómeno se le conoce como *Coalescencia*.

Las emulsiones son sistemas formados por un líquido que se encuentra disperso en otro, en el cual el líquido disperso se conoce como fase discontinua y el líquido en cual se encuentra se conoce como fase externa, continua o dispersante. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables que se forman debido a una agitación mecánica, cuando se detiene la agitación la emulsión se romperá. La ecuación de Young-Laplace es fundamental para explicar el por qué una emulsión con gotas de tamaños uniformes será más estable que otra con una distribución variable.

CAPITULO II.

EMULSIONES

2.1 Sistemas Dispersos

Un sistema disperso se produce al fragmentar una fase en el seno de otra fase, las partículas resultantes conforman la *fase dispersa* mientras que el medio que las rodea es la *fase continua*. Este fraccionamiento en partículas pequeñas genera un aumento en la superficie de la interfase. La fase dispersa puede estar constituida por partículas sólidas, gotas o burbujas mientras que el medio dispersante o fase continua puede ser un gas, líquido o sólido. Existen diferentes tipos de sistemas dispersos acorde al estado de la fase continua y dispersa, en la Tabla 2.1 se presentan algunos ejemplos.

Fase continua	Fase dispersa	Sistema
Gas	Líquido	Aerosol/Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Sólido	Aleaciones

Tabla 2.1 Sistemas Dispersos

Los sistemas dispersos pueden clasificarse en dos tipos, *liófilos* y *liófobos*. Los sistemas liófilos (*repulsión al disolvente*) son suspensiones de partículas con poca o nula afinidad hacia el medio dispersante y por lo tanto, sistemas termodinámicamente inestables; por el contrario, los sistemas liófobos (*afinidad por el*

disolvente) son soluciones de macromoléculas o de micelas con mayor atracción hacia la fase dispersa y sistemas termodinámicamente estables.

2.2 Definición y tipos de Emulsiones

Una emulsión es un sistema formado por dos líquidos parcialmente inmiscibles, en el cual uno se encuentra disperso en el otro. El ejemplo más común es una mezcla de agua y aceite, que al momento de agitar en forma mecánica se observa cómo el aceite forma gotas dentro del agua y al finalizar el trabajo de agitación éstas se unen formando nuevamente dos fases (Figura 2.1).

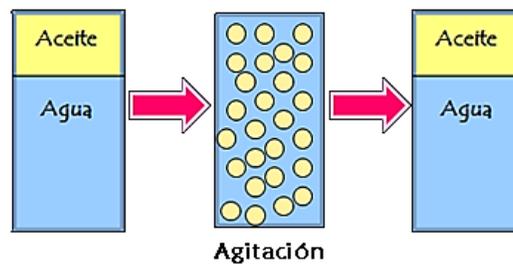


Figura 2.1. Emulsión de aceite en agua

Las emulsiones se pueden clasificar en dos tipos, una emulsión aceite en agua (o/w) significa que el aceite se encuentra disperso dentro de una fase acuosa, mientras que una emulsión agua en aceite (w/o) tiene al agua en gotas dentro de una fase oleosa.

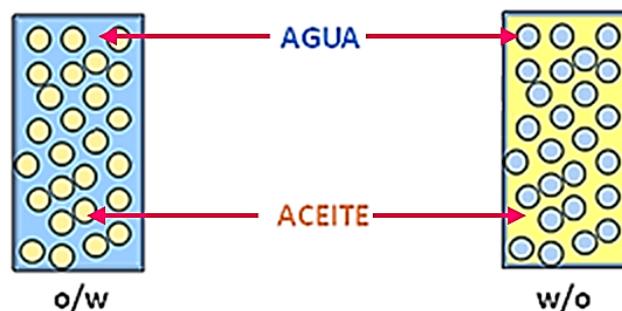


Figura 2.2. Tipos de Emulsiones

Existe también la formación de emulsiones múltiples, que contienen gotas dispersas que a su vez contienen otras dispersas en su interior. Estas se clasifican en

agua/aceite/ agua (w/o/w), es decir gotas de agua dentro de gotas de aceite dispersas en agua o pueden ser de tipo aceite/agua/aceite (o/w/o). El tipo de emulsión formada depende de factores como la proporción de aceite y agua o el orden en que se añaden los ingredientes así como el tipo de emulsificantes usados.

2.3 Estabilidad de Emulsiones

La energía libre de formación de la emulsión se establece como:

$$\Delta G_f = \sigma_{1,2}\Delta a - T\Delta S \quad [30]$$

Dónde $\sigma_{1,2}$ es la tensión interfacial que existe entre la fase dispersa y continua, Δa es el cambio en el área superficial y ΔS es la entropía de las gotas dispersas en la fase continua.

Para que la emulsificación sea un proceso espontaneo se requiere que la energía de formación sea menor o igual a cero lo que significa que $\sigma_{1,2}\Delta a$ debe ser menor a $T\Delta S$; sin embargo durante el proceso de emulsificación existe un incremento de la energía libre del sistema por un aumento en el área superficial de la fase dispersa por lo que $\sigma_{1,2}\Delta a \gg T\Delta S$, demandando energía externa para lograr la emulsificación.

La estabilidad de un sistema disperso puede ser un término relativo ya que se puede referir a una estabilidad termodinámica o una estabilidad del tipo cinética. Un sistema termodinámicamente inestable puede requerir periodos de tiempo extensos para llegar a un estado de menor energía y por lo tanto, casi no presentar cambios físicos durante ese tiempo, es decir, puede ser cinéticamente estable.

Una gota de un líquido disperso dentro del otro líquido se ve sometida a dos fuerzas opuestas (Principio de Arquímedes); estas fuerzas están representadas en la Figura 2.3.

Dado que la fuerza es igual al producto de la masa por aceleración y la masa a su vez es la densidad de un cuerpo por su volumen:

$$F = ma = \rho Va$$

Las fuerzas opuestas ejercidas sobre la gota se expresan como:

$$F_e = \rho_2 Vg \quad [31]$$

Y

$$F_g = \rho_1 Vg \quad [32]$$

Donde ρ_1 es la densidad de la fase dispersa, ρ_2 es la densidad de la fase continua, V es el volumen de la gota, g es la aceleración de la gravedad, F_g corresponde a la fuerza de gravedad y F_e es una fuerza de empuje o flotación.

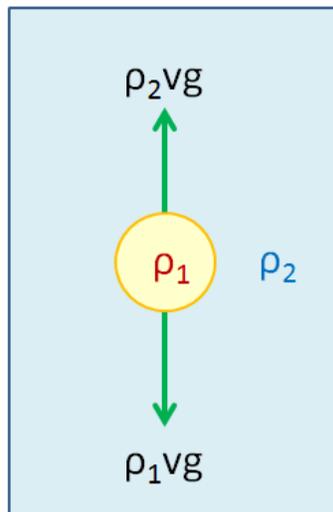


Figura 2.3 Fuerzas que actúan en una partícula dispersa en un fluido.

Si la densidad del líquido disperso es menor a la densidad del fluido en el que está disperso, las gotas se desplazarán hacia la parte superior siendo el resultado la formación de una nata, en cambio cuando la densidad de la fase dispersa es mayor a la de la fase continua, las gotas sedimentarán en el fondo del recipiente.

La velocidad de sedimentación de una emulsión puede ser descrita por la ley de Stokes.

$$v = \frac{R^2 g \Delta \rho}{9 \eta} \quad [33]$$

En donde R es el radio de las gotas, g es el valor de la gravedad, $\Delta \rho$ es a diferencia de densidades de la fase dispersa y fase continua y η es la viscosidad de la fase continua. La ecuación [33] muestra que la estabilidad de una emulsión se ve afectada por la relación entre la velocidad de segregación y la viscosidad, el incremento de la viscosidad de la fase continua promueve la estabilidad cinética de la emulsión puesto que no se favorece el movimiento de las partículas dispersas, por lo que éstas permanecen suspendidas por más tiempo.

Una disminución en la diferencia de densidades entre la fase continua y la fase dispersa se verá reflejada en un decremento en la velocidad de segregación y una mayor estabilidad. El tamaño de las partículas dispersas también es importante; una emulsión con una distribución de tamaño de gotas uniforme y con un máximo de gotas de diámetro pequeño será más estable que una con una distribución difusa y con diámetros grandes.

Finalmente, el agregar un tensoactivo al sistema reduce la tensión interfacial entre la fase continua y la fase dispersa y promueve una mayor estabilidad de la emulsión. Los tensoactivos con este efecto se conocen como *emulsificantes*, la naturaleza y concentración de los mismos influye directamente en las propiedades y la estabilidad de la emulsión formada.

Los mecanismos principales mediante los cuales una emulsión se rompe o desestabiliza son:

- *Coalescencia*. Ocurre cuando debido a una diferencia en el tamaño de las gotas, lo que origina una diferencia de presión provocando que las gotas se fusionen para crear gotas de mayor tamaño. Este fenómeno es explicado por la ecuación de Young-Laplace (Capítulo I, Sección 1.3.3)
- *Floculación*. Las gotas dispersas se agrupan sin llegar a fusionarse.

- *Cremado*. Resultado del principio de Arquímedes, debido a una diferencia de densidad, las partículas dispersas se trasladan a la parte superior de la fase continua.
- *Sedimentación*. Similar a lo que ocurre por el cremado, por acción de la gravedad las gotas dispersas se agrupan en el fondo del recipiente que contiene la emulsión.

Éstos fenómenos producen la inevitable formación de dos fases y por lo tanto la desestabilización de la emulsión.

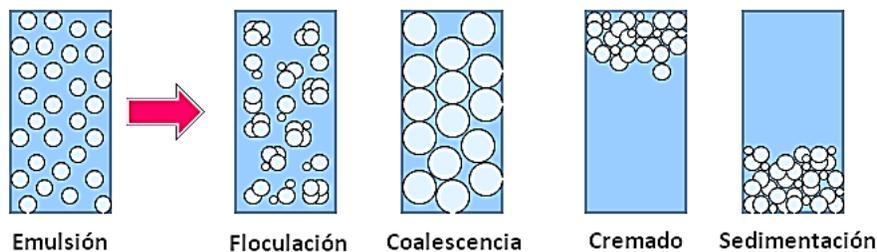


Figura 2.4. Representación de la desestabilización de una emulsión.

Uno de los retos más grandes de la industria es lograr emulsiones estables el tiempo suficiente para que cumplan una aplicación específica. Algunos de los métodos usados para determinar la estabilidad de una emulsión son:

- Envejecimiento*. La forma más fácil de determinar la estabilidad de una emulsión es por la medida de la variación del tamaño de las gotas con respecto al tiempo, esta se relaciona con el volumen que adquieren las fases al separarse.
- Cambios de temperatura*. Sobre todo el caso de emulsiones estabilizadas con tensoactivos del tipo etoxilado, la temperatura puede ser un factor determinante en la estabilidad de la emulsión.
- Centrifugación*. Se somete la muestra a la fuerza centrífuga para determinar el volumen sedimentado, mientras menor sea éste mayor la estabilidad.

- d. *Observación al microscopio.* Permite realizar un juicio subjetivo acerca del tamaño y forma de las gotas, sin embargo éste método está limitado por la precisión del microscopio y el juicio del observador.
- e. *Determinación de tamaño de partícula.* Existen equipos especiales que utilizan la difracción de luz como principio para establecer la distribución de tamaño de partículas dispersas. Estos tienen como ventaja que no son métodos invasivos por lo que no alteran la emulsión y por lo general los resultados son muy confiables; sin embargo se requiere que la muestra a medir se encuentre diluida para evitar difracciones múltiples además de que el costo de éstos equipos es bastante alto.

2.4 Viscosidad de Emulsiones.

A bajas concentraciones de la fase dispersa, la viscosidad de la emulsión depende esencialmente de la viscosidad de la fase externa, sin embargo cuando la porción volumétrica de la fase interna (ϕ) crece existe un mayor contenido de gotas dispersas y por lo tanto, un aumento en la viscosidad. Einstein⁸ relacionó la viscosidad de un sistema disperso en términos de la concentración volumétrica de la fase interna. Considerando la fase dispersa como esferas rígidas que no interactúan entre sí, la viscosidad de la emulsión (η) se puede expresar como

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad [34]$$

Sin embargo, la ecuación [34] sólo es válida cuando ϕ es menor a 0.02, puesto que al aumentar la fase interna se considera que ya existen interacciones entre las partículas dispersas. Se definen las contribuciones del soluto y disolvente como: viscosidad relativa (η_{rel}) [35], viscosidad específica (η_{esp}) [36] y viscosidad intrínseca $[\eta]$ ^{9, 10}[37]:

⁸ Cuaderno FIRP S747-B. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones. Parte B: Propiedades de las Emulsiones y su medición.

⁹ http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0012-73532005000400007&script=sci_arttext

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad [35]$$

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad [36]$$

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_{esp}}{\phi} = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\phi \eta_0} = 2.5 \quad [37]$$

En el caso de sistemas diluidos, $[\eta]$ equivale a 2.5. Para emulsiones concentradas la viscosidad se puede expresar utilizando la ecuación de Dougherty-Krieger:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi^p}\right)^{-[\eta]\phi^p} \quad [38]$$

Donde ϕ^p es la fracción máxima de empaquetamiento. Las emulsiones siempre aumentan su viscosidad al incrementarse la concentración de la fase interna hasta llegar a un valor límite, después del cual el tipo de emulsión siempre se invierte.

2.5 Inversión de Fases

Una emulsión del tipo o/w se puede convertir en tipo w/o y viceversa, a éste fenómeno se le conoce como inversión de fases. La inversión ocurre al variar alguna de las condiciones de la emulsión cómo son: el orden de adición de los componentes, la proporción volumétrica de las fases, la temperatura y la presencia de electrolitos u otros aditivos.

Las emulsiones estabilizadas con tensoactivos del tipo no iónico etoxilado pueden invertirse con el cambio de temperatura.¹¹ Esto se debe a que los tensoactivos del tipo no iónico etoxilado son solubilizados en agua a través de puentes de hidrógeno con la cadena etoxilada; los puentes de hidrógeno se debilitan con el aumento de la temperatura resultando en la formación de puntos de enturbiamiento. Debido a la

¹⁰ Cuaderno FIRP S747-B. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones. Parte B: Propiedades de las Emulsiones y su medición

¹¹ Myers, Drew, "Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications." John Wiley & Sons, Inc. 2ª edición, 1999. Pág 283.

sensibilidad a la temperatura de los tensoactivos etoxilados, las emulsiones O/W estabilizadas con dichos materiales pasan a ser W/O con el incremento de la temperatura mientras que un descenso en la misma provoca que las emulsiones W/O se inviertan a O/W. La temperatura donde ocurre la inversión en emulsiones de ese tipo se conoce como *temperatura de inversión de fases* o PIT por sus siglas en inglés (*Phase Inversion Temperature*); ésta se ve afectada por la concentración del tensoactivo, la polaridad de la fase oleosa, la proporción de cada uno de los componentes y la presencia de aditivos, así como la distribución y número de moléculas de óxido de etileno.

La inversión de fases puede aprovecharse también como un método de emulsificación¹², como se muestra en la Figura 2.5, en el cual se mezclan los componentes a la temperatura de inversión de fases, segregándose en una fase oleosa, una microemulsión y una rica en agua. Posteriormente se procede a enfriar la mezcla promoviendo la emulsificación del sistema al aumentar la solubilidad del tensoactivo.

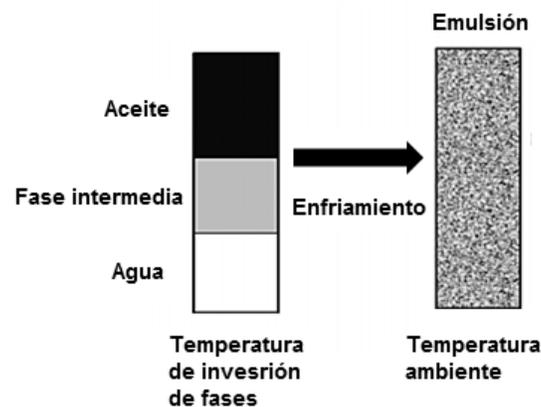


Figura 2.5. Emulsificación mediante el método de inversión de fases¹¹.

El método de emulsificación por inversión de fases también puede efectuarse a temperatura constante al variar la proporción de las fases volumétricas, a este

¹² Stig. E. Frigberg, Robert. W. Corkery & Irena A. Blute, "Phase Inversion Temperature (PIT) Emulsification Process" Journal of Chemical and Engineering Data. 56, 2011.

proceso se le conoce como *inversión catastrófica*. Suponiendo que se desee que la fase dispersa sea aceite y la fase continua agua, se prepara una solución de emulsificante en la fase en la cual es soluble y posteriormente se añade poco a poco el agua al aceite, al principio se formará una emulsión del tipo w/o pero conforme la fracción volumétrica de agua aumente, también lo hará la viscosidad hasta alcanzar un valor límite o valor máximo de empaquetamiento (para esferas rígidas es alrededor del 74%) y será a partir de este momento en el que la emulsión se invierta para ser del tipo o/w provocando una disminución brusca de la viscosidad (Figura 2.6). La ventaja de este método es formación de partículas con tamaño más uniforme y por lo tanto, una emulsión con mayor estabilidad.

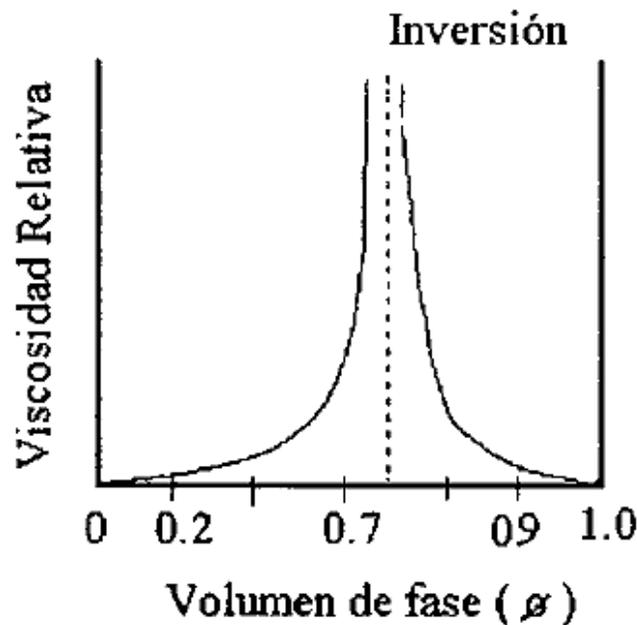


Figura 2.6. Punto de inversión de fases

2.6 Selección de Emulsificante mediante el Sistema HLB.

Sistema de clasificación de tensoactivos definido por el químico estadounidense William Colvin Griffin, en 1949, como *Balance Hidrofílico-Lipofílico* (HLB por sus

siglas en inglés)¹³. Se trata de una medida del equilibrio entre el tamaño e influencia de los grupos hidrofílico y lipofílico de un emulsificante.

El HLB se representa normalmente con una escala, similar a la del pH, con valores del 0 al 20 (Figura 2.7). Aquellos tensoactivos cuyos valores de HLB estén por debajo del 10 tendrán una pobre solubilidad en agua por lo que se consideran hidrofóbicos o lipofílicos, mientras que las sustancias con valores entre 10 y 20 son hidrofílicas, es decir son principalmente solubles en agua.

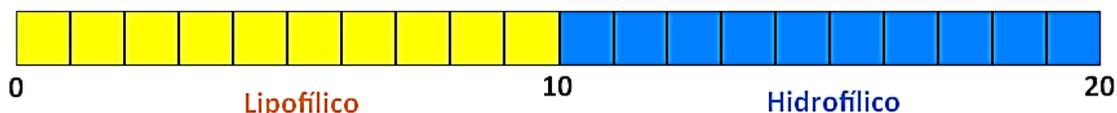


Figura 2.7 Escala de HLB

El uso de la escala HLB se instauró como forma de seleccionar un emulsificante acorde al tipo de emulsión que se requiere (o/w ó w/o). Si la parte lipofílica del tensoactivo predomina, el valor de HLB es bajo y por lo tanto, se favorecen las emulsiones w/o; por el contrario, si predomina la parte hidrofílica el HLB es alto y se forman emulsiones o/w.

El HLB fue definido originalmente para tensoactivos de ésteres de ácidos grasos y alcoholes, el ácido graso original constituye la parte hidrofóbica de la molécula de tensoactivo mientras que el alcohol corresponde la parte soluble en agua¹⁴. El cálculo del HLB se realiza tomando en cuenta la fracción hidrofílica de la molécula de tensoactivo; para ésteres de ácidos grasos tenemos que¹⁵ :

¹³ William C. Griffin, "Classification of Surface Active Agents by HLB" Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1: 311-326, 1949.

¹⁴ Cuaderno FIRP S210-A. Formulación de Emulsiones: HLB, PIT, R de Winsor

¹⁵ William C. Griffin, "Calculation of HLB Values for Non-ionic Surfactants" Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 5: 249-256, 1954

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad [39]$$

Dónde S es el número de saponificación del éster (la cantidad requerida en mg de hidróxido de potasio para saponificar 1000mg de grasa o ácido graso) y A es el número de ácido (la cantidad requerida en mg de hidróxido de potasio para neutralizar 1mg ácido graso), que se definen como

$$S = \frac{56.11 \cdot 100}{PM_E} \quad [40]$$

$$A = \frac{56.11 \cdot 100}{PM_A} \quad [41]$$

Donde 56.11 es el peso molecular del hidróxido de potasio, PM_A es el peso molecular del ácido graso y PM_E es el peso molecular de éster saponificado. Sustituyendo [40] y [41] en la ecuación [39] obtenemos que

$$HLB = 20 \left(\frac{PM_E - PM_A}{PM_E} \right) \quad [42]$$

La diferencia entre el peso molecular de la molécula y el de la parte hidrofóbica de ésta constituye la porción hidrofílica¹⁶ y por lo tanto:

$$HLB = 20 \left(\frac{PM_{PARTE\ HIDROFÍLICA}}{PM_{TOTAL}} \right) \quad [43]$$

Los aceites también tienen asignado un valor empírico llamado *Balance Hidrofílico-Lipofílico Requerido* o HLBR¹⁷ que se define como el valor de HLB de un tensoactivo o mezcla de ellos requerido para emulsificar dicho aceite; para el caso del alcohol tridecílico que es el aceite utilizado en esta tesis, el HLBR es de 14.

¹⁶ P. M, Kruglyakov, "Studies in Interfacial Science, Vol. 9: Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles, Physicochemical Aspects and Applications" ELSEVIER, Academy Press; 2000.

¹⁷ Cuaderno FIRP S210-A. Formulación de Emulsiones: HLB, PIT, R de Winsor

A pesar de que el método de HLB y HLBR permite ahorrar tiempo al momento de seleccionar un emulsificante, acorde al tipo de emulsión y estabilidad que se requiera, la selección de un emulsificante adecuado muchas veces es cuestión de prueba y error.

CAPITULO III.

SISTEMAS TERNARIOS AGUA-ACEITE-TENSOACTIVO

3.1 Diagramas Ternarios

El comportamiento de un sistema de tres componentes conforme a su cambio de composición puede ser estudiado mediante diagramas ternarios (Figura 3.1), a temperatura y presión constantes. Estos diagramas son herramientas muy útiles en el diseño de experimentos que involucren tres o más componentes; entre sus principales aplicaciones está el estudio de emulsiones, el seguimiento de operaciones de extracción líquido-líquido, así como de algunas reacciones como el caso de polimerizaciones en emulsión o reacciones de saponificación.

Los diagramas ternarios se constituyen con un triángulo equilátero donde cada vértice (A, B ó C) representa un componente puro. Cada lado del triángulo, es decir, los segmentos *AB*, *BC* y *CA* corresponden a mezclas binarias cuya composición varía conforme a la escala, por ejemplo el segmento *AB* indica que conforme se avanza en la escala la composición de A disminuye mientras que la de B aumenta.

Los puntos marcados dentro del diagrama representan mezclas ternarias en el que la composición de cada uno de los componentes se puede determinar al extrapolar la escala de cada arista, que pueden estar denotados en términos de fracción en peso, en volumen, mol, etc; la composición total corresponde a la suma de las fracciones de cada componente. Por ejemplo, en la Figura 3.1 podemos notar que el punto marcado presenta la siguiente composición: $X_A = 0.3$, $X_B = 0.2$ & $X_C = 0.5$; donde X_A , X_B & X_C son las composiciones ya sea en fracción mol, peso o volumen de los componentes A, B y C respectivamente

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad [44]$$

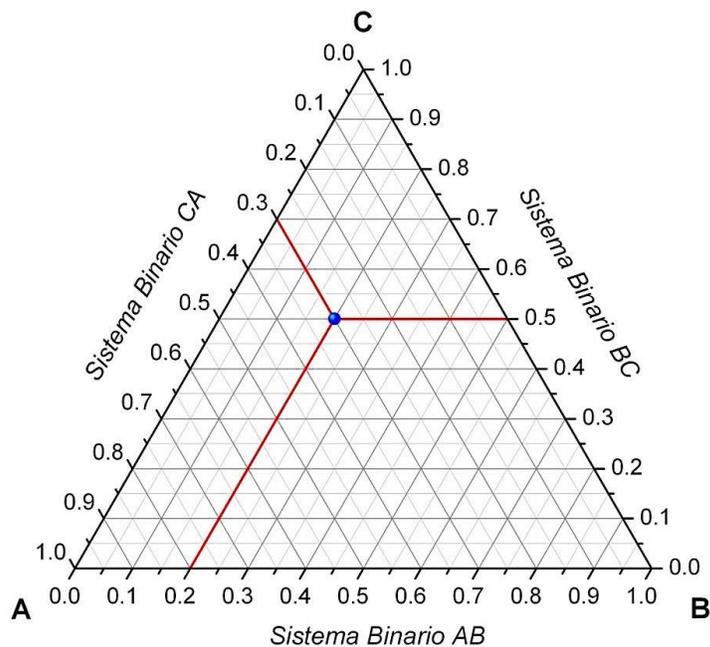


Figura 3.1 Representación de un Diagrama Ternario

3.2 Estudios en Diagramas Ternarios

Existen varias posibilidades de diseñar un experimento para analizar sistemas de tres componentes, como por ejemplo el estudio del equilibrio entre varias fases.

3.2.1 Barridos

Los barridos se utilizan para obtener resultados del diagrama completo mediante el estudio de todas las composiciones posibles, para esto se prepara una muestra por cada nodo o punto de intersección entre las líneas que forman la malla que cubre el diagrama y se observa su comportamiento al equilibrio. Esto permite observar los límites de composición de cada una de las fases obtenidas.

3.2.2 Trayectorias dentro del Diagrama Ternario

Cuando se desea observar el cambio de una propiedad en función de la variación de la proporción de uno o dos componentes de la mezcla ternaria es conveniente seleccionar trayectorias lineales que atraviesen el diagrama. Dependiendo de cuál sea el componente cuya concentración se quiera estudiar, se deben preparar las muestras siguiendo las composiciones de la trayectoria seleccionada.

a. *Trayectoria paralela.*

Se utiliza cuando se desea que la composición de uno de los componentes sea siempre una constante. Como su nombre lo indica, esta trayectoria forma una línea paralela a cualquiera de los lados del diagrama (es decir, cualquiera de los sistemas binarios); en ese conjunto de mezclas, la composición del componente opuesto al sistema binario siempre será una constante. Por ejemplo, sea el sistema ABC , en el que la trayectoria sea paralela al sistema binario AB por lo que X_C siempre será una constante (k), que en la Figura 3.2 corresponde a 0.4, como suposición arbitraria. Si se deseara que k correspondiera a X_A o X_B , la línea debería de ser paralela al sistema BC o CA respectivamente.

$$X_A + X_B + k = 1 \quad [45]$$

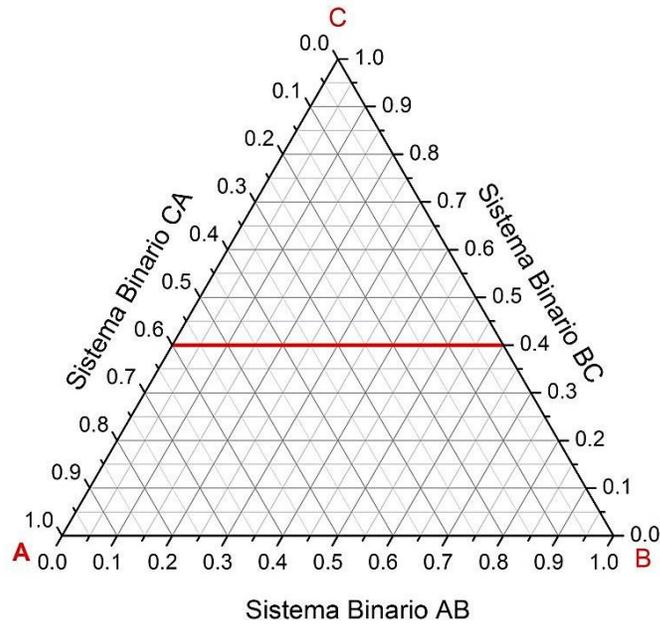


Figura 3.2 Trayectoria Paralela

b. Trayectoria perpendicular

Suponiendo que se parte de una mezcla binaria AB , existen tres casos, que sea $A=B$, $A>B$, o $A<B$. Para el primer caso trayectoria partiría del punto $X_A = X_B = 0.5$ y la composición global de los demás puntos estaría dada por

$$2X_A + X_C = 1 \quad [46]$$

Cuando $A>B$ obtenemos que la diferencia de la composición de A y B es una constante (δ)

$$X_A - X_B = \delta \quad [47]$$

Por lo que

$$\delta + 2X_B + X_C = 1 \quad [48]$$

Si por el contrario $A<B$ ocurre algo muy similar, la diferencia de la composición de B y A será también una constante.

$$X_B - X_A = \delta \quad [49]$$

Por lo que

$$2X_A + \delta + X_C = 1 \quad [50]$$

En la figura 3.3 podemos observar un diagrama ternario con trayectorias perpendiculares marcadas en rojo, la línea (a) muestra una trayectoria en la que $A > B$, la línea (b) muestra que la concentración de A y B parte de 0.5 y por lo tanto la concentración de A siempre será igual a la de B para cualquier punto de la trayectoria, finalmente, la línea (c) muestra un ejemplo en el que $A < B$.

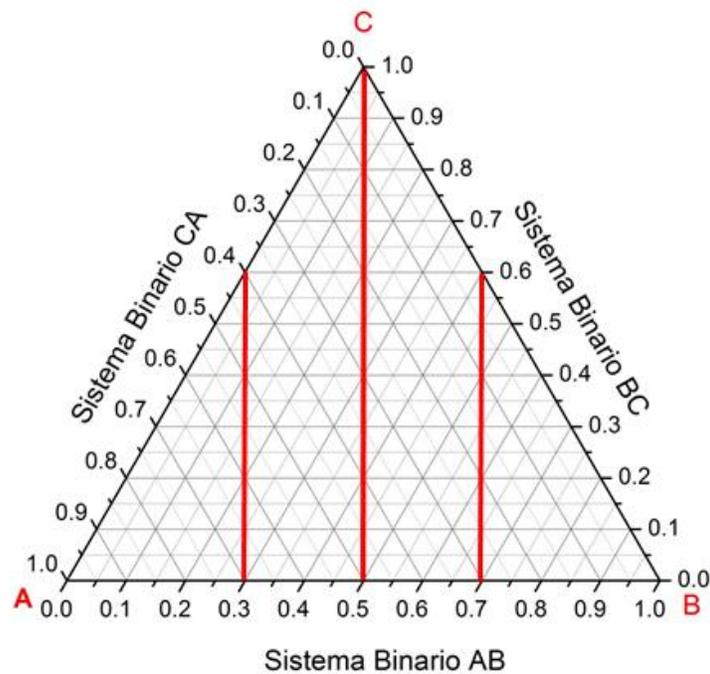


Figura 3.3. Trayectorias Perpendiculares

c. Trayectoria diagonal

Las trayectorias diagonales (Figura 3.4) parten de cualquier punto en uno de los lados del diagrama y se dirigen hacia el vértice opuesto. Si se tiene un punto cualquiera en el sistema binario AB y se agrega el

componente C se obtendrá que la relación entre X_A y X_B es siempre una constante (y).

$$y = \frac{x_A}{x_B} \quad [51]$$

Al sustituir se obtiene:

$$(1 + y)x_B + x_C = 1 \quad [52]$$

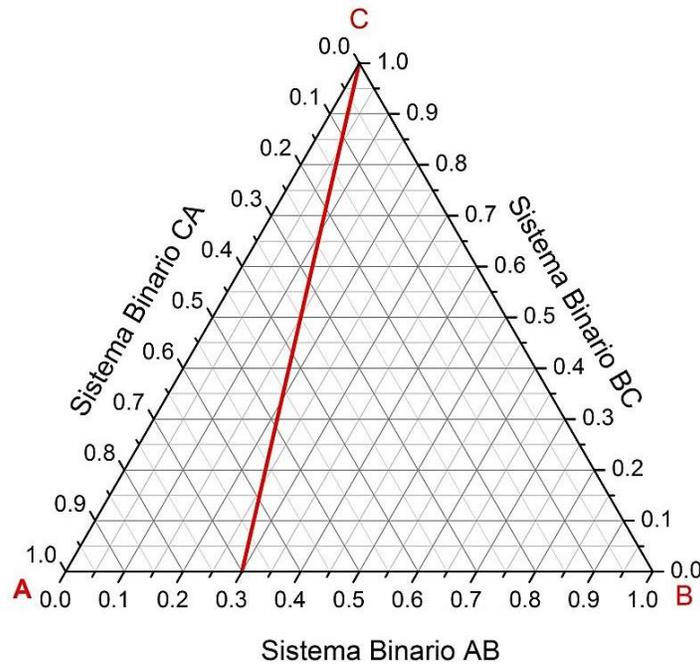


Figura 3.4 Trayectoria Diagonal

3.3 Microemulsiones y Diagramas de Winsor

Las microemulsiones también son sistemas ternarios compuestos por agua, aceite y tensoactivo (o una mezcla de ellos) y a diferencia de las emulsiones son sistemas termodinámicamente estables por ser soluciones micelares donde las micelas solubilizan a la fase dispersa en su interior.

A diferencia de las emulsiones, tienen un tamaño de partícula de alrededor de 5 a 10nm, diámetro varias veces menor en comparación con las emulsiones o

macroemulsiones. Otra característica es que son menos viscosas y se forman espontáneamente; presentan el efecto Tyndall, es decir las micelas dispersan la luz mejor que las partículas de mayor tamaño por lo que presentan una coloración azulada u opalescente.

Las microemulsiones se pueden clasificar en tres tipos según el perfil de su equilibrio de fases en el diagrama ternario, éstos se conocen como Diagramas de Winsor.

a. Winsor Tipo I.

Cuando el emulsificante tiene mayor afinidad hacia el agua se forman micelas con la cabeza polar orientada hacia la fase continua y la cadena hidrofóbica hacia el interior solubilizando el aceite. Dentro del diagrama de Winsor podemos observar dos regiones (Figura 3.5), una zona monofásica (1ϕ) en la que el tensoactivo asegura la solubilidad total aceite/tensoactivo y una zona de dos fases (2ϕ) en equilibrio. Esta última zona se produce a bajas concentraciones de tensoactivo, cuando las micelas no pueden solubilizar por completo el aceite, formando una fase acuosa con micelas conteniendo aceite en su interior y otra fase de aceite en exceso.

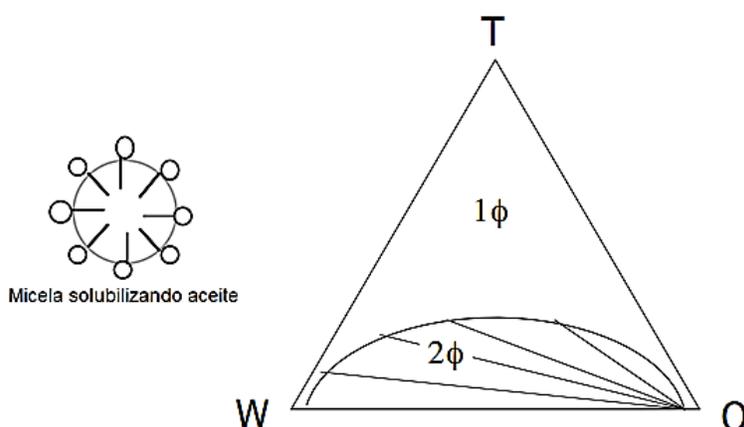


Figura 3.5 Diagrama de Winsor Tipo I

b. Winsor Tipo II

Contrario al primer caso, los diagramas Winsor tipo II ocurren cuando el emulsificante tiene mayor afinidad hacia la fase oleosa (fase dispersante) y por lo tanto, las micelas presentan la cadena hidrofóbica en contacto con el aceite y la cabeza hidrofílica se encarga de solubilizar agua en su interior. Análogo con el tipo I, existe una región monofásica y una zona difásica en la que hay una fase oleosa micelar en equilibrio con una fase acuosa en exceso (Figura 3.6).

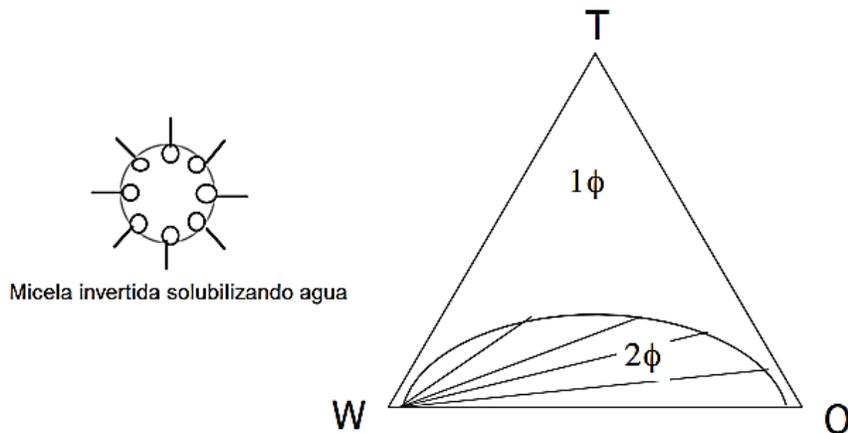


Figura 3.6 Diagrama de Winsor Tipo II

c. Winsor Tipo III

Cuando la afinidad del tensoactivo es similar tanto para el agua como para el aceite se generan los diagramas tipo III, en los que existe una zona trifásica rodeada de tres zonas de dos fases y una zona monofásica. Dentro de la zona trifásica, se presentará una fase superior rica en aceite y una fase inferior con agua en exceso, ambas en equilibrio con una fase intermedia de microemulsión rica en tensoactivo (Figura 3.7).

En la zona de microemulsión pueden existir dos tipos de estructuras micelares, pueden ser micelas cilíndricas que incorporan alternadamente agua y aceite y producen geles o cristales líquidos, o micelas circulares que forman estructuras fluctuantes en las que pueden encerrar agua por un lado y aceite por el otro.

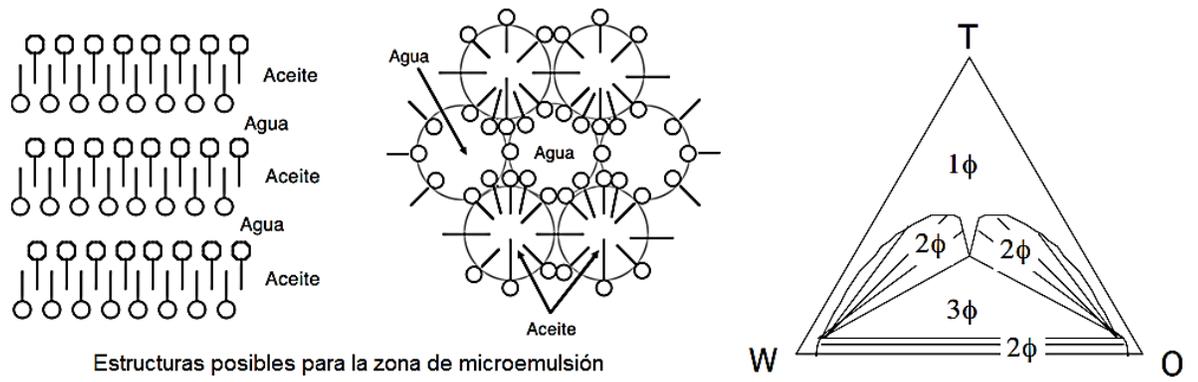


Figura 3.7 Diagrama de Winsor Tipo III

CAPITULO IV

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de las muestras

Se prepararon emulsiones con agua como medio dispersante, utilizando alcohol tridecílico (AT, Synprol) como fase oleosa y el alcohol tridecílico etoxilado (ATE) como tensoactivo; el emulsificante fue elegido por ser un derivado del Synprol y por tanto tener en común la cadena carbonada.

En el diagrama ternario de la Figura 4.1, el área sombreada representa la región evaluada. Es importante enfatizar que se elaboraron mezclas donde el agua es el componente en mayor proporción por lo que se observa que el porcentaje mínimo (en peso) de agua en las muestras es del 60%, de esta manera se garantizó que la mayoría de las emulsiones sean del tipo o/w.

La formulación de cada muestra se llevó a cabo bajo trayectorias diagonales planteadas dentro de un diagrama ternario, a modo de tener un control sobre la composición de cada constituyente de la emulsión. Para esto, una vez definida la región se inició la preparación de las muestras a partir de mezclas binarias de alcohol tridecílico/alcohol tridecílico etoxilado (AT/ATE) con diferente proporción en porcentaje en peso (Tabla 4.1), de esta forma se asegura que para cada serie de emulsiones la relación aceite/emulsificante sea una constante. Posteriormente, el agua se añadió paulatinamente, bajo agitación hasta alcanzar la composición deseada. La razón de esto es que se buscaba efectuar una inversión catastrófica, es decir variar la proporción de la fase acuosa para que ésta se tornara en la fase continua.

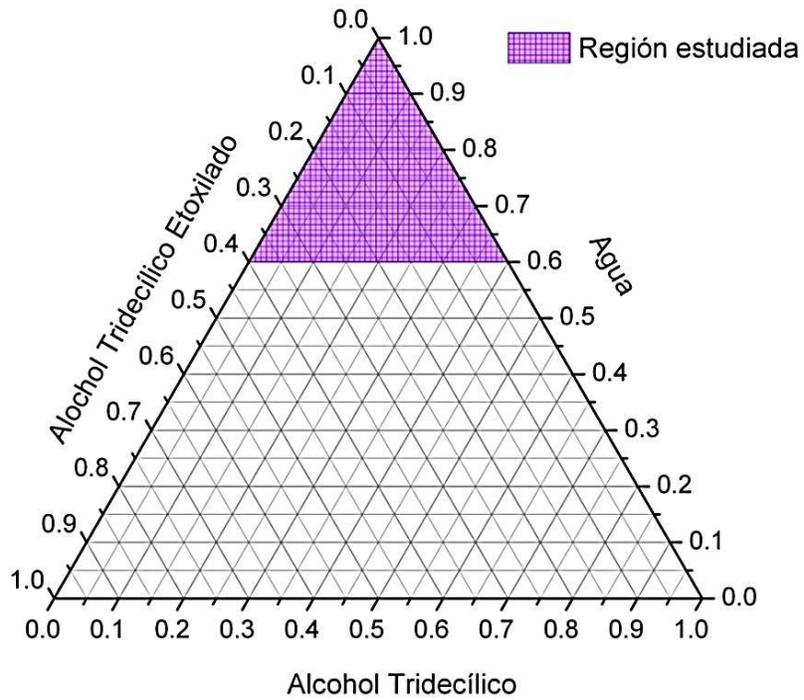


Figura 4.1. Región evaluada para el sistema Agua/ AT/ ATE.

Serie	% peso	
	Alcohol tridecílico	Alcohol tridecílico etoxilado
A	95	5
B	90	10
C	85	15
D	80	20
E	75	25
F	70	30
G	65	35
H	60	40
I	55	45
J	50	50

Tabla 4.1. Composición del sistema binario AT/ ATE para cada muestra.

Para este estudio se utilizó ATE con 8 y 9 moles de óxido de etileno. Para cada emulsificante se prepararon 10 series de emulsiones (identificadas con las letras de la A a la J), cada serie con 8 muestras, es decir 80 emulsiones por tensoactivo, 160 sistemas en total (Figura 4.2).

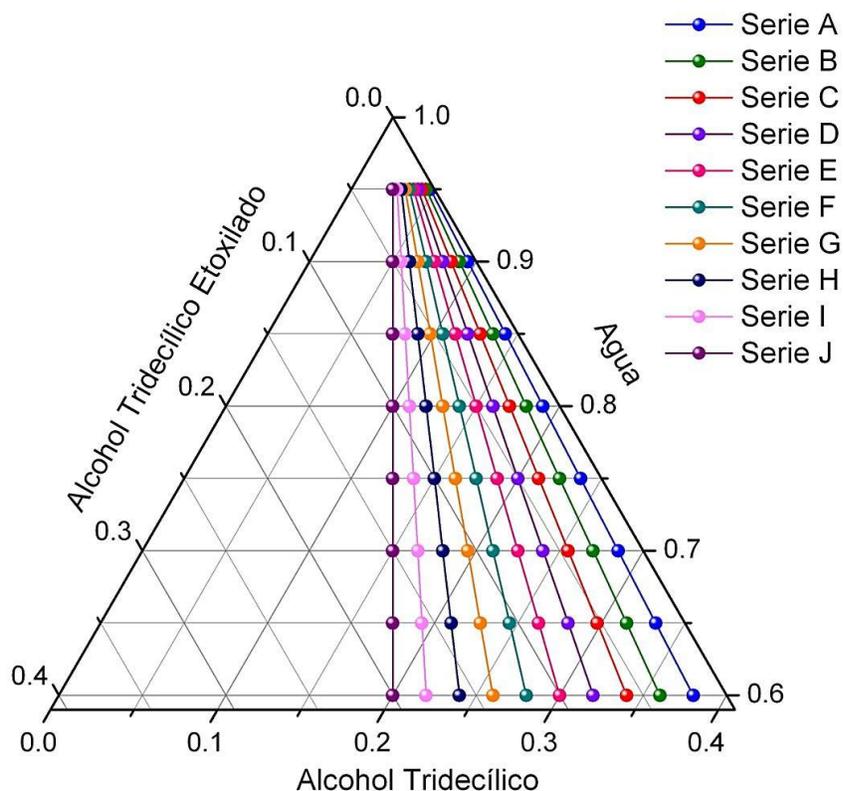


Figura 4.2. Emulsiones preparadas

4.2 Memoria de cálculo

Para determinar la composición de cada uno de estos puntos se consideraron trayectorias diagonales dentro del diagrama ternario donde para cada una de las series la relación entre el aceite (AT) y el emulsificante (ATE) es una constante. La composición global de las emulsiones preparadas está dada por

$$x_{AGUA} + x_{AT} + x_{ATE} = 1 \quad [53]$$

Donde x_{AGUA} es la fracción de agua, x_{AT} es la fracción de alcohol tridecílico y x_{ATE} es la fracción de alcohol tridecílico etoxilado, en la emulsión.

Para cada una de las mezclas binarias AT/ATE

$$x_{ATm} + x_{ATEm} = 1 \quad [54]$$

Donde x_{ATm} y x_{ATEm} son las fracciones de alcohol tridecílico y alcohol tridecílico etoxilado respectivamente en las mezclas (presentadas en la tabla 4.1).

Por lo tanto, para las mezclas ternarias

$$x_{AT} = x_{ATm} * x_M \quad [55]$$

$$x_{ATE} = x_{ATEm} * x_M \quad [56]$$

x_M es la fracción de la mezcla de aceite y emulsificante; sustituyendo [55] y [56] en [53]

$$x_{AGUA} + x_M * (x_{ATm} + x_{ATEm}) = 1 \quad [57]$$

Para la serie A, $x_{ATm} = 0.95$ y $x_{ATEm} = 0.05$, por lo tanto, para cada punto de esa serie

$$x_{AT} = (0.95 * x_M) \quad \& \quad x_{ATE} = (0.05 * x_M)$$

Por ejemplo, el punto "A1" contiene 60% de agua por lo que el 40% restante corresponde a la mezcla AT/ATE, así que la composición en ese punto es

$$x_{AGUA} = \mathbf{0.6}$$

$$x_{AT} = 0.4 * 0.95$$

$$x_{AT} = \mathbf{0.38}$$

$$x_{ATE} = 0.4 * 0.05$$

$$x_{ATE} = \mathbf{0.02}$$

$$0.6 + 0.38 + 0.02 = 1$$

De esta manera se calcularon las composiciones de cada uno de las muestras preparadas, dando como resultado las trayectorias diagonales que se muestran en la figura 4.2, donde la relación entre el aceite y el tensoactivo es una constante (y) para cada una de las series.

$$y = \frac{x_{ATE}}{x_{AT}} \quad [58]$$

Podemos sustituir y en [53] obteniendo:

$$(1 + y)x_{AT} + x_{AGUA} = 1 \quad [59]$$

De esta forma el cálculo de la proporción de y en cada serie es

	y
Serie A	0.053
Serie B	0.111
Serie C	0.176
Serie D	0.250
Serie E	0.333
Serie F	0.429
Serie G	0.538
Serie H	0.667
Serie I	0.818
Serie J	1.000

En consecuencia la serie de emulsiones A corresponde a aquella que presenta la menor cantidad de tensoactivo mientras que en la serie J la proporción entre AT/ATE es 1:1. Evidentemente en cada serie el agua aumenta desde el 60 al 95% en peso, las emulsiones etiquetadas con el número 1 corresponden a aquellas con menos agua y las emulsiones 8 con mayor cantidad.

La tabla 4.2 muestra las composiciones de cada una de las emulsiones preparadas, calculadas con las ecuaciones anteriores.

		Serie														
Muestra	A			B			C			D			E			
	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	
1	0.02	0.38	0.60	0.04	0.36	0.60	0.06	0.34	0.60	0.08	0.32	0.60	0.10	0.30	0.60	
2	0.02	0.33	0.65	0.04	0.32	0.65	0.05	0.30	0.65	0.07	0.28	0.65	0.09	0.26	0.65	
3	0.02	0.29	0.70	0.03	0.27	0.70	0.05	0.26	0.70	0.06	0.24	0.70	0.08	0.23	0.70	
4	0.01	0.24	0.75	0.03	0.23	0.75	0.04	0.21	0.75	0.05	0.20	0.75	0.06	0.19	0.75	
5	0.01	0.19	0.80	0.02	0.18	0.80	0.03	0.17	0.80	0.04	0.16	0.80	0.05	0.15	0.80	
6	0.01	0.14	0.85	0.02	0.14	0.85	0.02	0.13	0.85	0.03	0.12	0.85	0.04	0.11	0.85	
7	0.01	0.10	0.90	0.01	0.09	0.90	0.02	0.09	0.90	0.02	0.08	0.90	0.03	0.08	0.90	
8	0.003	0.05	0.95	0.01	0.05	0.95	0.01	0.04	0.95	0.01	0.04	0.95	0.01	0.04	0.95	

		Serie														
Muestra	F			G			H			I			J			
	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	ATE	AT	Agua	
1	0.12	0.28	0.60	0.14	0.26	0.60	0.16	0.24	0.60	0.18	0.22	0.60	0.20	0.20	0.60	
2	0.11	0.25	0.65	0.12	0.23	0.65	0.14	0.21	0.65	0.16	0.19	0.65	0.18	0.18	0.65	
3	0.09	0.21	0.70	0.11	0.20	0.70	0.12	0.18	0.70	0.14	0.17	0.70	0.15	0.15	0.70	
4	0.08	0.18	0.75	0.09	0.16	0.75	0.10	0.15	0.75	0.11	0.14	0.75	0.13	0.13	0.75	
5	0.06	0.14	0.80	0.07	0.13	0.80	0.08	0.12	0.80	0.09	0.11	0.80	0.10	0.10	0.80	
6	0.05	0.11	0.85	0.05	0.10	0.85	0.06	0.09	0.85	0.07	0.08	0.85	0.08	0.08	0.85	
7	0.03	0.07	0.90	0.04	0.07	0.90	0.04	0.06	0.90	0.05	0.06	0.90	0.05	0.05	0.90	
8	0.02	0.04	0.95	0.02	0.03	0.95	0.02	0.03	0.95	0.02	0.03	0.95	0.03	0.03	0.95	

Tabla 4.2. Composiciones de las Emulsiones preparadas

4.3 Material y Equipo

El experimento se realizó a temperatura ambiente. El material utilizado para la fabricación de las muestras consistió en una balanza, vasos de precipitados de 50 mL, pipetas de 5 y 10 mL, tubos de ensayo, bureta de 10 mL, cronómetro, parrilla de agitación y agitador magnético.

Se procuró que el goteo de agua, la agitación y el tiempo de mezclado fuera el mismo al momento de preparar las muestras.

4.4 Determinaciones experimentales

En primera instancia, cada serie de emulsiones permaneció bajo observación para realizar determinaciones cualitativas de los cambios físicos con respecto al tiempo, como son estabilidad, número de fases, color, viscosidad y posible presencia de cristales líquidos. El primer análisis se efectuó al momento de su preparación, después se almacenaron en condiciones ambientales un mes y posteriormente se compararon las características observadas en cada tiempo. Para la evaluación de las muestras se les observaba a contraluz para saber si era posible observar las gotas dispersas a simple vista y se puso especial atención en su color, ya que las emulsiones color blancas presentan mayor tamaño de partícula, lo cual es un indicio de inestabilidad; mientras que el color azul (efecto Tyndall) demuestra la presencia de micelas. Además, se les observó a través de vidrios polarizados para determinar la presencia de cristales líquido y se tomaron fotografías a diferentes tiempos para apreciar los cambios en las fases presentes.

Transcurridos dos meses se procedió a trazar un diagrama donde se apreciara la distribución de las fases observadas en cada serie.

CAPITULO V.

RESULTADOS

En general, los cambios observados fueron: formación de emulsiones homogéneas, de mezclas con dos o tres fases y de tonalidad (de translúcido a tonos azules o grises opalescentes). En todos los casos, con el aumento de la proporción de agua, la viscosidad disminuyó (la muestra fluye dentro del tubo). A continuación se aborda la descripción de cada caso en particular. Nota: opalescente quiere decir lechoso semi translúcido.

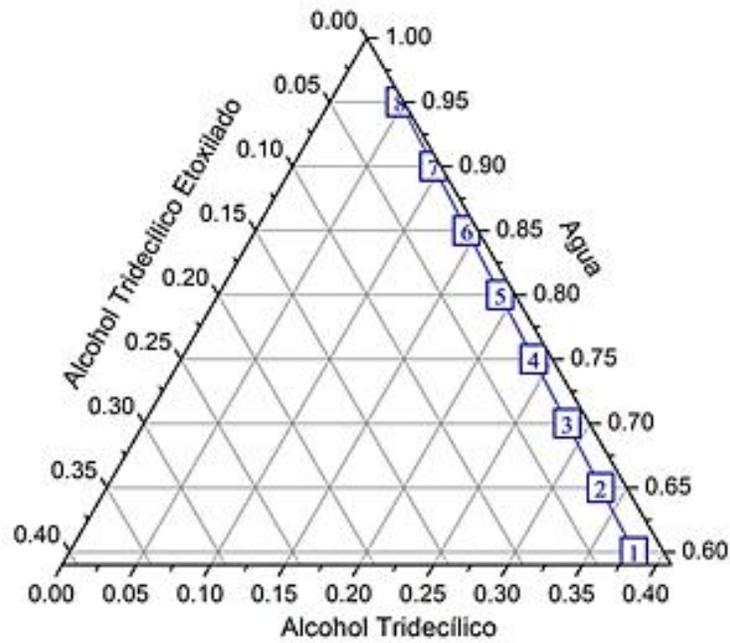
5.1 Alcohol Tridecílico Etoxilado con 8 moles de Óxido de Etileno (C₁₃E₈)

Las muestras de esta serie fueron fotografiadas al momento de su preparación antes de ser almacenadas durante un mes al término del cual se realizó una segunda observación, posteriormente se reposaron un mes más en espera de alcanzar el equilibrio del sistema y registrar el comportamiento de fases dentro de un diagrama ternario.

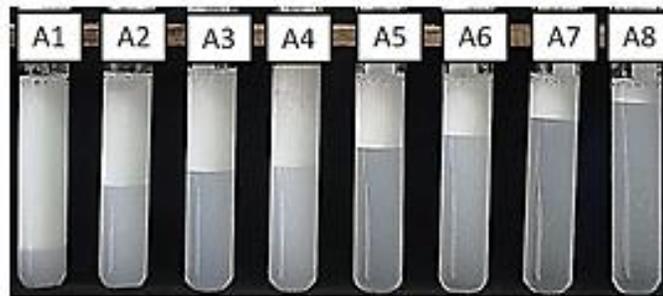
5.1.1 Serie A

La figura 5.1 muestra el diagrama ternario con la trayectoria seguida para la elaboración de esta serie, se incluyen dos fotografías de la misma a tiempos distintos. Al momento de su formulación, todas las muestras presentaron apariencia de color blanco y baja viscosidad, los sistemas segregaron en dos fases al concluir la agitación.

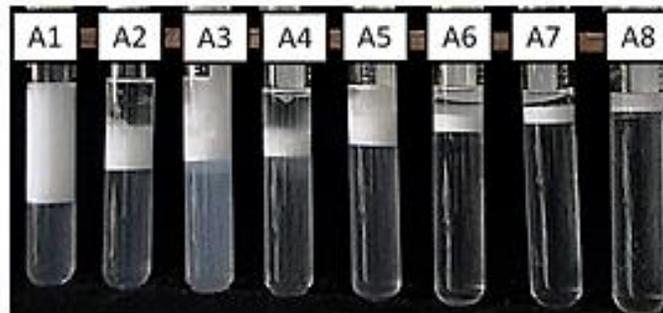
Como se observa en la primera fotografía, la fase superior (menor densidad) disminuye en volumen conforme se aumenta la cantidad de agua y su color es blanco, esto indica que es una emulsión del tipo agua en aceite (w/o). En cambio, la fase inferior (mayor densidad), es una fase rica en agua que presentó una turbidez grisácea.



Trayectoria para la Serie A



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

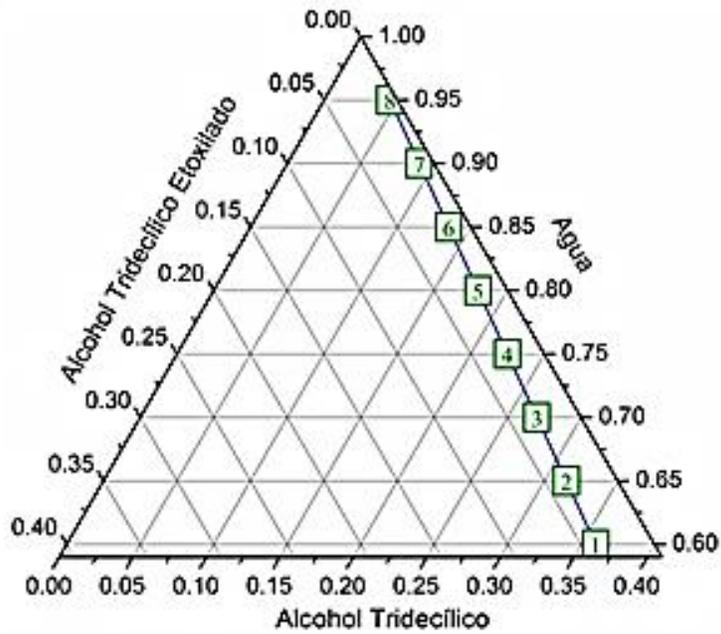
Figura 5.1 Serie A, utilizando $C_{13}E_8$

Un mes después, se apreciaron nuevos cambios en cada tubo: la muestra A1 que mantuvo las dos fases pero con la fase de mayor densidad es completamente transparente, el resto de las muestras segregaron en tres fases. La superior corresponde a una zona rica en aceite y es transparente, la intermedia es una emulsión blanca y la inferior transparente o ligeramente azulada contiene un exceso de agua.

5.1.2 Serie B

Al igual que la serie A, todas las muestras segregaron después de detener la agitación, con la diferencia de que la fase superior (emulsión del tipo W/O), ocupó el mayor porcentaje del volumen de la muestra (Figura 5.2), durante los primeros días de su fabricación.

Un mes después de su preparación, las emulsiones mostraron una segregación más definida. En la segunda fotografía de la Figura 5.2, los tubos B2 al B6 presentan tres fases, donde la primer fase es transparente de aceite en exceso; la segunda fase es una zona intermedia de color blanco que corresponde a una emulsión; esta fase intermedia es de poco volumen aunque aumenta aproximadamente al doble para los tubos B5 y B6; finalmente, se tiene la fase inferior rica en agua, que es grisácea para las emulsiones B1 a B4, mientras que para el resto de las muestras es transparente.



Trayectoria para la Serie B



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.2 Serie B, utilizando $C_{13}E_8$

5.1.3 Serie C

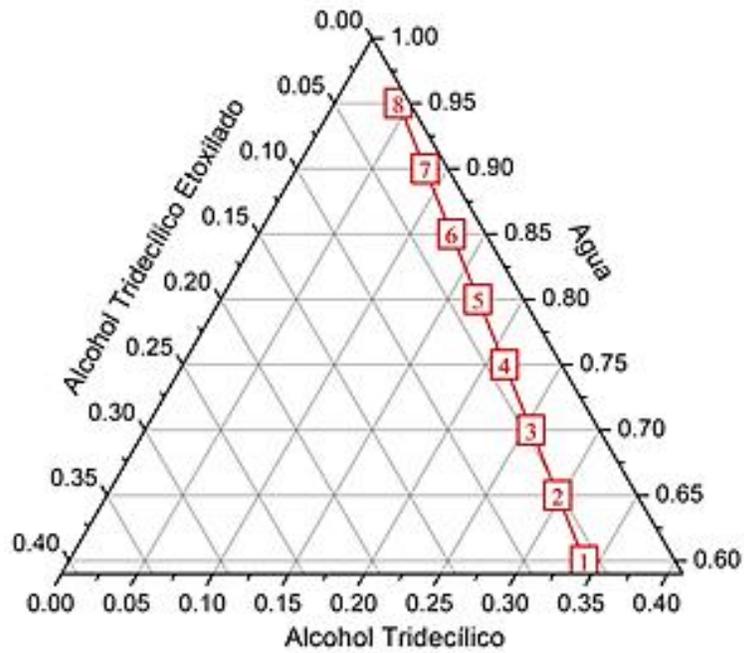
Para la serie C (Figura 5.3), todas las muestras comenzaron a segregar desde el día de su preparación, sin embargo las fases no se apreciaban completamente definidas hasta alrededor de una o dos semanas después.

En esta serie se aprecia un cambio importante respecto a las emulsiones anteriores ya que para las emulsiones contenidas en los primeros cuatro tubos se observa, contrario a lo que sucedía en las emulsiones de las series A y B, que la fase superior presenta una turbidez mientras que la fase inferior es completamente blanca y es una emulsión del tipo aceite en agua.

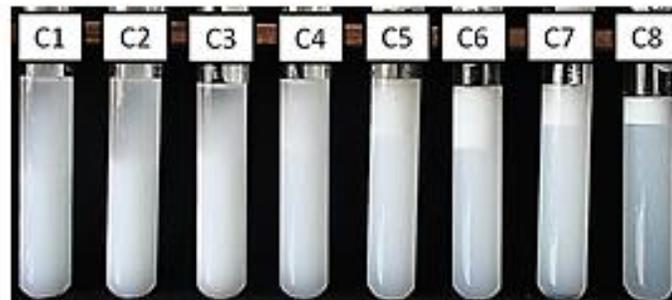
5.1.4 Serie D

En esta serie (Figura 5.4) se aprecia con mayor claridad como al aumentar la cantidad de emulsificante se logró pasar de una emulsión agua en aceite (w/o) junto con una fase rica en agua, a una fase superior rica en aceite junto con una emulsión del tipo aceite en agua (o/w).

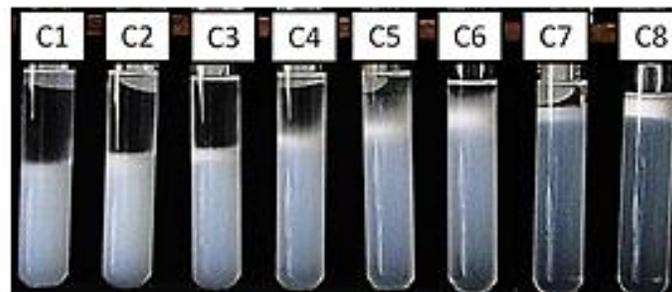
Otro cambio visible en comparación con la serie C es la coloración de las muestras una vez que ha transcurrido un mes desde su elaboración puesto que las muestras D presentan menos turbidez que las muestras C, indicando un menor tamaño de partícula dispersa, además se observa que a partir de D3, todas las muestras de la serie presentan únicamente dos fases en las cuales la superior es transparente y la inferior turbia.



Trayectoria para la Serie C

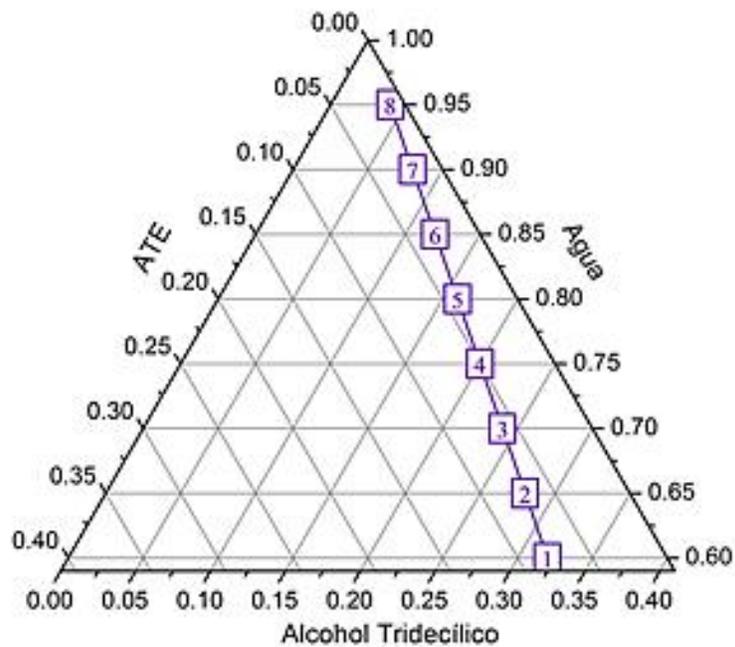


Comportamiento durante el día de su preparación

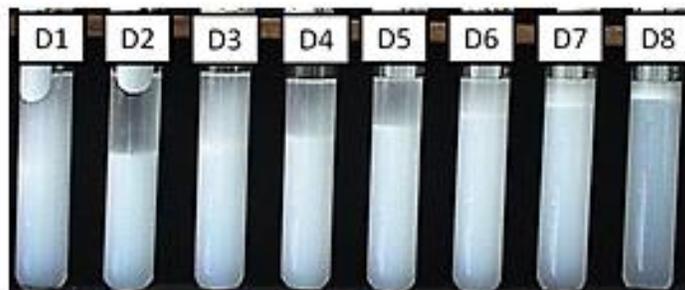


Comportamiento después de un mes de su preparación

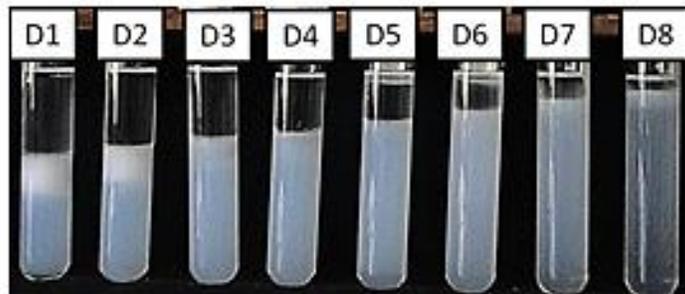
Figura 5.3 Serie C, utilizando $C_{13}E_8$



Trayectoria para la Serie D



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

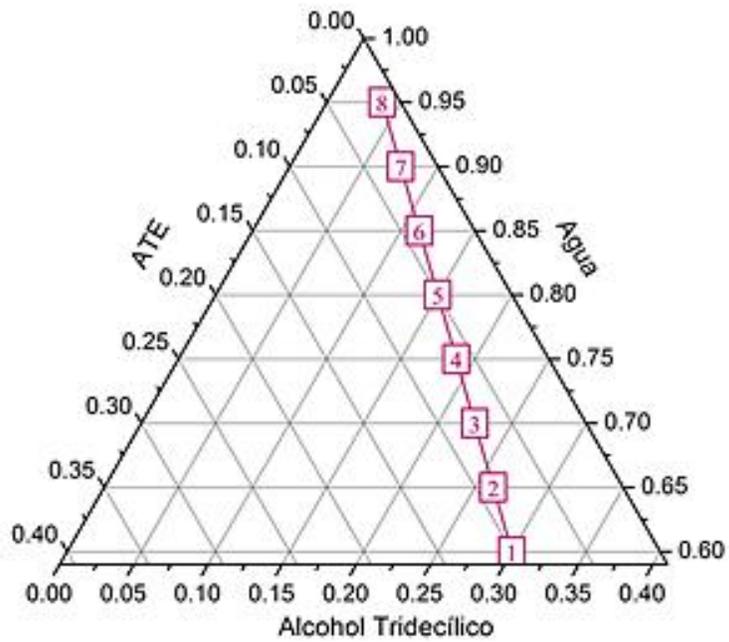
Figura 5.4 Serie D, utilizando $C_{13}E_8$

5.1.5 Serie E

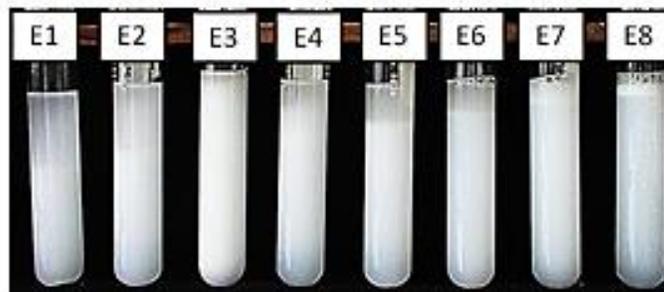
A partir de las emulsiones de la serie E (Figura 5.5) podemos observar claramente la formación de microemulsiones dentro del sistema, esto al obtener muestras con fases de muy poca viscosidad y una clara coloración azulada. Así pues, podemos observar primero muestras en tres fases en las que la primera es un exceso de aceite que no se logró emulsificar, la segunda es blanca y corresponde a una emulsión y la tercera es azul; conforme la cantidad de agua va aumentando, se nota que la fase blanca correspondiente a la emulsión desaparece, de tal modo que las muestras 6, 7 y 8 sólo presentan dos fases. El color azul en la fase inferior indica la presencia de micelas hinchadas solubilizando aceite en su interior, es decir, se trata de una microemulsión por lo que no se trata de una emulsión como tal si no de una solución micelar correspondiente a un sistema termodinámicamente estable.

5.1.6 Serie F

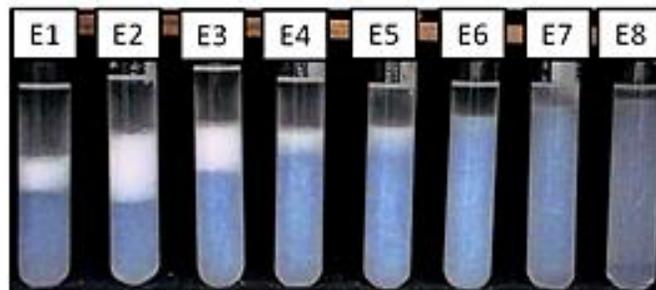
No se observaron muchos cambios en esta serie con respecto a la anterior puesto que se encuentra nuevamente primero la presencia de tres fases, una rica en aceite, una fase intermedia color blanco y una fase superior azulada. Al igual que con la serie E, la emulsión intermedia desaparece al aumentar la cantidad de agua y a partir de la muestra 5 se forman únicamente dos fases siendo la fase inferior una solución micelar.



Trayectoria para la Serie E

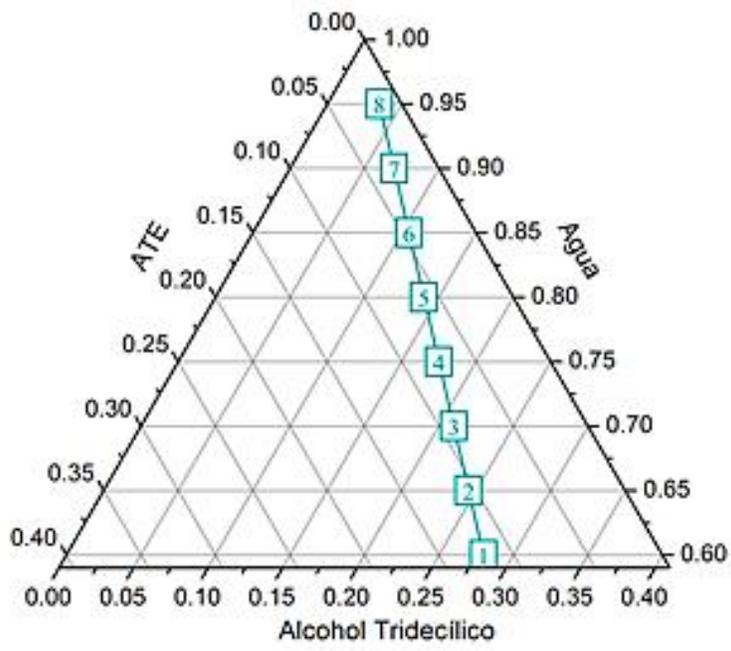


Comportamiento durante el día de su preparación

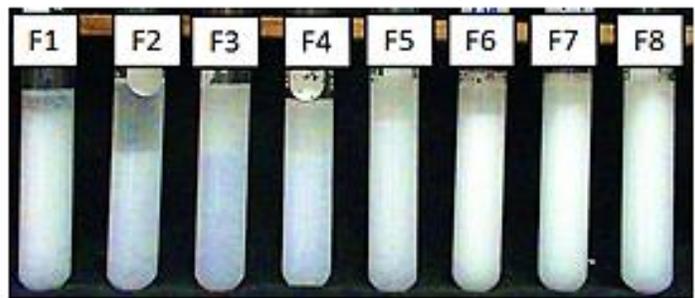


Comportamiento después de un mes de su preparación

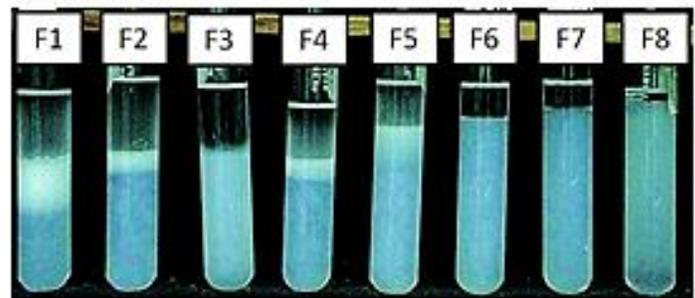
Figura 5.5 Serie E, utilizando $C_{13}E_8$



Trayectoria para la Serie F



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.6 Serie F, utilizando $C_{13}E_8$

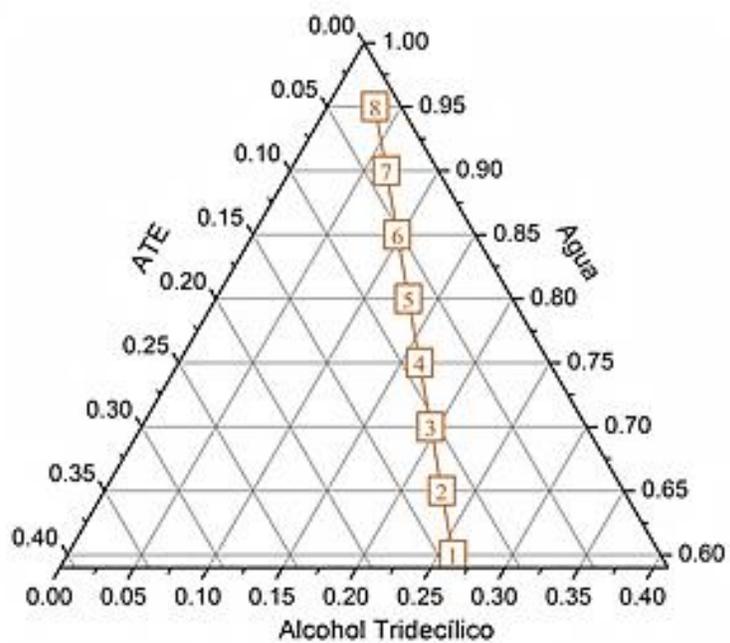
5.1.7 Serie G

En esta serie de emulsiones podemos observar como en los primeros tubos ya no hay presencia de la fase intermedia color blanco (Figura 5.7). Todas las muestras obtenidas a partir de esta serie corresponde a microemulsiones que pueden ser clasificadas principalmente en dos tipos, para las muestras en los tubos 1 al 6 se encontraron sistemas tipo Winsor I, es decir una solución de micelas conteniendo aceite en su interior en equilibrio con una fase de aceite en exceso; en los últimos 2 casos en cambio se encontró que son del tipo Winsor III en los que la fase intermedia de color azul corresponde a una región de alta concentración de tensoactivo en equilibrio con una fase superior rica en aceite y una fase inferior conteniendo un excedente de agua.

En la fotografía de las muestras se observa que conforme aumenta la proporción de agua en el sistema la fase de microemulsión aumenta hasta llegar a un punto en el que se da el excedente de agua y la formación de tres fases, esto es entre el 85 y 90% en peso de agua. En este punto la fase intermedia es una región rica en tensoactivo en la que es probable encontrar estructuras micelares que puedan alternar agua y aceite a la vez provocando un mínimo de tensión interfacial.

5.1.8 Serie H

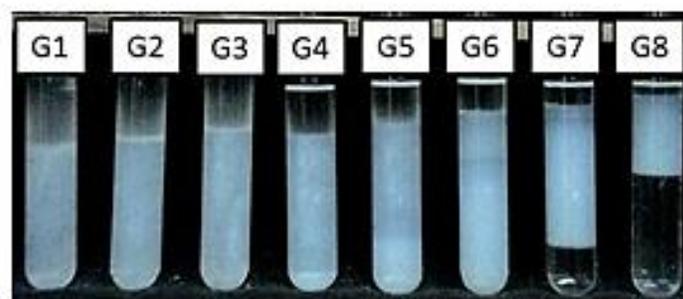
A diferencia de las series anteriores, como desde los momentos de su fabricación es posible apreciar la coloración azul en todas las muestras preparadas (Figura 5.8) y al igual que en la serie G hay la formación de sistemas Winsor I (muestras 1 a 5) y Winsor III (muestras 6 a 7).



Trayectoria para la Serie G

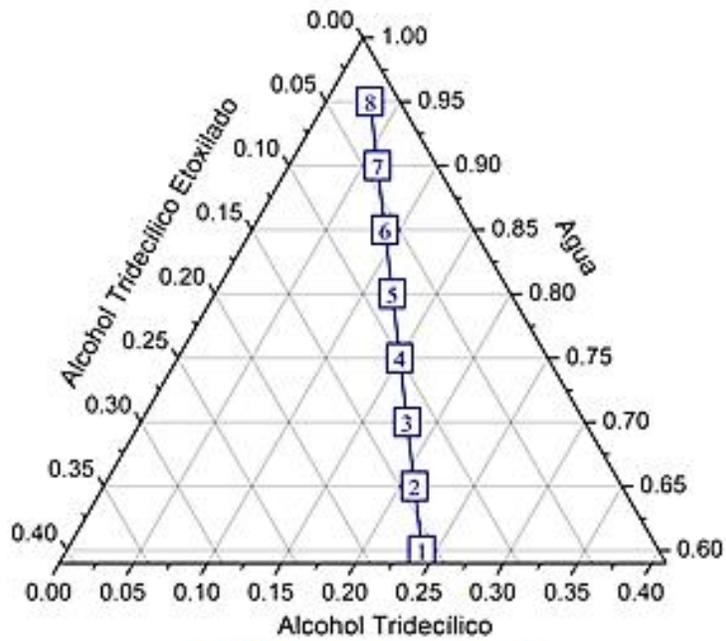


Comportamiento durante el día de su preparación

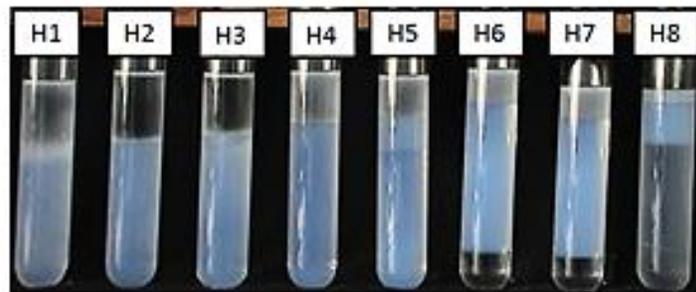


Comportamiento después de un mes de su preparación

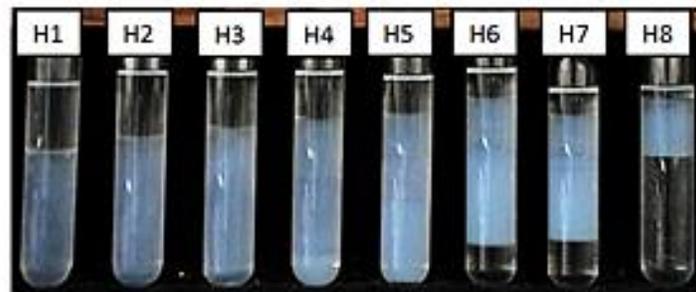
Figura 5.7 Serie G, utilizando $C_{13}E_8$



Trayectoria para la Serie H



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.8 Serie H, utilizando $C_{13}E_8$

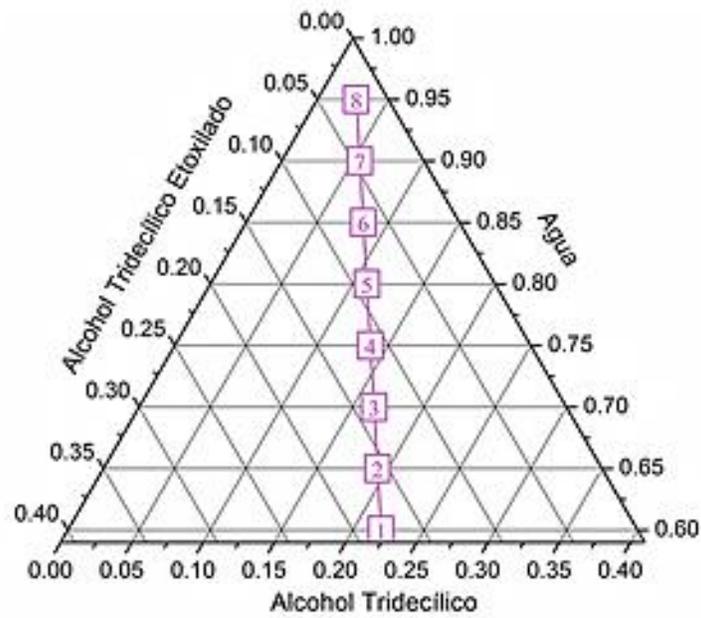
5.1.9 Serie I

En la serie I (Figura 5.9) una vez más se encontraron sistemas tipo Winsor I y Winsor III, podemos notar que al aumentar la relación tensoactivo/aceite existen más casos de sistemas con tres fases en equilibrio. Otra observación es que, a diferencia de las muestras de la serie G, en la serie I el color azul era visible desde el primer día de su fabricación y es más claro en que las muestras anteriores. Estas presentan muy poca viscosidad y al agitarse regresan en cuestión de horas a la formación de tres fases como se aprecian en la fotografía.

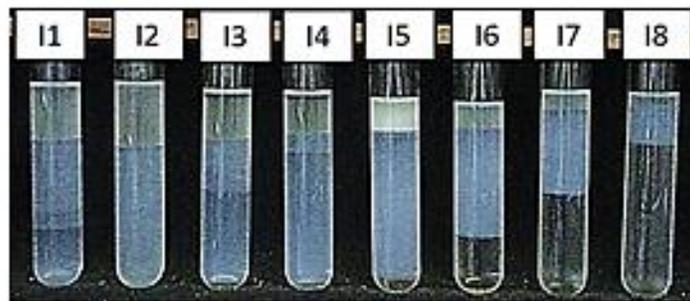
5.1.10 Serie J

Las muestras de la serie J fueron las últimas en ser preparadas y presentan una relación de 1 a 1 de tensoactivo y aceite.

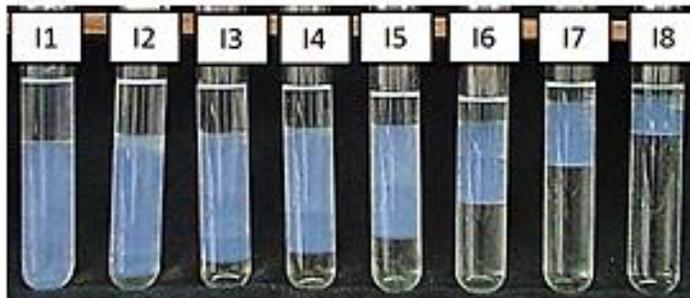
Podemos observar como durante el primer día para los tubos 1 y 2 se dio la formación de tres fases, las primeras dos eran de color grisáceo y mostraban turbidez y la fase inferior era azulosa, posteriormente la fase intermedia desapareció permaneciendo una fase superior transparente y la fase de microemulsión (Winsor I). A partir de la muestra número 3 (70% de agua, 15% AT, 15% C₁₃E₈) se observa un sistema Winsor III en el que el exceso de agua es muy poco, siendo la fase de microemulsión la de mayor volumen, esta disminuye conforme aumenta la cantidad de agua hasta llegar a la muestra 8 en la que el excedente de aceite es muy poco y fase correspondiente al agua ocupa más de la mitad del volumen de la muestra.



Trayectoria para la Serie I

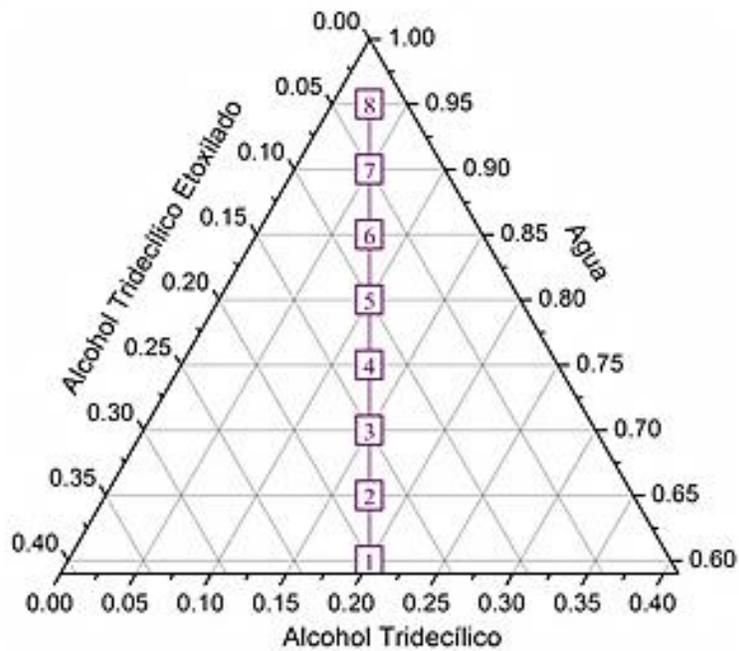


Comportamiento durante el día de su preparación

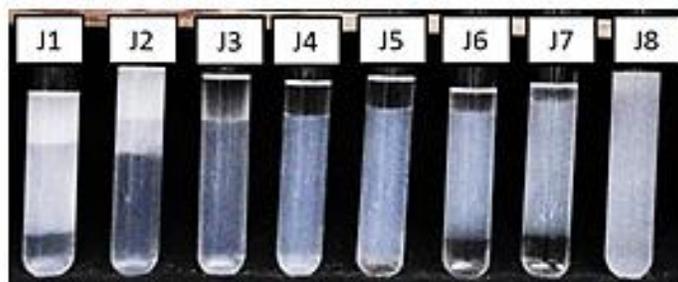


Comportamiento después de un mes de su preparación

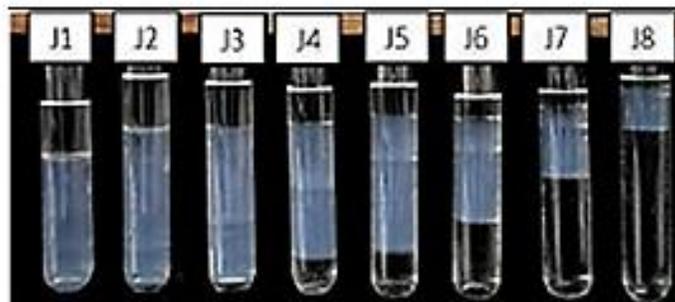
Figura 5.9 Serie I, utilizando $C_{13}E_8$



Trayectoria para la Serie J



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.10 Serie J, utilizando $C_{13}E_8$

5.1.11 Distribución de las fases dentro del diagrama ternario

A dos meses de su preparación, nuevamente se analizaron visualmente las muestras para determinar a este tiempo la distribución de las fases dentro del diagrama ternario. En la figura 5.11 se registra el mapeo de las fases encontradas para las series en las que se utilizó $C_{13}E_8$ como emulsificante. La región sombreada en color rosa denota las muestras que presentaron dos fases separadas, mientras que en la zona azul las muestras segregaron en tres, ninguna de las muestras preparadas con alcohol tridecílico etoxilado con 8 moles de óxido de etileno ($C_{13}E_8$) permaneció estable en una sola fase durante los dos meses de observación.

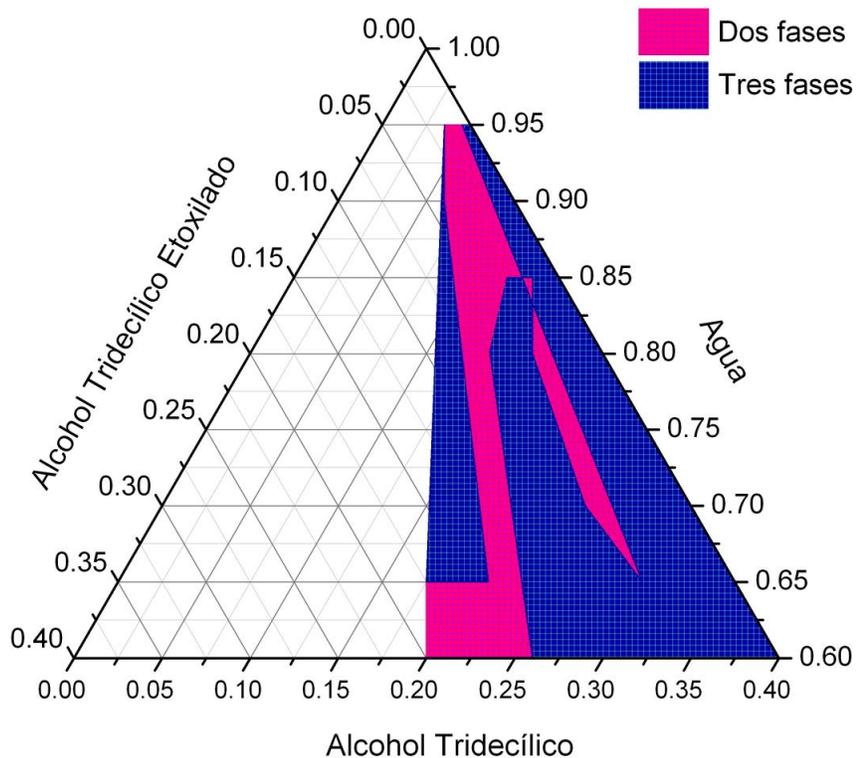


Figura 5.11 Diagrama de fases del sistema utilizando $C_{13}E_8$ como emulsificante

De las muestras que segregaron en dos fases, en la región en la que el porcentaje de agua es del 80 al 95% de agua se notó que la fase oleosa presenta muy poco volumen con respecto a la fase acuosa, en esta zona se encuentran las muestras D6, D7, D8, E6, E7, E8, F6, F7, F8, G5, G6, H4, H5 y H7.

De seguir explorando la zona en blanco del ternario, es posible que se logre elaborar muestras con una fase ya que en esa región la cantidad de tensoactivo aumenta y supera a la del aceite, por lo mismo será probable encontrar las zonas de microemulsiones y de cristales líquidos; sin embargo, no se considera que sea de gran utilidad estudiar esta región puesto que desde un punto de vista económico no es conveniente que el emulsificante supere la cantidad de aceite, ya que es el componente más costoso.

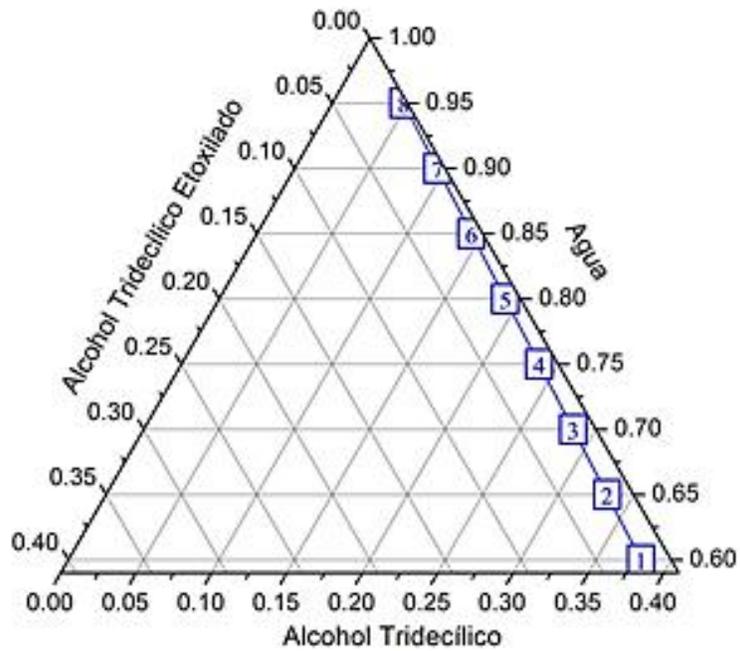
5.2 Alcohol Tridecílico Etoxilado con 9 moles de Óxido de Etileno ($C_{13}E_9$)

Lo siguiente es una descripción de las emulsiones preparadas con alcohol tridecílico etoxilado con 9 moles de óxido de etileno ($C_{13}E_9$) y su comparación frente a las muestras con $C_{13}E_8$.

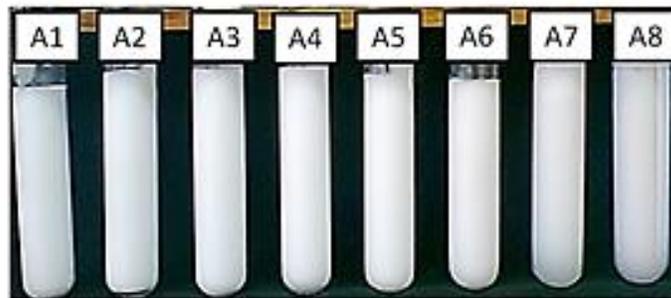
5.2.1 Serie A

La Figura 5.12, presenta la trayectoria seguida para la serie A con $C_{13}E_9$, que es la misma trazadas para las emulsiones con $C_{13}E_8$. Se aprecia que las emulsiones de la serie A $C_{13}E_9$ presentaron mayor estabilidad que sus homólogas con $C_{13}E_8$; toda la serie mostró una fase color blanco durante varias semanas después de su preparación. Esta estabilidad se atribuye a su alta viscosidad, presente en la mayoría de las muestras, y que con la serie con 8 moles de OE.

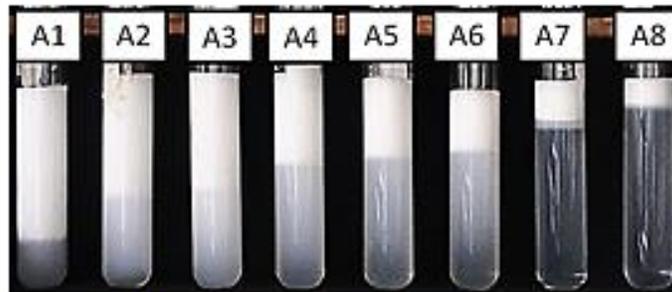
Al cabo de un mes todas las muestras segregaron en dos fases (foto inferior figura 5. 12). La fase de mayor densidad es una emulsión del tipo agua en aceite y la de menor densidad es una zona rica en agua; en los primeros seis tubos se observó turbidez en la fase inferior donde además, al observar con mayor detalle podemos notar pequeñas gotas de aceite dispersas, indicando que la muestra puede continuar segregando.



Trayectoria para la Serie A



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.12 Serie A, utilizando $C_{13}E_9$

5.2.2 Serie B

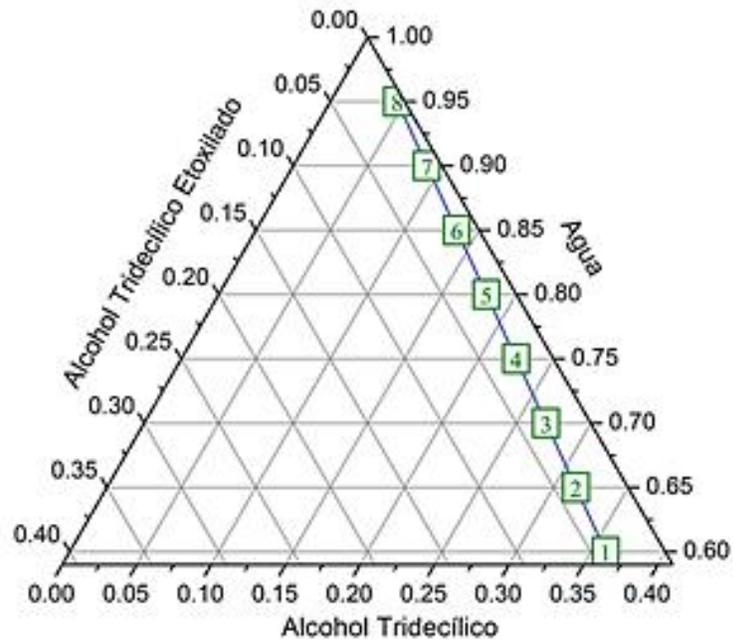
Al igual que la serie A, todas las muestras de la serie B con 9 moles de OE mostraron alta viscosidad y algunas una textura cremosa que requirió de una espátula para poder trasvasarlas de los vasos en los cuales eran preparadas a los tubos de ensaye. Todas permanecieron estables en una sola fase durante el día de su preparación (Primer fotografía de la Figura 5. 13).

Un mes después, sólo la muestra B1 segregó en una fase oleosa transparente y una emulsión del tipo o/w de gran viscosidad. En cambio, las demás muestras presentaron una fase superior blanca, muy viscosa, con una fase inferior turbia que crece y se aclara conforme aumenta el volumen de agua, de tal modo que para la muestra B8 esta fase es completamente translúcida (Figura 5.13, segunda imagen).

5.2.3 Serie C

La viscosidad en las emulsiones de las serie C se mostró ligeramente menor que para las emulsiones anteriores, esta disminución se ve reflejada en su estabilidad ya que la separación de las fases ocurrió más rápido que para las muestras de las series A y B. De hecho, la muestra C1 segregó en el primer día de su preparación (Figura 5.14).

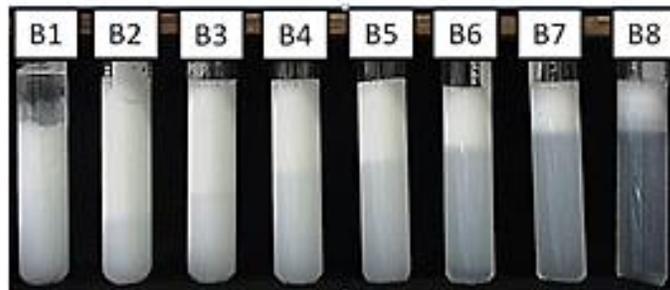
Después de un mes, para las muestras 1, 2, 3, 5 y 6 de la serie C, se observó la separación de dos fases: una fase transparente y una emulsión o/w. La muestra C4 aparentemente se conservó en una fase sin embargo, al observarla meticulosamente se lograban ver las gotas dispersas, indicio de inestabilidad. En cambio las muestras C7 y C8, que también segregaron de dos fases, presentaron una fase superior blanca, aspecto típico de una emulsión del tipo w/o, mientras que la fase inferior mostro cierta turbidez, que para el caso de la muestra 8 (95% H₂O) fue menor, indicando la presencia de material disperso.



Trayectoria para la Serie B

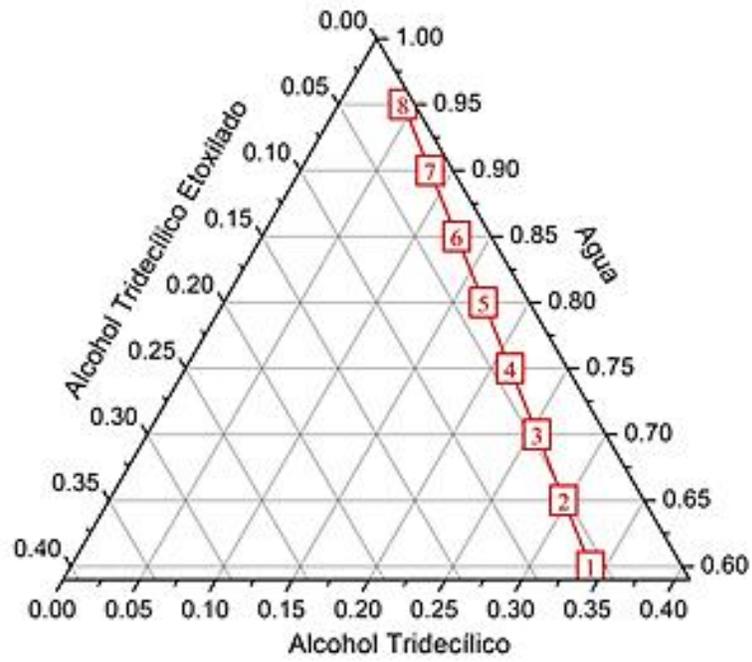


Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

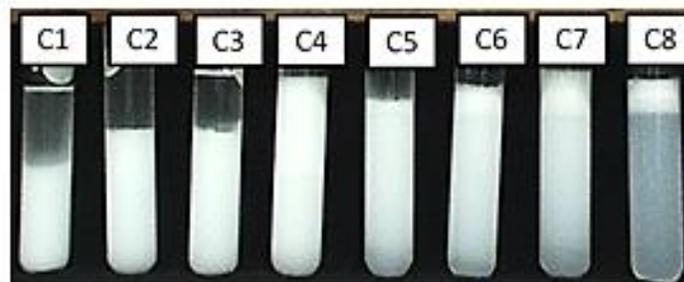
Figura 5.13 Serie B, utilizando $C_{13}E_9$



Trayectoria para la Serie C



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.14 Serie C, utilizando $C_{13}E_9$

5.2.4 Serie D

A pesar de presentar similar viscosidad con la serie C, para las muestras D, no hubo segregación el día de su elaboración, lo que sí ocurrió en el transcurso de la semana. (Figura 5.15, imagen superior)

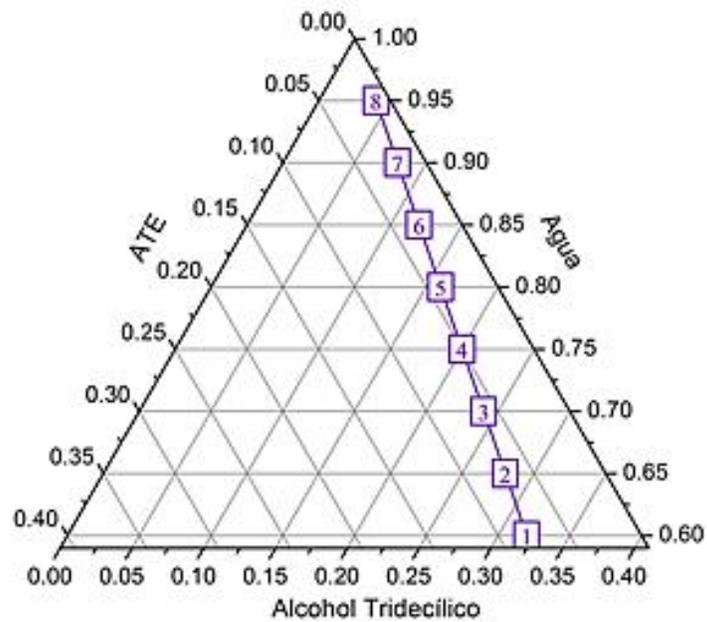
No obstante, al mes de reposo se observó un comportamiento similar al de la serie C. Las emulsiones D1 a D5 segregaron en una fase oleosa y una emulsión aceite en agua. Las muestras D6 a D8, muestran una fase superior blanca mientras la inferior, presenta turbidez que para la muestra D8, es ligeramente azulada. (Figura 5. 15, imagen inferior)

5.2.5 Serie E

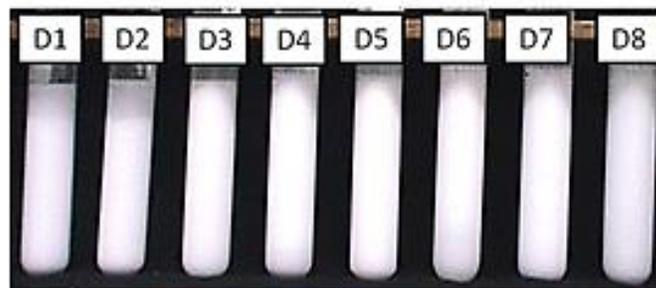
Las emulsiones de la serie E, excepto E8, permanecieron en una sola fase blanca durante las primeras horas de su preparación (Figura 5.16) sin embargo, la segregación de fases fue evidente al final de ese mismo día, ya que se observó la coalescencia de las gotas dispersas. Al cabo de un mes las mezclas continuaron segregando, las fases no presentaron definición plena y se observó la presencia de gotas dispersas en todas las muestras.

En la fotografía inferior de la Figura 5.16, para los tubos E1 al E4 se aprecia la formación de una fase oleosa, con ligera turbidez para el primer caso, para las muestras E2 y E3 ocupa un volumen pequeño y para la muestra cuatro el volumen es mayor, se puede apreciar con mayor claridad la división de fases donde la fase inferior es blanca y de gran viscosidad. Por otro lado, Las emulsiones E5 y E6 presentaron tres fases: la primera que constituye un excedente de aceite de poco volumen; la segunda, una fase blanca y finalmente, una fase inferior turbia, ligeramente azulada. En ninguno de estos dos casos se definió claramente la interfase entre la fase blanca y la zona azulada, sólo se observó como el color se aclara gradualmente hacia la base del tubo. La muestra E7 también mostró tres fases: la primera transparente, la intermedia turbia azulada, ocupando la mayor parte del volumen y finalmente, se observó un pequeño exceso de agua en la parte inferior del tubo. En la figura 5.16, la muestra E8 presenta una fase transparente de

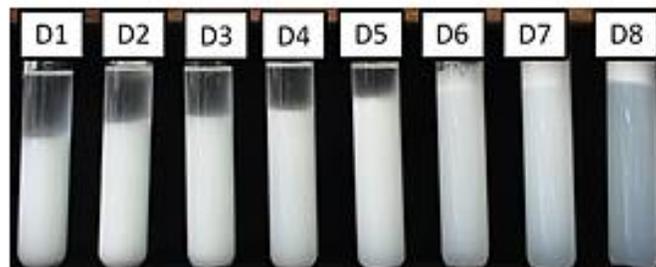
escaso volumen y una fase grisácea que indica un menor tamaño de partícula en comparación con las emulsiones anteriores.



Trayectoria para la Serie D

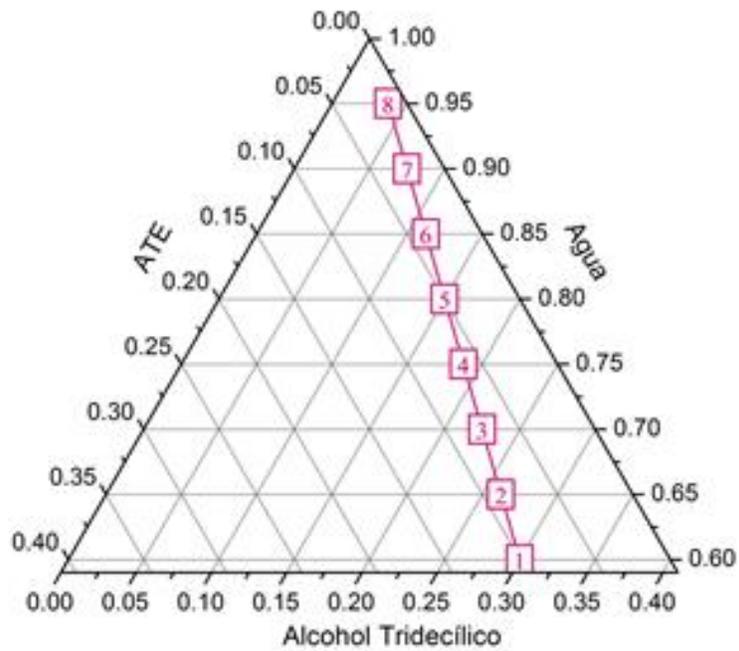


Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

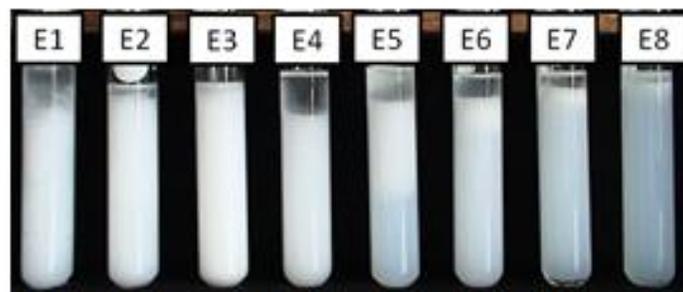
Figura 5.15 Serie D, utilizando $C_{13}E_9$



Trayectoria para la Serie E



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.16 Serie E, utilizando $C_{13}E_9$

5.2.6 Serie F

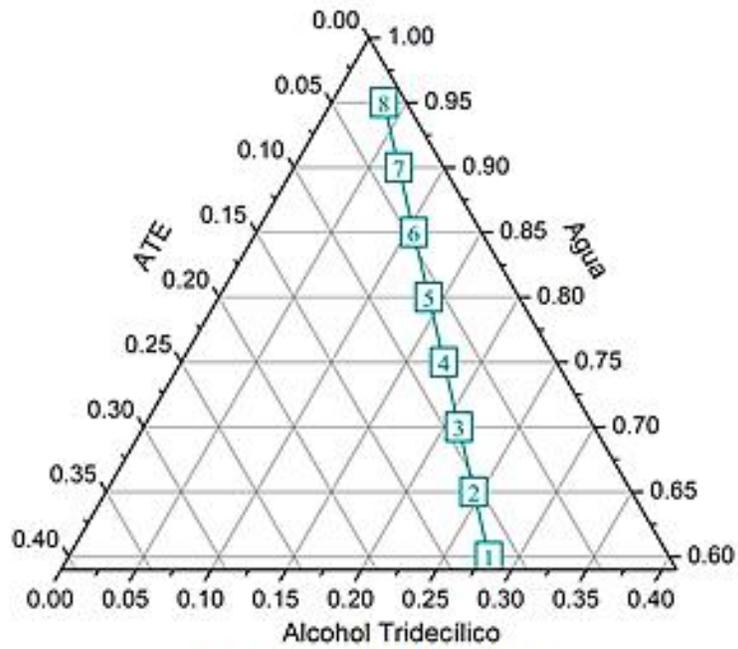
Todas las emulsiones de la serie F (Figura 5. 17) presentaron una fase durante al día de su preparación, para esta serie se observó menor viscosidad que para las emulsiones preparadas con $C_{13}E_9$ (serie A y B), incluso se apreció espuma en las muestras F5 a F8, que desapareció alrededor de una hora después de su fabricación.

Después de un mes, las emulsiones contenidas en los tubos F1 a F4, permanecieron en una fase, sin embargo se observaron gotas transparentes sobre la superficie de las muestras; para el caso de las muestras F5 a F7 se apreció el inicio de una división entre una fase superior (transparente) y una fase inferior, blanca para F5 y F6, ligeramente grisácea para F7. En cambio, la emulsión F8 presentó una fase densa de color azul, indicando un tamaño de partícula pequeño, y una fase ligera en forma de una pequeña nata color blanco.

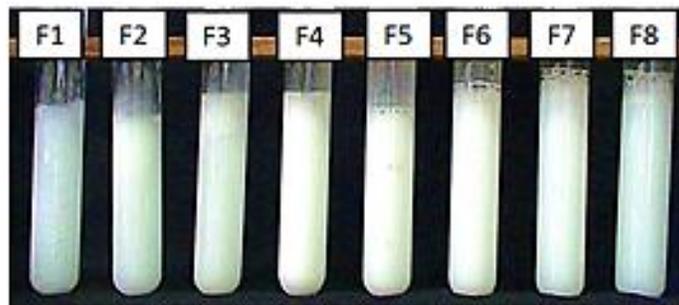
5.2.7 Serie G

Al igual que con sus antecesoras (serie F), todas las muestras permanecieron en una fase cuando se fabricaron, sin embargo se logró distinguir la incipiente segregación de fases (Figura 5. 18).

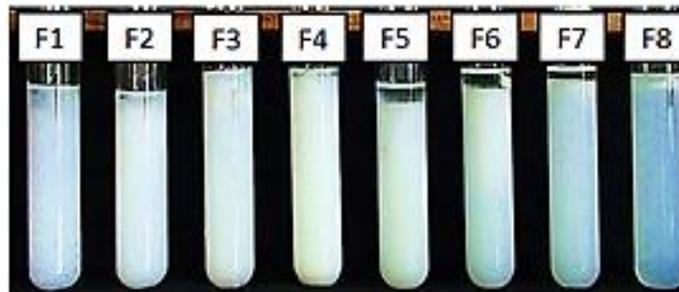
Al final de un mes, las primeras 6 muestras presentaron dos fases, una transparente de poco volumen y otra inferior blanca de mayor viscosidad. En la superficie de la muestra G7, se formó una nata blanca y la segunda fase presentó un tono azulado, semejante con la muestra F8. Para el caso de la emulsión G8, se observó la división en tres fases, en la figura 5.18 se observa que la fase superior también es transparente; la segunda blancuzca y la fase inferior, de mayor volumen, es azulada.



Trayectoria para la Serie F

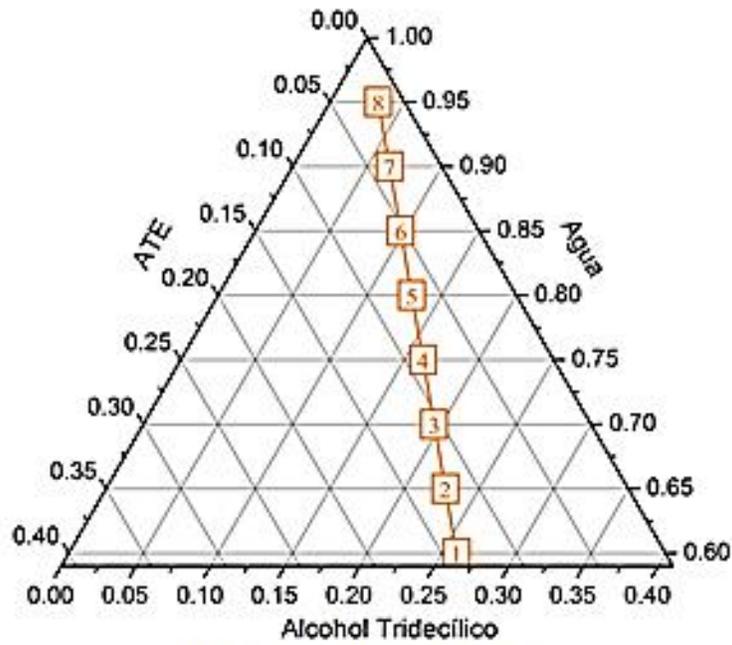


Comportamiento durante el día de su preparación

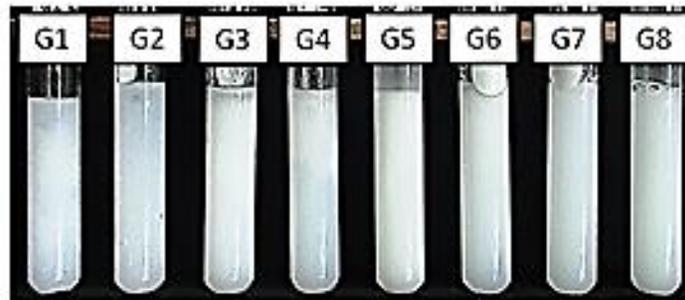


Comportamiento después de un mes de su preparación

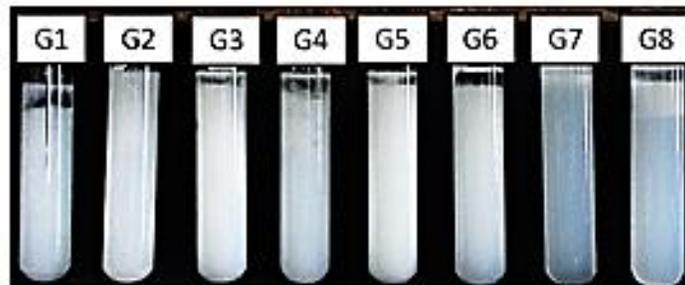
Figura 5.17 Serie F, utilizando $C_{13}E_9$



Trayectoria para la Serie G



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.18 Serie G, utilizando $C_{13}E_9$

5.2.8 Serie H

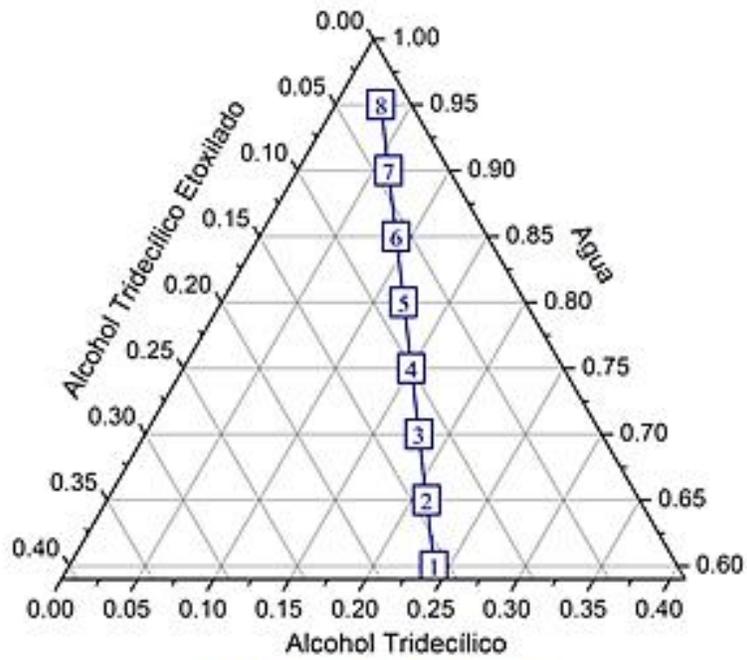
En la figura 5.19, se nota que las emulsiones de los tubos H1 a H4 permanecieron estables hasta un mes después, sin segregación de fases, mientras en las muestras H5 a H7 se constituyó una fase superior rica, al parecer, en alcohol tridecílico. La emulsión H8 presentó una fase superior blancuzca de poco volumen mientras que la segunda fue de un color gris ligeramente azulado.

Transcurrido un mes, para el caso de las muestras H5 a H7, y observando la fotografía inferior de la figura 5.19, sólo se aprecia que la interfase se ha definido más. Para H8 se nota que la fase superior (blanca) ha desaparecido y da lugar a una fase de poco volumen rica en aceite.

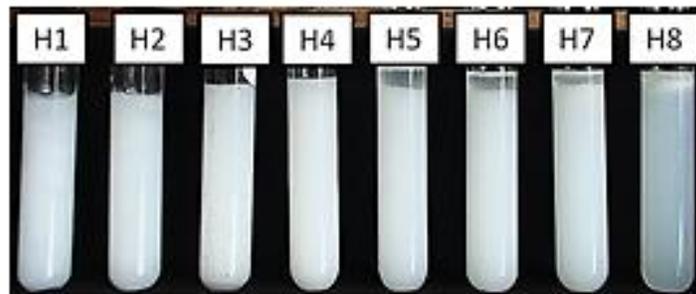
5.2.9 Serie I

Como se aprecia en la fotografía superior de la Figura 5.20, en los primeros tres tubos, las emulsiones almacenadas segregaron durante el primer día de su fabricación: con una fase superior rica en aceite, que presenta turbidez, y otra fase inferior blanca. Las muestras I4 y I5 permanecieron en emulsión, mientras que en las muestras I6 y I7 se visualizó la presencia de gotas grandes y transparentes sobre la superficie. Para el caso del tubo I8 se observó nuevamente, una fase líquida grisácea con la formación de una nata blanca.

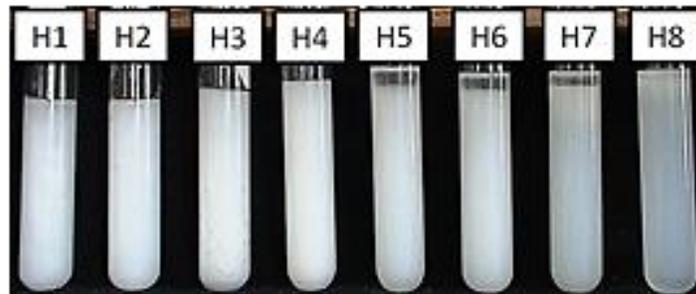
Después de un mes, se observó una separación más definida entre ambas fases para los tubos I1 y I2. En la imagen inferior de la figura 5.20, la fase superior es completamente transparente para estas muestras, mientras que para el resto de la serie hubo separación en tres fases (lo que no se aprecia claramente en la fotografía). La fase oleosa de poco volumen tuvo un aspecto transparente, la segunda fase, de apariencia emulsionada, disminuyó su volumen con el aumento de agua en cada tubo y finalmente, la fase acuosa turbia cuyo aspecto se aclara con el incremento del agua, para la muestra I8 fue más bien grisácea, ligeramente azulada.



Trayectoria para la Serie H

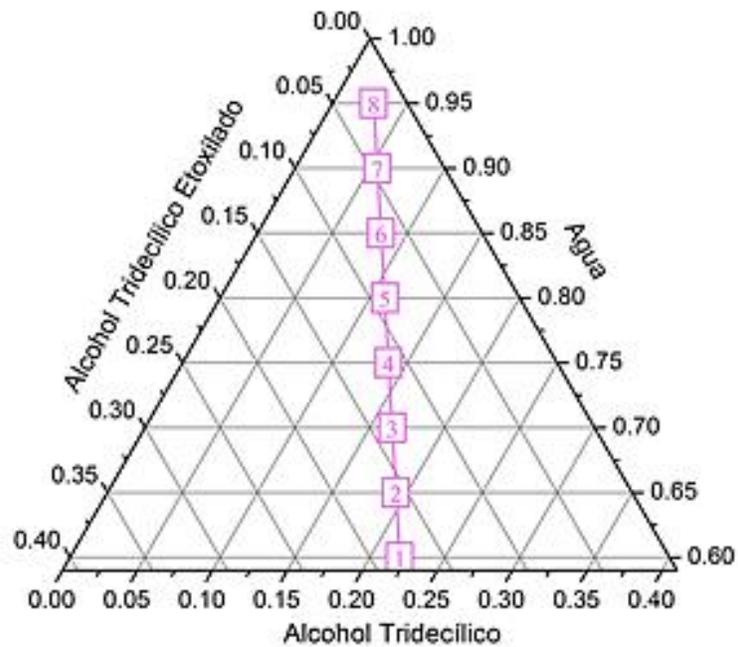


Comportamiento durante el día de su preparación

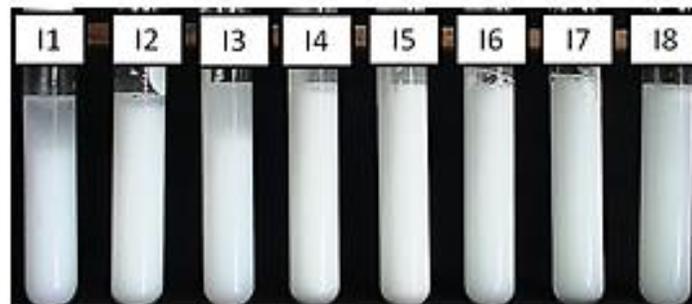


Comportamiento después de un mes de su preparación

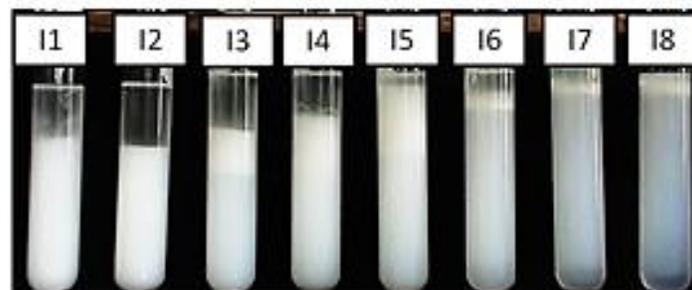
Figura 5.19 Serie H, utilizando $C_{13}E_9$



Trayectoria para la Serie I



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

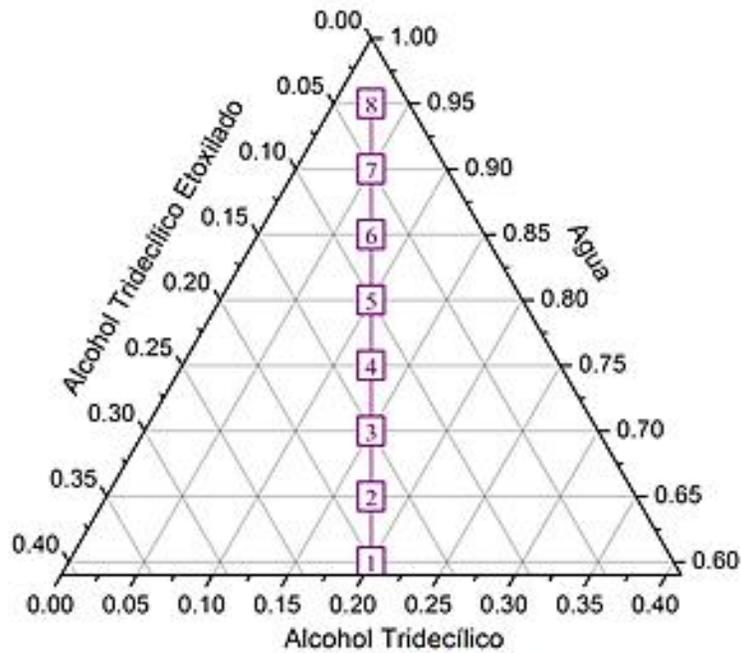
Figura 5.20 Serie I, utilizando $C_{13}E_9$

5.2.10 Serie J

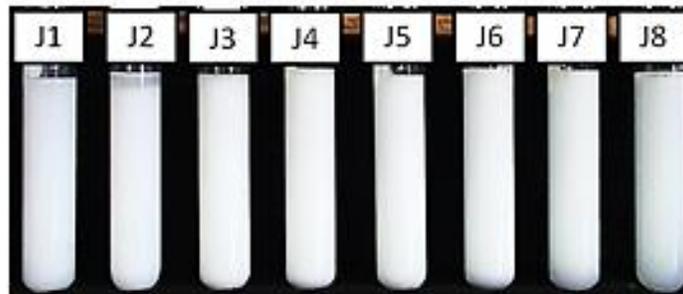
Para la última serie preparada con $C_{13}E_9$ (Figura 5.21), se encontró que sólo la muestra J2 segregó durante el día uno, siendo la fase oleosa de poco volumen y aspecto grisáceo; en tanto, para las demás muestras se observaron gotas dispersas no uniformes, a simple vista, indicando inestabilidad y coalescencia.

Pasado el mes, todas las muestras segregaron en dos fases. Para aquellas almacenadas en los tubos J1 a J6 se observó una fase oleosa transparente y una fase blanca de alta viscosidad, mientras que la muestra J7 presenta una fase superior blanca, correspondiente a una emulsión agua en aceite, seguida de una fase acuosa con ligero tono azul (menor tamaño de partículas dispersas que en la fase superior). En el tubo número J8 se detectó un sistema Winsor I al observar claramente un pequeño exceso de aceite en equilibrio con una microemulsión, fase completamente azulada.

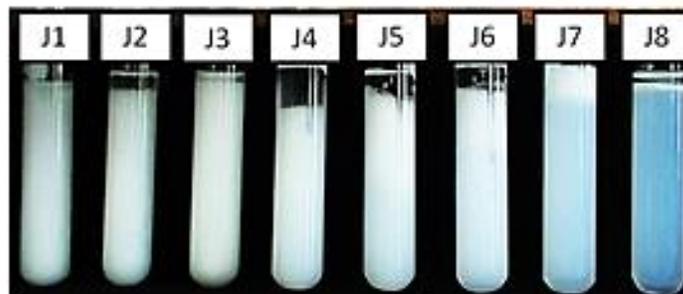
Es importante destacar que en las muestras donde se usó 8 moles de óxido de etileno hubo más casos de coloración azul opalescente o soluciones micelares transparentes (microemulsiones), tanto del tipo Winsor I como Winsor III, que en aquellas con alcohol tridecílico con 9 moles de OE. Además, en las muestras con $C_{13}E_9$ son menos los casos donde segregaron tres fases y en general, como ya se había mencionado, la separación de las fases con 9 moles de OE fue más lenta que utilizando 8 moles de OE, ya que existe una gran diferencia en la viscosidad de ambos grupos de emulsiones elaboradas.



Trayectoria para la Serie J



Comportamiento durante el día de su preparación



Comportamiento después de un mes de su preparación

Figura 5.21 Serie J utilizando $C_{13}E_9$

5.2.11 Distribución de las fases dentro del diagrama ternario

La figura 5.22 muestra un diagrama ternario donde se delimitan las zonas en las que se encontraron dos y tres fases; al igual que con el alcohol tridecílico con 8 moles de OE (Figura 5.11), en esta ocasión tampoco se encontraron emulsiones con una sola fase por más de dos meses.

Al aumentar la cantidad de moles de óxido de etileno fue menor el número de muestras que segregaron en tres fases. La diferencia se nota en las muestras donde la proporción del aceite y el tensoactivo es similar; en el sistema en el que se utilizó $C_{13}E_8$ se observaron muestras con tres fases en equilibrio (microemulsiones tipo Winsor III) mientras para sus equivalentes con $C_{13}E_9$, las muestras sólo presentaron una zona de microemulsión en equilibrio con una fase oleosa en exceso (Winsor I).

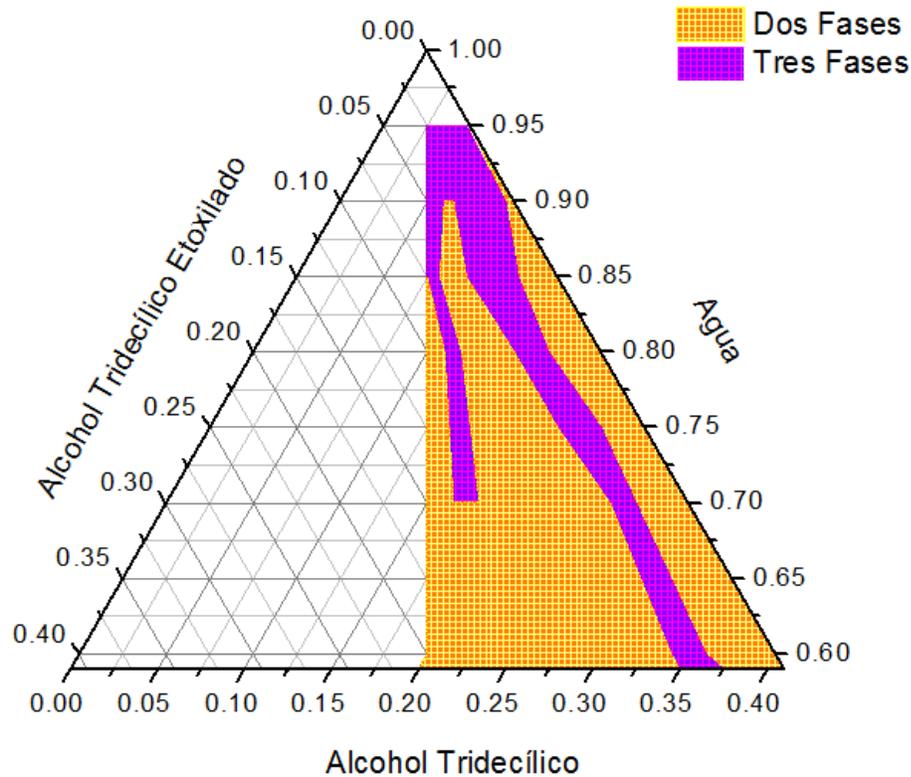


Figura 5.22. Diagrama de fases del sistema utilizando $C_{13}E_9$ como emulsificante

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para el sistema formado por alcohol tridecílico como fase oleosa, alcohol tridecílico etoxilado como emulsificante y agua, se encontraron regiones con presencia de una coloración azulada; el color azul en la fase inferior indica la presencia de microemulsiones, es decir zonas en las cuales las micelas son las encargadas de solubilizar el material disperso dentro de la fase continua, por lo que no se trata de una emulsión como tal si no de una solución micelar correspondiente a un sistema termodinámicamente estable. La mayoría de estos casos ocurrió cuando la fracción entre el tensoactivo y el aceite era casi proporcional.

Los sistemas micelares encontrados en este experimento fueron del tipo Winsor I, es decir, micelas solubilizando aceite dentro de una fase acuosa en equilibrio con un exceso de aceite y del tipo Winsor III, en el cual se forman una fase rica en aceite y una fase rica en agua en equilibrio con una fase intermedia rica en tensoactivo, en las cuales las estructuras micelares pueden incorporar alternadamente agua y aceite y se da un mínimo en la tensión interfacial. En las muestras preparadas con $C_{13}E_8$ la mayoría de casos con sistemas de este tipo, en comparación a las que contenían $C_{13}E_9$. No se formaron sistemas Winsor II, en donde la fase continua es oleosa y hay un excedente de agua, la explicación a esto es que se exploraron regiones en donde el agua siempre fue el componente en mayor proporción.

Las muestras preparadas con $C_{13}E_9$ presentaron una viscosidad mayor frente a aquellas en las que se utilizó $C_{13}E_8$. Este aumento en la viscosidad se vio reflejado en una mayor estabilidad para las emulsiones que presentaron color blanco.

Con este trabajo se aplicaron exitosamente las ecuaciones para el cálculo de trayectorias dentro del diagrama ternario (Capítulo IV, secc. 4.2), tanto para la preparación de emulsiones como para identificar las distintas fases que se pueden obtener en ciertas zonas del mapeo del sistema estudio, el uso de trayectorias diagonales que facilitó conocer la proporción de cada uno de los componentes en todas las muestras preparadas.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

Libros

- Arthur W. Adamson & Alice P. Gast, "*Physical Chemistry of Surfaces*", John Wiley & Sons, 1982.
- Castellan, Gilbert W. "*Fisicoquímica*" Adison-Wesley Iberoamericana, 2ª edición, 1987.
- Clarence A. Miller & P. Neogi (editores), "*Interfacial Phenomena*", *Surfactant Science Series, vol. 132*. CRC Taylor & Francis Group; 2ª edición, 2006.
- D.N. Petsev (editor) "*Emulsions: Structure Stability and Interactions*" *Interface Science and Technology, vol. 4*. ELSEVIER, Academy Press; 2004.
- Kozo Shinoda & Stig Friberg, "*Emulsions and Solubilization*" John Wiley & Sons, Inc. E.U, 1986.
- Myers, Drew, "*Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*." John Wiley & Sons, Inc. 2ª edición, 1999.
- P. M, Kruglyakov, "*Studies in Interfacial Science, Vol. 9: Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles, Physicochemical Aspects and Applications*" ELSEVIER, Academy Press; 2000.
- Rosen, Milton J. "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", John Wiley & Sons, Inc. 3ª edición, 2004.
- Sjöblom, Johan (editor), "*Emulsions and Emulsion Stability*", *Surfactant Science Series, vol. 132*. CRC Taylor & Francis Group; 2ª edición, 2006.
- Toral, María Teresa. "*Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*", URMO, España, 1973.
- Prausnitz, J.M. "*Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*" Prentice Hall, 3ª edición. Madrid, 2000.

Artículos

- Alejandra Pardo Cervantes, Josefina Viades Trejo, & Jesús Gracia Fadrique. “*Activity Coefficients at Infinite Dilution and Critical Micelle Concentrations of Poly(oxy-1,2-ethanedyil),r Tridecyl- ω -hydroxy Ethers (C₁₃E_{i=6,10,18}) in Aqueous Media by the Volmer Surface Equation of State and Group Contributions*” Journal of Chemical & Engineering Data. 2011,56,2812–2817.
- A. Miriam Novelo Torres & Jesús Gracia Fadrique, “*Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs*”. Revista Educación Química, Vol. XVI, Número 1, 2005.
- A. Miriam Novelo Torres & Jesús Gracia Fadrique, “*Trayectorias en diagramas ternarios*”. Revista Educación Química, Volumen XXI, Número 4, 2010.
- Hugo Hernández G & Jaime Aguirre G, “*Molecular weight distribution estimation in batch polyesterification using a modelbased soft sensor*”
- Josefina Viades Trejo & Jesús Gracia Fadrique, “*Curvatura y termodinámica*”. Revista Educación Química, Vol. XVIII, Número 2, 2007
- L. Richter & D. Vollhardt, “*Concept of surface interaction energy densities: basis for emulsifying properties of organic solvents immiscible with water*” Journal of Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 95, 1995.
- M. Kahlweit,* R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, & R. Schomacker, “*General Patterns of the Phase Behavior of Mixtures of H₂O, Nonpolar Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes*” Langmuir, Vol. IV, Número 3, 1988.
- N. Marquez, B. Bravo, F. Ysambertt, G. Chávez & J.L. Salager. “*Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil–water systems*” Analytica Chimica Acta, Vol 405, 2000
- Shahriar Sajjadi “*Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions*” Journal of Chemical Engineering Science, Vol. 6, 2006.
- S. Sajjadi, M. Zerfa & B.W. Brooks, “*Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan*”

monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20)”, Journal of Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 218, 2003.

- Stig. E. Frigberg, Robert. W. Corkery & Irena A. Blute, “*Phase Inversion Temperature (PIT) Emulsification Process*” Journal of Chemical and Engineering Data. 56, 2011.
- Thi Kieu Nguyen Hoang, Van Binh La, Luc Deriemaeker & Robert Finsy, “*Ostwald Ripening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monolaurate*” Langmuir, Vol. XVII, Número 5, 2002.
- William C. Griffin, “*Calculation of HLB Values for Non-ionic Surfactants*” Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 5: 249-256, 1954
- William C. Griffin, “*Classification of Surface Active Agents by HLB*” Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1: 311-326, 1949.
- W.B.Satkowski & C.G. Hsu, “*Polyoxyethylation of Alcohol*” ACS, Division of Industrial and Engineering Chemistry. 1956.

Tesis

- Díaz Fernández Andrea, “*Homomorfismo Aceite-Tensoactivo en la Estabilidad de Emulsiones*” Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2002
- Espinoza García Noemí Dalia, “*Emulsión/Microemulsión: Sistema Ternario Agua-Aceite Mineral-Hexaoleato de Sorbitol Etoxilado 40*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2009
- Fernández Arteaga Alejandro, “*Preparación, caracterización y estabilidad en emulsiones y microemulsiones o/w*”. Tesis Doctoral, Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Granda.
- García Macías Yumiko Raquel, “*Análisis Experimental de la Teoría de los Momentos en la selección óptima de emulsificantes*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 1998

- Lemus Barajas María Guadalupe “*Emulsiones Agua-Combustóleo*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 1998
- Pardo Cervantes Alejandra Cecilia, “*Propiedades de Superficie de Alcoholes Sintéticos Etoxilados*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2010
- Ramírez Pérez Mario Alberto, “*Alcoholes Tridecílicos en la Polimerización en Emulsión de Acrilatos*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2010

Otros.

- Carolina Bermúdez Salguero, Esteban Olvera Magaña & Dulce María Abascal González, “Lecturas en Fenómenos de Superficie” Facultad de Química, UNAM. Departamento de Fisicoquímica. 2012
- Cuadernos del Laboratorio FIRP (Formulación, Interfases, Reología y Procesos), Universidad de los Andes, Venezuela.
 - Cuaderno FIRP S220-A. Comportamiento de Fase de los Sistemas Surfactante-Agua-Aceite. Diagramas y Barridos.
 - Cuaderno FIRP S300-A. Surfactantes: Tipos y Usos
 - Cuaderno FIRP S303-PP. Surfactantes Noiónicos
 - Cuaderno FIRP S747-A. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones. Parte A: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica.
 - Cuaderno FIRP S747-B. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones. Parte B: Propiedades de las Emulsiones y su medición.
 - Cuaderno FIRP S747-C. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones. Parte C: Efectos de la formulación.
 - Cuaderno FIRP S210-A. Formulación de Emulsiones: HLB, PIT, R de Winsor-