



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
“EMULSIONES ACEITE EN AGUA DE CERAS POLIETILÉNICAS”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA
Luis Alberto Collado Arce



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dr. Jesús Gracia Fadrique**

VOCAL: **Profesor: Dra. Josefina Esperanza Viades Trejo**

SECRETARIO: **Profesor: Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero**

2° SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE SUPERFICIES.
DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD
UNIVERSITARIA**

ASESOR DEL TEMA: _____

Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUSTENTANTE : _____

Luis Alberto Collado Arce

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México especialmente a la Facultad de Química por todas las experiencias vividas durante mi desarrollo profesional.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por darme la oportunidad de unirme a su equipo de trabajo, por su amistad, por su tiempo, dedicación, paciencia y por todos los conocimientos que me transmitió para mi desarrollo profesional y personal.

A la M. en C. Miriam Novelo Torres, al M. en I. Andrés Velasco Medina, al M. en I. José Luis López Cervantes y a todos los compañeros del Laboratorio de Superficies por su apoyo, amistad, por contribuir con sus conocimientos, por sus comentarios e intercambio de ideas respecto a el trabajo realizado.

A la empresa QI Eco Chemicals S.A. de C.V. especialmente al Ingeniero Abel Rodríguez Mendoza por brindarme su amistad y confianza para desenvolverme profesionalmente aplicando los conocimientos adquiridos durante mis estudios de licenciatura. A la Licenciada Antonia Gómez y a todos los miembros de la empresa que a lo largo de estos años me han brindado su amistad, confianza y apoyo para desempeñar mis labores competentemente.

A la M. en C. Imelda Velázquez Montes y a el I.Q. Antonio Gonzales Zaragoza por su amistad, apoyo, motivación y por contribuir con sus enseñanzas a lo largo de todos estos años.

A todos mis amigos que estuvieron acompañándome durante la transformación de este trabajo y que directa o indirectamente contribuyeron apoyándome y confiando en que saldría avante: Lalo Salinas, Juan Domínguez, Miguel Maynez, Ricardo Salas, Elizabeth Varela, Evelin Varela, Hugo Sosa, Jorge Guerra, Miguel Alquicira, Lalo Zaldívar, Michael Padilla, Tinoco, Edgar Guerrero, Oscar Gómez, Julio Correa, Elizabeth Correa, Jaqueline Hernández y todos los demás.

DEDICATORIAS

A mis padres y hermana, Guillermina Arce, Telésforo Collado y Ma. Griselda Lizbeth Collado Arce por su gran apoyo, confianza y enseñanzas. Por enseñarme con el ejemplo que las cosas que se quieren hacer se logran con dedicación y gusto por hacer lo que se hace. Por su amor incondicional en todos los momentos y aspectos de mi vida. Por su comprensión, consejos y palabras de aliento en los momentos difíciles y por siempre impulsarme a seguir adelante. Gracias por confiar en mi y en mis decisiones.

A mis tíos, Concepción Flores e Hilarión Velázquez por su amor, enseñanzas, comprensión, cuidados, paciencia, palabras de aliento, por soportar mis travesuras, pero sobre todo por transformarse de tíos a padres y brindarme su cariño incondicionalmente.

Este trabajo es por y para ustedes, con todo mi amor.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
1. Físicoquímica de superficies	4
1.1 Fenómenos de superficie	4
1.1.1 Tensión superficial	5
1.1.1.1 Comportamiento de la tensión en sistemas binarios	6
1.1.1.2 Variación de la tensión superficial en función de la temperatura	7
1.1.1.3 Métodos de medición para determinar la tensión superficial	8
1.2 Propiedades termodinámicas	9
1.2.1 Potenciales termodinámicos	9
1.2.1.1 Energía interna (U)	9
1.2.1.2 Energía libre de Helmholtz (F)	12
1.2.1.3 Entalpía (H)	12
1.2.1.4 Energía libre de Gibbs (G)	13
1.3 Definición termodinámica de tensión superficial	15
1.4 Ecuación de adsorción de Gibbs	17
1.5 Curvatura	20
1.5.1 Ecuación de Young-Laplace	20
1.5.2 Ecuación de Kelvin	21
1.5.3 Efecto de la curvatura sobre el tamaño de partícula y el fenómeno de coalescencia	23
1.5.4 Efecto de maduración de Ostwald	24
2. Tensoactivos	26
2.1 Naturaleza química de los agentes emulsificantes	26
2.1.1 Estructura y micelización	27
2.1.2 Formación de micelas	28
2.2 Clasificación de tensoactivos	30
2.2.1 Tensoactivos aniónicos	30
2.2.2 Tensoactivos catiónicos	32
2.2.3 Tensoactivos anfotericos	34
2.2.4 Tensoactivos no iónicos	35
2.2.4.1 Propiedades de los tensoactivos no iónicos	36
2.3 Selección de emulsificantes	37

2.3.1	Balance hidrofílico-lipofílico HLB	37
2.3.1.1	HLBR y HLBM	43
2.3.1.2	HLBT	44
2.3.2	Solubilidad	45
2.4	Temperatura de inversión de fases (TIF)	46
3.	Emulsiones (Sistemas dispersos)	49
3.1	Sistemas dispersos	49
3.1.1	Emulsión	50
3.1.1.1	Formación de una emulsión.	50
3.1.1.1.1	Concepto termodinámico	50
3.1.1.2	Tipo de emulsiones	54
3.1.1.3	Reología de las emulsiones	56
3.1.1.3.1	Viscosidad	56
3.1.1.4	Tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula	61
3.2	Emulsificación	63
3.2.1	Equipo	67
3.2.2	Emulsificación espontánea	67
3.2.3	Ruptura de emulsiones	67
3.2.3.1	Clasificación de los procesos de rompimiento	68
3.2.3.1.1	Cremado	68
3.2.3.1.2	Floculación	69
3.2.3.1.3	Coalescencia	69
3.2.3.1.4	Ruptura	70
3.2.3.1.5	Inversión	70
3.3	Estabilidad de emulsiones	72
3.3.1	Factores relacionados con la estabilidad de emulsiones	73
3.3.2	Estabilidad por sólidos finamente divididos	74
3.3.3	Estabilización de los sistemas emulsificados	75
3.3.4	Efecto de curvatura y tamaño de partícula en la estabilidad del sistema	76
3.3.5	Estabilización por macromoléculas	77
3.3.6	Las fuerzas interpartícula y la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)	78
3.4	Punto de enturbiamiento	80

3.5 Trayectorias en diagramas ternarios	81
3.5.1 Diagramas ternarios	82
4. Ceras polietilénicas oxidadas	85
4.1 Introducción	85
4.2 Historia	86
4.2.1 Polietileno (PE) como materia prima	86
4.2.2 Polietileno de baja densidad (LDPE)	88
4.2.3 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	89
4.3 Ceras polietilénicas oxidadas (OxPEWax)	91
4.3.1 Síntesis	92
4.3.1.1 Oxidación controlada	92
4.3.1.2 Oxidación vía fase acuosa	93
4.4 Características	95
4.4.1 Contenido de oxígeno	95
4.4.2 Caracterización	95
4.4.3 Viscosidad	95
4.4.4 Números de ácido (A) y de saponificación (S)	96
4.4.5 Tensión superficial	96
5. Desarrollo experimental	98
5.1 Materiales	98
5.2 Pruebas de solubilidad	99
5.3 Diagrama de fases Temperatura-Composición	99
5.4 Tensoactivos en presencia de un hidrótopo.	99
5.4.1 Tensoactivos + Lauril sulfato de sodio	100
5.5 Manufactura de emulsiones	100
5.5.1 Emulsificación inversa	102
5.5.2 Emulsificación directa	102
5.6 Diagramas ternarios	103
5.7 Estabilidad	103
6. Datos experimentales y análisis	104
6.1 Solubilidad de las ceras polietilénicas con los diferentes componentes de la emulsión.	104

6.2 Diagrama de fases Temperatura-Composición	107
6.3 Tensoactivos en presencia de un hidrótopo. Tensoactivos + Lauril sulfato de sodio	110
6.4 Formación de emulsiones aceite en agua (O/W)	112
6.4.1 Procesos de emulsificación.	113
6.4.1.1 Inversión de fases	113
6.4.1.2 Diagramas ternarios de las emulsiones realizadas con QS ₁	117
6.4.1.3 Emulsificación directa	119
6.4.1.4 Diagramas ternarios de las emulsiones realizadas con QS ₂	121
6.5 Conclusiones	125
7. Apéndice	128
7.1 Tablas	128
7.2 Bibliografía	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Fuerzas de atracción entre las moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.	5
Figura 1.2.	Representación de la tensión interfacial.	6
Figura 1.3.	Variación de la tensión superficial en presencia de otro componente.	7
Figura 1.4.	dr de curvatura.	20
Figura 1.5.	Representación de la diferencia de presiones en una superficie curva.	21
Figura 1.6.	Representación del proceso de coalescencia.	23
Figura 1.7.	Distribución del tamaño de partícula.	24
Figura 2.1.	Representación de una molécula de tensoactivo aniónico. La porción circular del símbolo representa la “cabeza” hidrofílica de la molécula y el rectángulo representa la “cola” hidrofóbica.	28
Figura 2.2.	Representación de un tensoactivo en la superficie de un líquido.	28
Figura 2.3.	Reducción de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante.	29
Figura 2.4.	Tipos de micelas: esfera, cilindro, cilindros hexagonales empacados bicapa ó lamela y micelas inversas.	30
Figura 2.5.	Representación gráfica del tensoactivo aniónico estearato de sodio ($C_{17}COO^-Na^+$)	31
Figura 2.6.	Representación gráfica del tensoactivo catiónico cloruro de cetil trimetil amonio ($C_{18}(CH_3)_3N^+Cl^-$).	32
Figura 2.7.	Representación gráfica del tensoactivo anfótero cocoamidapropil betaina ($C_{16}(CH_3)N^+CH_2COO^-$)	34
Figura 2.8.	Representación gráfica del tensoactivo no iónico alcohol decílico etoxilado con 8 moles de OE ($C_{10}E_8$).	35
Figura 2.9.	Punto crítico de solubilidad inferior (PCSI).	47
Figura 2.10.	Inversión de fases. Efecto del volumen de fase en la temperatura de inversión de fases (TIF) en un sistema ciclohexano /agua emulsificado con el 5% en peso de nonil fenol éter polioxietilenado con 9.6 moles.	48

Figura 3.1.	Aumento de la interfase involucrado en el proceso de emulsificación. Ejemplo: 1 ml de cada fase, en probetas con separación de 1 ml cada una, la emulsificación produce 1.909×10^{12} gotas de 1 μm . Por lo tanto, la interfase se incrementa hasta $6 \times 10^4 \text{ cm}^2$.	51
Figura 3.2.	Tipos de emulsiones O/W y W/O	55
Figura 3.3.	Emulsión W/O/W	55
Figura 3.4.	Viscosidad de diferentes líquidos	57
Figura 3.5.	Fuerza necesaria para mover un plano A.	57
Figura 3.6.	Muestra los cuatro tipos de conducta de fluidez: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos y dilatantes.	58
Figura 3.7.	Representación de la relación viscosidad. Volumen de fase (ϕ)	60
Figura 3.8.	Distribución de tamaños de partícula de BaSO_4 a una $C=8 \text{ molm}^{-3}$ a diferentes tiempos.	62
Figura 3.9.	Inversión de fases. A medida que se avanza de un sistema W/O a uno O/W la viscosidad aumenta proporcionalmente con el aumento de la fase volumétrica del agua; después decae drásticamente al encontrarse en el sistema O/W.	66
Figura 3.10.	Temperatura de inversión de fases en un sistema n-Hexano/agua.	66
Figura 3.11.	Coalescencia.	70
Figura 3.12.	Representación esquemática del proceso de separación de emulsiones. a) Cremado, b) Sedimentación, c) Floculación, d) Maduración de Ostwald y Coalescencia.	72
Figura 3.13.	Representación de las fuerzas que se ejercen sobre una gota de la fase dispersa de un sistema emulsificado, o bien, proceso de cremado	75
Figura 3.14.	Representación del proceso de coalescencia.	77
Figura 3.15.	Interacción de dos gotas emulsificadas con una monocapa de tensoactivo.	78
Figura 3.16.	Energía de un sistema donde participan dos partículas en función de la distancia.	78
Figura 3.17.	Punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5% en peso. Análisis 1 realizado en el tensoactivo QS_2 al 5%. Tabla 7.2.	80

Figura 3.18. Formación de micro glóbulos de un tensoactivo en solución por arriba del punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5% en peso.	81
Figura 3.19. Constitución del diagrama ternario.	82
Figura 3.20. Composición fraccionaria en un punto dado del diagrama.	83
Figura 3.21. Diagrama ternario simple que muestra diferentes trayectorias de saponificación.	84
Figura 4.1. Monómeros utilizados para la producción de PE.	87
Figura 4.2. Estructura química general del Polietileno (PE).	88
Figura 4.3. Estructura molecular del polietileno de baja densidad (LDPE)	89
Figura 4.4. Estructura molecular del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	90
Figura 4.5. Estructura básica de una ceras de polietileno oxidado (OxPEWax).	91
Figura 4.6. Estructura básica de un co-polímero aleatorio.	91
Figura 4.7. Estructura básica de un co-polímero de inserción.	91
Figura 4.8. Estructura básica de una cera ionomérica.	92
Figura 4.9. Oxidación de HDPE y LDPE en medio acuso utilizando $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.	93
Figura 4.10. Oxidación de PE selectiva a grupos R-COOH.	94
Figura 4.11. Representación de la estructura química de los grupos reactivos de una OxPEWax	95
Figura 4.12. Tensión interfacial entre la cera polietilénica oxidada y agua.	97
Figura 5.1. Sistema para determinación de diagrama de fases y puntos de enturbiamiento. Determinación de punto de enturbiamiento. A) Termómetro digital, B)Tubo de ensayo con agitador magnético, C) Vaso de precipitados 250 ml con agitador magnético (Baño María), D)Parrilla de agitación magnética con calentamiento. E)Soporte universal con pinzas.	100
Figura 5.2. Sistema para emulsificación. A) Equipo de agitación simple (Lightnin, LabMaster), B)Vaso de acero inoxidable, C) Resistencia flexible de silicón controlada por un reóstato, D) Parilla de calentamiento, E) Controlador de voltaje (Reóstato).	101

Figura 5.3.	Propela de aspas planas.	102
Figura 6.1.	Punto de enturbiamiento de QS ₁ al 5% en peso. A los 60°C la opalescencia desaparece, tomándose como referencia para indicar la formación de dos fases.	107
Figura 6.2.	Cristales líquidos. La agitación se abate debido a la gelificación del sistema durante el calentamiento. La solución líquida aumenta su viscosidad considerablemente.	108
Figura 6.3.	Diagrama de equilibrio de fases. Opalescencia y puntos de enturbiamiento promedio a diferentes concentraciones en %p/v del tensoactivo QS ₁ en agua. Se muestran las tres zonas representativas: Zona de turbidez, opalescencia y de dos fases.	108
Figura 6.4.	Punto de enturbiamiento de QS ₂ al 5% p/v. A los 63.5°C la opalescencia desaparece.	109
Figura 6.5.	Diagrama de equilibrio de fases. Opalescencia y puntos de enturbiamiento a diferentes concentraciones en %p/v del tensoactivo QS ₂ en agua. Se muestran las tres zonas representativas: Zona de una fase, opalescencia y de dos fases.	109
Figura 6.6.	Solución de QS ₂ al 5% p/v a 90°C sin y con LSS (Hidrótropo). La solubilidad del QS ₂ aumenta formando una sola fase opalescente. OxPEWax-Agua-LSS (C).	111
Figura 6.7.	Diagrama ternario de los componentes: OxPEWax-Base-Agua (En el centro). Base-OxPEWax-Aceite mineral (A). Agua-Base-QS ₁ (B).	118
Figura 6.8.	Diagrama ternario de los componentes: OxPEWax-Base-Agua (centro). OxPEWax-Agua-LSS (A), Agua-Base-QS ₂ (B).	122
Figura 6.9.	Emulsiones 1,4,5 y 6 producidas con QS ₂ (Tabla 6.10). Emulsiones lechosas estables.	123
Figura 6.10.	Emulsiones 2 y 3 producidas con QS ₂ (Tabla 6.10). Microemulsiones estables.	124
Figura 6.11.	Emulsiones 7,8 y 9 producidas con QS ₂ (Tabla 6.10).Emulsiones lechosas estables.	124

Figura 6.12. Las imágenes 1,2 y 3 muestran una capa opalescente producida por el tamaño de partícula de las emulsiones. La imagen 4 al ser una microemulsión la opalescencia es casi imperceptible.	125
Figura 6.13. Las emulsiones producidas con QS ₂ realizadas en el año 2010 continúan estables al año en curso 2013 (Tabla 6.10).	125
Figura 7.1. Termograma OA2	144
Figura 7.2. Termograma OA5	145
Figura 7.3. Espectro Infrarrojo OA2	146
Figura 7.4. Espectro Infrarrojo OA5	147

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Características principales de la naturaleza iónica de los emulsificantes.	26
Tabla 2.2.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos aniónicos.	32
Tabla 2.3.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos catiónicos.	33
Tabla 2.4.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos anfóteros.	34
Tabla 2.5.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos no iónicos.	35
Tabla 2.6.	HLB y sus aplicaciones en diferentes intervalos.	40
Tabla 2.7.	Números de grupo de contribuciones para HLB en moléculas iónicas de tensoactivos.	41
Tabla 2.8.	Tensoactivos no iónicos etoxilados, nombre comercial, nombre químico y HLB.	42
Tabla 2.9.	HLBR para diferente tipo de aceites.	44
Tabla 2.10.	HLB y solubilidad.	45
Tabla 2.11.	Comportamiento de tensoactivos con diferentes intervalos de HLB.	46
Tabla 3.1.	Sistemas dispersos	49
Tabla 3.2.	Características de las emulsiones.	56
Tabla 3.3.	Apariencia de una emulsión debido al tamaño de partícula	62
Tabla 4.1.	Densidades medidas de diferentes tipos de polietilenos.	90
Tabla 4.2.	Características de diferentes ceras polietilénicas oxidadas comparadas con LLDPE.	96
Tabla 5.1.	Componentes utilizados para la representación gráfica en diagramas ternarios.	103
Tabla 6.1.	Solubilidad de los componentes al 1% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento. (S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S _C -Soluble con coloración, NA-No Aplica)	104
Tabla 6.2.	Solubilidad de los componentes al 10% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento. (S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S _C -Soluble con coloración, NA-No Aplica)	105

Tabla 6.3.	Solubilidad de los componentes al 35% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento. (S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S _C -Soluble con coloración, NA-No Aplica)	105
Tabla 6.4.	Solubilidad de los componentes al 50% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento. (S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S _C -Soluble con coloración, NA-No Aplica)	106
Tabla 6.5.	Concentración de LSS %p/v requerida para fijar la temperatura a 90°C en una sola fase.	110
Tabla 6.6.	Concentración de LSS %p/v requerida para fijar la temperatura a 90°C en una sola fase.	111
Tabla 6.7.	Concentración (%p/v) de QS ₁ , base y LSS empleados para cada emulsión (*No se utilizó componente).	114
Tabla 6.8.	Estabilidad, %p de sólidos no acuosos y base empleada de las emulsiones con QS ₁ mediante inversión de fases. (* No se utilizó base)	116
Tabla 6.9.	Concentración (%p/v) de QS ₂ , base y LSS empleados para cada emulsión	120
Tabla 6.10.	Estabilidad, %p/v de sólidos no acuosos y base utilizada de las emulsiones elaboradas mediante emulsificación directa.	121
Tabla 7.1.	Equilibrio de fases QS ₁ en agua. Puntos de enturbiamiento.	128
Tabla 7.2.	Equilibrio de fases QS ₂ en agua. Puntos de enturbiamiento.	128
Tabla 7.3.	Datos parametrizados para diagrama ternario central con los componentes: Base - Agua - OxPEWax.	129
Tabla 7.4.	Datos parametrizados para diagrama ternario lateral izquierdo con los componentes: Agua- LSS -OxPEWax.	130
Tabla 7.5.	Datos parametrizados para diagrama ternario lateral derecho con los componentes: Base- QS ₁ -Agua.	131
Tabla 7.6.	Datos parametrizados para diagrama ternario de los componentes: OxPEWax- Aceite mineral- Base.	133
Tabla 7.7.	Datos parametrizados para diagrama ternario central con los componentes: Base - Agua - OxPEWax.	134

Tabla 7.8. Datos parametrizados para diagrama ternario de los componentes: Agua -LSS - OxPEWax.	135
Tabla 7.9. Datos parametrizados para diagrama ternario lateral derecho con los componentes: Base- QS ₂ - Agua.	135
Tabla 7.10. Tabla de emulsiones vía inversión de fases con QS ₁ como emulsificante.	136
Tabla 7.11. Tabla de emulsiones vía emulsificación directa con QS ₂ como emulsificante	142

INTRODUCCIÓN

Las ceras polietilénicas oxidadas poseen altas propiedades de emulsificación debido a la presencia del grupo funcional -COOH. La película que se produce en el sustrato es de mayor resistencia y de propiedades superiores a las formadas con emulsiones de ceras y/o parafinas ordinarias. Se emplean con frecuencia como pulidores para el cuidado de pisos y muebles, en el cuidado de automóviles, revestimientos de papel, alimentos, textiles e incluso en productos cosméticos. Su uso en la fabricación de baños de apresto textil confiere al tejido un tacto suave y resistencia al agua, a la abrasión, a la rotura y a la suciedad. Estas ceras son fundamentales cuando se trata de producir tejidos de alta calidad. Su adición a tintas y revestimientos puede aumentar la resistencia al roce y a la frotación constante. En la industria alimentaria se utilizan como recubrimiento para frutas cítricas, el cual retarda la oxidación ocasionada por la intemperie, la pérdida de peso, la disminución de CO_2 interno, mejora su resistencia al agua y al vapor, mantiene grandes concentraciones de O_2 interno de las frutas recubiertas y aumenta el tiempo de vida en anaquel. Las ceras polietilénicas dispersan pigmentos orgánicos e inorgánicos y permiten obtener altas cargas pigmentarias; son compatibles con una amplia gama de resinas y poseen excelentes propiedades desmoldantes.

Su naturaleza química permite fabricar emulsiones aniónicas-no iónicas y no iónicas. Las emulsiones de ceras polietilénicas oxidadas crean capas finas después del secado, semejantes a un látex, con propiedades hidrofílicas-lipofílicas, mecánicas y elásticas que permiten la adición de materiales hidrófobos dispersables en agua.

Los diferentes usos de las emulsiones producidas con este tipo de ceras han motivado su transformación. El surgimiento de nuevas tecnologías, el desarrollo de materiales y el interés permanente para entender los factores que controlan la estabilidad y el comportamiento de estos sistemas impulsan la mejora continua de los productos, sin olvidar la búsqueda de la afinidad con el medio ambiente y el incremento de la biodegradabilidad de los aditivos y las materias primas utilizadas.

El objetivo principal de la presente investigación, es obtener emulsiones de ceras polietilénicas oxidadas estables a partir del conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de los componentes utilizados, determinando los tensoactivos adecuados para la formulación, las características propias de la cera polietilénica oxidada y el

desarrollo de la tecnología necesaria para su producción en el laboratorio. Se trabajó con tensoactivos y aditivos de bajo impacto ambiental para mejorar la biodegradabilidad, la cantidad de aditivos empleados en este tipo de formulaciones fue disminuida al tiempo que se evaluó la estabilidad de las emulsiones a diferentes concentraciones de la cera polietilénica empleada. Conociendo las características de la fase oleosa o del componente primordial de la fase dispersa, el siguiente paso para desarrollar y fabricar una emulsión es la elección apropiada del agente emulsificante; el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas como solubilidad, dispersión y/o compatibilidad con ambas fases, punto de enturbiamiento, entre otros. Dicho agente debe satisfacer necesidades específicas para lograr una buena estabilidad, mejorar las características del producto final, tener facilidad al manejo, nula toxicidad, rentabilidad, mayor biodegradabilidad y disminuir la cantidad de tensoactivo. Estos rubros hacen que el trabajo de selección por medio de un método de prueba y error sea inadecuado, debido al tiempo de ejecución y costos que esto produce.

Para la selección de los tensoactivos no iónicos se considera el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) como uno de los parámetros para evaluar si el tensoactivo emulsificará o solubilizará adecuadamente la fase oleosa. Sin embargo, es una herramienta de laboratorio que no provee información sobre el efecto de la temperatura, los gradientes de densidad, la eficiencia del emulsificante o sobre el tipo químico de emulsificantes que producirían las emulsiones más estables. En caso de utilizar una mezcla de tensoactivos la herramienta de selección utilizada es el balance hidrofílico-lipofílico requerido (HLBR). La temperatura de inversión de fases (PIT) permite elegir el emulsificante adecuado al relacionar el comportamiento de los tensoactivos disueltos en agua con respecto al efecto de la temperatura. El tipo químico, es decir, la familia química apropiada del tensoactivo, se obtiene con base en el estudio de la estructura molecular y del medio con el que interactúa.

Este trabajo consta de seis capítulos. En el primero se plantean los principios de la termodinámica de superficies, los conceptos de tensión superficial e interfacial y se abordan los principios termodinámicos básicos involucrados en la formación de emulsiones. El segundo capítulo engloba temas relacionados con los tensoactivos empleados como agentes emulsificantes, entre ellos la clasificación, la concentración micelar crítica, la solubilización y los diversos métodos de selección. En el tercer capítulo se describen las propiedades, manufactura y estabilidad de las emulsiones; se

abordan brevemente los procesos más importantes de rompimiento en sistemas emulsificados: cremado (o sedimentación), floculación, envejecimiento de Ostwald, coalescencia e inversión de fases. Una vez que se conoce el comportamiento teórico de la fabricación de emulsiones con base en las características y propiedades de la cera polietilénica oxidada descritas en el capítulo cuarto, se justifica el tipo de experimentación realizada. Se dan a conocer los mecanismos más importantes involucrados en la estabilización de este tipo de emulsiones; la naturaleza química del tensoactivo empleado, la solubilidad en ambas fases e hidrotropía dado que proporcionan el modelo inicial para el tipo de proceso a emplear y la cantidad de emulsificante conveniente en la formulación; estos parámetros se analizan en términos de la importancia que desempeñan los tensoactivos no iónicos y los aditivos utilizados de manera individual o en mezcla.

El desarrollo experimental se presenta en el quinto capítulo, al igual que los detalles de cada operación adoptada para preparar emulsiones aceite en agua (O/W) de la cera polietilénica. Finalmente, el sexto capítulo presenta el análisis de los datos experimentales obtenidos. Para evaluar la emulsificación se consideró la máxima cantidad de fase dispersa que pudo emulsificarse bajo condiciones específicas (emulsiones diluidas, concentración y proporción óptima de la mezcla de tensoactivos, tipo químico, temperatura). En la estabilidad de las emulsiones se enfatiza el papel de la mezcla de tensoactivos al desempeñar un efecto importante en la estabilidad [30].

CAPÍTULO 1. FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

El contacto entre dos líquidos que presentan miscibilidad limitada implica la presencia de una interfase líquido-líquido o frontera y, por lo tanto, de una región heterogénea. La importancia de las fronteras entre fases o interfases se basa fundamentalmente en su heterogeneidad inherente, es decir, en sus propiedades termodinámicas que cambian drásticamente con respecto a las propiedades volumétricas características del sistema.

Fenómenos de superficie

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

Las dos regiones a identificar son la superficie y la interfase, ambas claramente diferenciadas. *Superficie* se refiere a la región entre una fase condensada (líquida o sólida) y una fase gaseosa o vacío, mientras que *interfase* define sistemas que están envueltos por dos fases condensadas; no obstante, la primera se puede considerar también como interfase ya que, en general, las propiedades de una superficie estarán afectadas por los cambios involucrados en ambas fases.

Para poder separar dos fases en contacto debe existir una interfase a través de la cual las propiedades intensivas del sistema cambien de una a otra fase; por ejemplo, en el límite entre un sólido y un líquido. A fin de que el límite sea estable debe poseer una energía libre interfacial tal que el trabajo superficial debe orientarse a extender el límite o la interfase. En este caso, si no existe otra fuerza diferente a la gravitacional para separar las fases no se requerirá energía para incrementar el área interfacial, por lo que se podrán descartar fuerzas aleatorias ajenas. En otras palabras, si la interfase no tiene una energía libre positiva, no representará un límite estable entre dos fases.

Tensión superficial

Las moléculas del seno de un líquido se encuentran lo suficientemente cercanas entre sí como para que las fuerzas de atracción que las afectan sean considerables y equilibradas en todas las direcciones. Existe una región (zona superficial) donde las moléculas no interactúan con fuerzas similares, por lo que están sujetas a una fuerza de atracción perpendicular a la superficie, dirigida hacia el seno de líquido. Por otra parte, en la superficie de un líquido que está en contacto con vapor prácticamente no hay una fuerza que atraiga a las moléculas de la superficie para que se alejen del líquido, razón por la cual hay una atracción neta hacia el interior sobre las moléculas superficiales [4,5] (Figura 1.1).

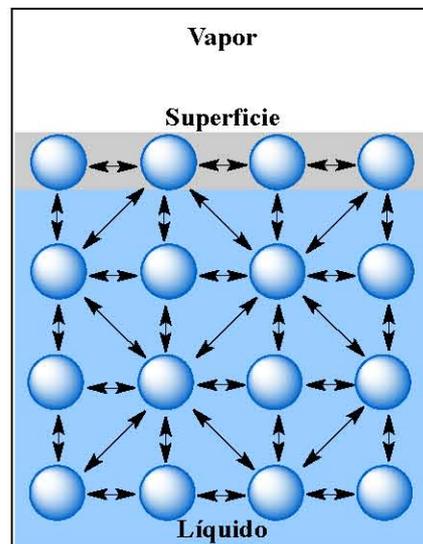


Figura 1.1. Fuerzas de atracción entre las moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.

La energía superficial que surge de las fuerzas de atracción intermoleculares en la interfase líquido-gas se denomina *tensión superficial* (σ), que es la energía requerida para incrementar el área de la superficie de un líquido, reversible e isotérmicamente, en una unidad, acompañada de una minimización de energía total. Esta situación causa que los líquidos tiendan a contraerse espontáneamente y presenten resistencia a la penetración. Las unidades en el sistema inglés son erg/cm^2 (ergio/centímetro al cuadrado) ó dyn/cm (dina/centímetro) y en el sistema internacional son N/m (newton por metro), pero es más común el uso del submúltiplo mN/m (mili Newton por metro).

En una interfase líquido-líquido existen dos monocapas interfaciales distintas y cada una tiene una tensión superficial diferente (Figura 1.2), de ahí que la tensión interfacial (σ) medida es la suma de las tensiones, esto es, la fuerza que se requiere aplicar para romper la superficie entre dos líquidos no miscibles [4].

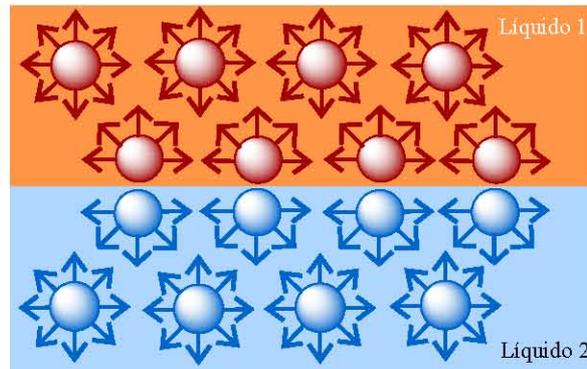


Figura 1.2. Representación de la tensión interfacial.

La energía de una molécula en la superficie es mayor que la de una molécula en el interior, por ello es necesario suministrar energía para llevarla a la superficie o para aumentar el área de superficie. El trabajo que se lleva a cabo sobre el sistema es:

$$dW = \sigma da \quad (1.1)$$

Donde W es el trabajo, a es el área y σ es la tensión superficial o interfacial.

Comportamiento de la tensión en sistemas binarios

La presencia de diversas sustancias disueltas en un líquido afecta la tensión superficial de manera distinta. La Figura 1.3 muestra los tres tipos de comportamiento posibles. La curva de tipo I muestra un decremento paulatino de la tensión superficial; la curva II muestra un ligero incremento en la tensión, comportamiento que presentan los electrolitos fuertes y ciertos compuestos del azúcar, como la sacarosa en agua. La disminución brusca de la tensión superficial por la concentración de soluto en la superficie, representada en la curva tipo III, corresponde a soluciones acuosas de alcoholes, moléculas anfífilas o alto peso molecular.

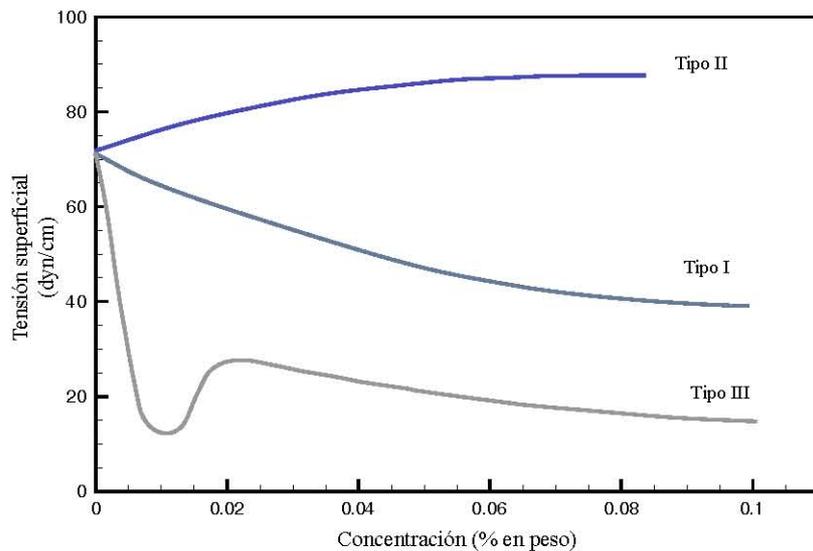


Figura 1.3. Variación de la tensión superficial en presencia de otro componente.[4]

Variación de la tensión superficial en función de la temperatura

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos decrece cuando aumenta la temperatura, como consecuencia de un incremento en la energía cinética de las moléculas y de la disminución de las fuerzas de cohesión de Van der Waals, y tiende a desaparecer en las vecindades de la temperatura crítica (T_c). Un aumento en la movilidad de la superficie debido a un incremento en la temperatura eleva la entropía total de la superficie y reduce su energía libre; el trabajo necesario para expandir la superficie disminuye con el aumento de temperatura.

Dentro de las relaciones que representan la tensión superficial en función de la temperatura, Eötvös [4] propuso lo siguiente:

$$\sigma V^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1.2)$$

Donde V es el volumen molar, T_c la temperatura crítica del líquido, T la temperatura del sistema y k la constante universal cuyo valor aproximado es de 2.2 para la mayoría de los líquidos. Se espera que la tensión superficial tienda a cero conforme se acerque a la temperatura crítica, pero la interfase parece ser difusa a bajas temperaturas. Ramsay y Shields (1893) sugirieron una modificación, reemplazando T_c por $T_c - 6$ [5]:

$$\sigma V^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (1.3)$$

Esto implica que la tensión superficial se anula 6 K por debajo de la temperatura crítica, lo que concuerda con el hecho experimental de un líquido en un tubo estrecho, en donde el menisco que separa el líquido de la fase vapor desaparece aproximadamente a 6 K por debajo de la temperatura crítica. La constante k depende del líquido y esta dada por ergs/°C.

Van der Waals (1894) presentó por primera vez la tensión interfacial de dos líquidos en función de un exponente crítico, lo que fue desarrollado posteriormente por Guggenheim [6]:

$$\sigma = \sigma^o \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (1.4)$$

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

Métodos de medición para determinar la tensión superficial

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

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

Propiedades termodinámicas

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

Potenciales termodinámicos

La termodinámica aplicada a todo tipo de sistemas en agregación macroscópica nos provee las relaciones matemáticas que existen entre las varias propiedades experimentales de los sistemas macroscópicos en equilibrio, aunque no supe información concerniente a la magnitud. Establece la relación entre propiedades intensivas como temperatura (T), presión (P), potencial químico (μ) y las extensivas, entre ellas la entropía (S), el volumen (V) y el número de moles del sistema (n_i). Para hacer referencia a los potenciales químicos recurriremos a la función de energía interna conservativa (U), expresada en la primera ley de la termodinámica.

Energía interna

Para un sistema cerrado, homogéneo y sin considerar los efectos de superficie, la expresión diferencial de la energía interna (U) del sistema se expresa como:

$$dU = dQ + dW \quad (1.5)$$

Donde dQ es el calor absorbido por el sistema para un cambio diferencial y dW es el trabajo efectuado por el sistema en equilibrio. Si se asocia con los cambios de volumen, el trabajo se expresa como:

$$dW = -PdV \quad (1.6)$$

Donde V es el volumen y P la presión del sistema.

El calor cuasi estático se define como el flujo de calor absorbido por el sistema en cualquier proceso; es simplemente la diferencia de la energía interna entre los estados inicial y final, restando el trabajo realizado en tal proceso:

$$dQ = dU - dW \quad (1.7)$$

$$dQ = dU - PdV \quad (1.8)$$

La forma diferencial de la energía interna asociada con el cambio de los parámetros extensivos S y V para un sistema cerrado es:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.9)$$

$$TdS = dU + PdV \quad (1.10)$$

Donde la temperatura T y la presión P son los parámetros intensivos derivados, esto es:

$$T = (\partial U / \partial S)_{V, n_i} \quad (1.11)$$

$$P = -(\partial U / \partial V)_{S, n_i} \quad (1.12)$$

Comparando las ecuaciones (1.8) y (1.11) reconocemos a TdS como el calor:

$$dQ = TdS \quad (1.13)$$

Donde S es la entropía y T la temperatura del sistema. Sustituyendo las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación (1.9).

Para un sistema abierto multicomponente se debe considerar el cambio de energía interna debido a cambios en composición, esto es:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

El potencial químico μ del i -ésimo componente del sistema se expresa como:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j} \quad (1.15)$$

En el caso de sistemas dispersos es necesario adicionar un término por el trabajo superficial invertido, con el fin de incrementar el área del sistema:

$$dW = -PdV + \sigma da \quad (1.16)$$

Donde σ es la tensión superficial y a el área de la interfase. Al considerar que se establece el equilibrio entre el seno del líquido y la interfase y μ_i es el mismo en ambas regiones, tenemos que:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.17)$$

Con base en la ecuación (1.9) la definición termodinámica de la tensión superficial o interfacial se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sigma = (dU/da)_{S, V, n_i} \quad (1.18)$$

En términos de la energía interna, por la primera ley de la termodinámica debe cumplirse que $dU \leq 0$; si anteriormente se define la σ como $\sigma = (1-T/T_c)$ y $\sigma > 0$ y si además se trata de un sistema disperso, que tiende a desordenarse, existe un incremento en la entropía del sistema y por ello el valor de dU será contrario a lo esperado. Para que lo anterior se cumpla es obligatorio reducir el área superficial; sin embargo, en una emulsión esto provocaría que las gotas se juntaran, dando como resultado la coalescencia del sistema.

Existen diversas representaciones termodinámicas de la energía interna, debidas a la sustitución de los parámetros extensivos por los intensivos como variables independientes para su medición. Las funciones transformadas de Legendre de la energía interna son llamadas potenciales termodinámicos [8].

Energía libre de Helmholtz

La energía libre de Helmholtz (F) es la función resultante de la transformada parcial de Legendre de la energía interna U , definida en la ecuación (1.17), que reemplaza la entropía por la temperatura como variable independiente. Para un sistema cerrado, homogéneo y sin considerar efectos de superficie se define como:

$$F = U - TS \quad (1.19)$$

La diferencial de la energía libre de Helmholtz es:

$$dF = dU + TdS - SdT \quad (1.20)$$

o bien

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.21)$$

La energía libre de Helmholtz es la función de la presión (P) y la entropía (S) respecto a las variables (T) y volumen (V). Combinando la ecuación dF con la dW para el caso de sistemas dispersos obtenemos:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

Si ahora la tensión superficial la expresamos en términos de la energía libre de Helmholtz se tiene:

$$\sigma = (\partial F / \partial a)_{T, V, n_i} \quad (1.23)$$

Entalpía

El calor que absorbe el sistema por unidad de área de una superficie cerrada se conoce como *entalpía* (H), que es aquella transformada de Legendre de la energía interna U del sistema, la cual reemplaza el volumen por la presión como variable independiente:

$$H = U + PV \quad (1.24)$$

La diferencial de la entalpía se expresa:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.25)$$

o bien

$$dH = TdS + VdP \quad (1.26)$$

La entalpía es la función de la temperatura (T) y el volumen (V) del sistema respecto a la entropía (S) y la presión (P). Combinando las ecuaciones (1.26) y (1.16) para sistemas dispersos, tenemos:

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.27)$$

Expresando la tensión superficial en términos de entalpía se obtiene:

$$\sigma = (\partial H / \partial a)_{S,P,n_i} \quad (1.28)$$

Aquí la entalpía es la función de la entropía, la presión y el número de moles:

$$H = H(S, P, n_i)$$

Energía libre de Gibbs

Es la más común de las transformadas de Legendre de la energía interna U , este potencial reemplaza simultáneamente la entropía por la temperatura y el volumen por la presión como variables independientes:

$$G = H - TS \quad (1.29)$$

La diferencial de la energía libre de Gibbs se anota a continuación:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.30)$$

También puede expresarse:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.31)$$

La energía libre de Gibbs es la función de la entropía (S) y el volumen (V) respecto a las variables temperatura y presión. Si combinamos las ecuaciones (1.31) y (1.16) obtenemos:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.32)$$

o bien:

$$dG = dH - TdS + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.33)$$

Entonces, podemos expresar la tensión superficial en función de la energía libre de Gibbs como:

$$\sigma = (\partial G / \partial a)_{T, P, n_i} \quad (1.34)$$

Al analizar la ecuación (1.33) término por término, encontramos que no cumple con la condición termodinámica para procesos espontáneos donde $dG \leq 0$ (al tratarse de emulsiones): En el caso donde $TdS > 0$, al no haber calor de mezclado (temperatura constante) $dH = 0$ y no existir transferencia de masa de la superficie al seno de la solución y viceversa, $\sum_i \mu_i dn_i = 0$. Este término es positivo debido a que la entropía total del sistema aumenta el término $\sigma da > 0$ por el incremento de área superficial que se produce cuando un líquido es dispersado en otro, ajustado a $\sigma > 0$, presentándose generalmente en los casos donde $\sigma da \gg TdS$.

Una forma de resolver este problema es reducir la tensión superficial a un mínimo (hay casos en que la tensión superficial puede incluso tomar el valor de cero), produciendo una emulsificación espontánea; estos sistemas son conocidos con el nombre de *micro emulsiones*.

Las ecuaciones de los potenciales químicos se expresan como:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.35)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.36)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.37)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.38)$$

Vemos que hay varias representaciones de la energía interna, por lo que de acuerdo a las condiciones prácticas experimentales la representación más conveniente es la energía libre de Gibbs, con las variables independientes de presión y temperatura $G = G(T, P, n_i, a)$.

Definición termodinámica de tensión superficial

En el caso de la energía libre de Gibbs para un sistema abierto y multicomponente, expresado en forma diferencial y considerando los fenómenos de superficie, si el proceso se efectúa a presión y temperatura constantes la ecuación (1.38) se reduce a:

$$dG = \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.39)$$

Cuando la interfase se encuentra en equilibrio con el seno, esto es, cuando el intercambio de materia ha cesado ($dn_i = 0$) y las fases se encuentran mutuamente saturadas, la ecuación (1.39) se convierte en una función únicamente de términos interfaciales:

$$dG = \sigma da \quad (1.40)$$

Por definición, la tensión superficial representa el cambio de la energía libre asociado a la formación de superficie.

La energía libre total del sistema es convertida a energía libre molal por el número total de moles del líquido más G^S , energía libre de superficies por unidad de área por el número total de área superficial [6], tal que:

$$G^s = \sigma = (\partial G / \partial a)_{T, P, n_i} \quad (1.41)$$

En un proceso espontáneo la energía libre de Gibbs tiende a un mínimo, es unidireccional y eso nos permite saber si el proceso es plausible o no. Los sistemas con incremento de área interfacial incrementan la energía libre del sistema de acuerdo con la ecuación (1.40); dado que el incremento del área es siempre positivo y la energía interfacial mayor que cero, estos sistemas se alejan del equilibrio. Los procesos de emulsificación o de dispersión de un líquido en otro generan una gran cantidad de área interfacial, por lo tanto se consideran termodinámicamente sistemas fuera del equilibrio.

Puesto que es posible revertir el incremento del área superficial, el calor asociado con este proceso nos proporciona la entalpía de superficie, relacionando la tensión superficial (σ), la ecuación (1.41) y la entalpía:

$$G^s = \sigma = H^S - TS^S \quad (1.42)$$

$$(\partial G^s / \partial T)_P = (\partial \sigma / \partial T)_P = -S^S \quad (1.43)$$

$$\partial \sigma / \partial T = -S^S \quad (1.44)$$

Finalmente, la entalpía total de superficie por centímetro cuadrado H^S es:

$$H^S = G^s + TS^S \quad (1.45)$$

Con frecuencia H^S y la energía de superficie U^S no son distinguibles, de manera que la ecuación (1.45), como aproximación, puede ser vista de la forma:

$$U^S = G^s + TS^S \quad (1.46)$$

De las ecuaciones (1.41) y (1.44) tenemos que:

$$U^S = \sigma - T(\partial \sigma / \partial T) \quad (1.47)$$

La tensión superficial suele disminuir con el incremento de la temperatura, por lo que de acuerdo con la ecuación (1.44) la derivada es negativa y así la energía total de superficie U^S es más grande que la energía libre de superficie G^S .

Ecuación de adsorción de Gibbs

Uno de los principales objetivos de la química de superficies es determinar la cantidad de material adsorbido en una interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica que relaciona la concentración o exceso superficial de una especie con la tensión interfacial y la actividad del material adsorbido. Gibbs (1876) definió una cantidad, llamada *exceso superficial*, que es la concentración de la especie adsorbida en la superficie, propiedad que se expresa en moles por unidad de área; la actividad en la superficie se debe a la distribución irregular del soluto entre la superficie y el seno. Esta ecuación es de interés en sistemas inhomogéneos ya que permite conocer la cantidad de tensoactivo que se adsorbe entre el bulto del sistema y la superficie.

Si consideramos una fase que forma parte de un sistema homogéneo, aplicando la ecuación de la energía interna total para superficies obtenemos lo siguiente:

$$dU^S = T^S dS^S - P^S dV^S + \sigma da^S + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (1.48)$$

Utilizando su forma integral, debido a que este potencial es únicamente función de propiedades extensivas, se obtiene:

$$U^S = T^S S^S - P^S V^S + \sigma a^S + \sum_i \mu_i n_i^S \quad (1.49)$$

Derivando (1.49) para la región superficial:

$$dU^S = T^S dS^S + S^S dT^S - P^S dV^S - V^S dP^S + \sigma da^S + a^S d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i \quad (1.50)$$

Al restar la ecuación (1.50) de la (1.48) se obtiene:

$$S^S dT^S - V^S dP^S + a^S d\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i = 0 \quad (1.51)$$

Si la temperatura T es constante y considerando la primera convención de Gibbs [6], que establece a la interfase como un plano geométrico de separación entre dos fases, el $V^S = 0$:

$$\sum_i n_i^S d\mu_i + a^S d\sigma = 0 \quad (1.52)$$

Dividiendo (1.52) por el área superficial a^S :

$$\sum \frac{n_i^S}{a^S} d\mu_i + \frac{a^S}{a^S} d\sigma = 0 \quad (1.53)$$

La fracción $\frac{n_i^S}{a^S}$ es el exceso de la concentración superficial Γ_i del componente i . De aquí:

$$\sum \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (1.54)$$

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.55)$$

La ecuación (1.55) es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs (la cantidad en exceso por unidad de área de superficie).

Para un sistema de dos componentes en equilibrio (a temperatura, presión y área superficial constantes), donde el potencial químico de cualquier componente superficial es igual al de la fase volumétrica, la ecuación (1.55) se escribe como:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.56)$$

Donde μ_1 y μ_2 se refieren a los potenciales químicos en la superficie.

En caso de que el componente 1 sea agua y el componente 2 un material adsorbido, $\Gamma_1 = 0$ por la segunda convención de Gibbs, los solutos en exceso se pueden considerar de esta forma siendo el agua el disolvente, por lo que la ecuación (1.56) se transforma en:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.57)$$

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{d\sigma}{d\mu_2}\right)_T \quad (1.58)$$

El término Γ_2 se conoce como la adsorción relativa del soluto.

El potencial químico en el seno de una solución es:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \quad (1.59)$$

Donde μ_2° es el potencial químico estándar del componente 2 en la solución y a_2 es la actividad que se define como $a_2 = f_2 x_2$, donde f_2 es el coeficiente de actividad y x_2 su fracción mol. Desarrollando la ecuación tenemos que:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT(\ln f_2 + \ln x_2) \quad (1.60)$$

Derivando la ecuación (1.60) y considerando de igual manera que en soluciones diluidas la actividad a_2 puede ser sustituida por la concentración x_2 , entonces:

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2 \quad (1.61)$$

La ecuación de adsorción queda [9]:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2} \right)_T \quad (1.62)$$

En la ecuación (1.62) vemos que cuando la pendiente es negativa, el exceso de superficie Γ_2 es positivo, entonces la concentración del soluto es mayor en la superficie que en el seno del líquido, de aquí que haya adsorción del material en la superficie y viceversa si se trata de una pendiente positiva.

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

Curvatura

Ecuación de Young-Laplace

El comportamiento de una emulsión respecto a la diferencia de tamaño de las partículas de aceite o agua que la constituyen se puede explicar con la ecuación de Young-Laplace.

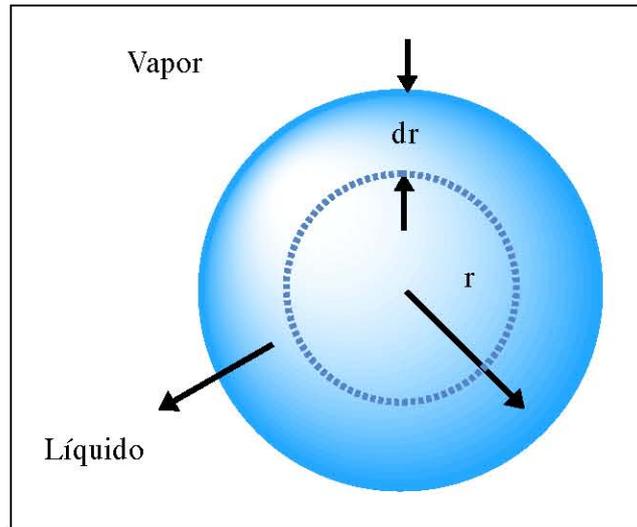


Figura 1.4. dr de curvatura.

Si en un sistema de un componente se presentan gotas de líquido en equilibrio con vapor, en ausencia de fuerzas externas (como la gravitacional) las gotas asumen superficies de radio de curvatura r . Su energía libre de superficie total es $4\pi r^2\sigma$ y, si el radio decrece en dr (Figura 1.4), el cambio en la energía libre de superficie sería $8\pi r^2\sigma dr$, es decir, la energía decrece. Esta tendencia puede balancearse con una presión diferencial al otro lado de la película $\Delta P = (P_{in} - P_{ex})$; así, el trabajo seguido de la presión diferencial $\Delta P 4\pi r^2 dr$ es igual al decremento en la energía libre superficial.

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = 8\pi r^2 \sigma dr \quad (1.63)$$

Al replantear la ecuación (1.63) llegamos a la expresión de Young-Laplace referida a superficies esféricas:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.64)$$

De acuerdo a la ecuación (1.64), a medida que r disminuye la diferencia de presiones se incrementa, por lo tanto, en una emulsión, el radio de las partículas de la fase dispersa está directamente relacionado con su estabilidad. Laplace demuestra que la presión dentro de una superficie curva es siempre mayor que la presión en el exterior, pero la diferencia se anula a medida que el radio de curvatura se hace infinito.

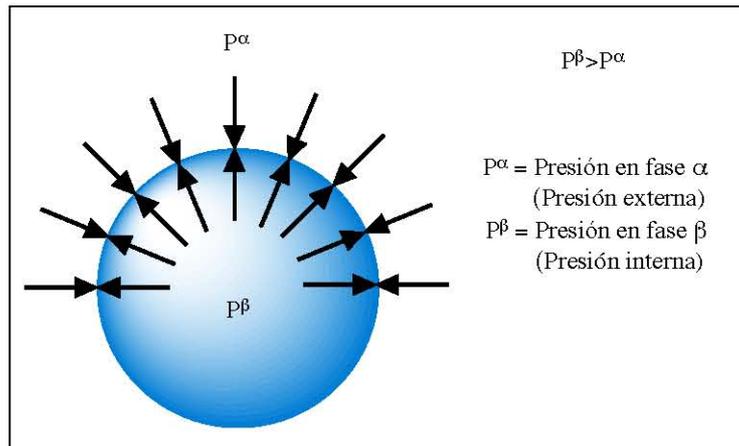


Figura 1.5. Representación de la diferencia de presiones en una superficie curva.

Ecuación de Kelvin

La ecuación de Kelvin relaciona la presión de vapor sobre una superficie y la curvatura ($1/r$). La diferencia en energía libre de Gibbs para una superficie plana es:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.65)$$

Esta expresión puede aplicarse a una superficie curva considerando que σ no varía por la curvatura. El potencial químico está definido por:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,a,n_j} \quad (1.66)$$

Cuando dn moles de componente i se adicionan, el volumen dV se expresa como:

$$dV = \sum_1 V_1 dn_1 \quad (1.67)$$

V_i es el volumen molar parcial del componente i en el líquido, el volumen de la gota de radio r es $\frac{4}{3}\pi r^3$ y dV es igual a $4\pi r^2 dr$. El cambio en el área superficial dA de la gota es $8\pi r dr$.

$$dA = \frac{2dr}{\pi} = \sum_i \frac{2V_i}{r} dn_i \quad (1.68)$$

Combinando las ecuaciones (1.65) y (1.68) se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma \sum_i \frac{2V_i}{r} dn_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.69)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{2V_i\sigma}{r} + \mu_i \right) dn_i \quad (1.70)$$

El potencial químico μ_i del componente i en la gota es:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.71)$$

$$\mu_i = \frac{2V_i\sigma}{r} + \mu_i^\circ \quad (1.72)$$

Así:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \frac{2V_i\sigma}{r} \quad (1.73)$$

Por otro lado:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (1.74)$$

P_i es la presión de vapor sobre una superficie curva, por lo tanto:

$$\ln \frac{P_i}{P_i^\circ} = \frac{2V_i\sigma}{rRT} \quad (1.75)$$

Para un sistema de un componente:

$$\ln \frac{P_i}{P} = \frac{2V_m\sigma}{rRT} \quad (1.76)$$

La anterior es conocida como la ecuación de Kelvin, donde V_m es el volumen molar del líquido.

El radio de curvatura para una burbuja de vapor en un líquido es de signo opuesto:

$$\ln \frac{P_i}{P} = -\frac{2V_m\sigma}{rRT} \quad (1.77)$$

Como se observa en la ecuación (1.77), disminuir el radio de curvatura implica un incremento en la presión de vapor. La curvatura tiene un efecto sobre la presión de vapor solamente cuando el radio es del orden de 10 nm, pero la ecuación no es válida para sistemas de dimensiones moleculares; tal fenómeno explica la capacidad de los vapores para sobresaturarse.

Efecto de la curvatura sobre el tamaño de partícula y el fenómeno de coalescencia

La ecuación (1.64) es el caso particular de la ecuación de Young-Laplace para una superficie esférica, la cual ayuda a comprender la relación que existe entre el tamaño de partícula de una emulsión y el fenómeno de coalescencia. En el proceso de emulsificación generalmente se forman gotas de diferentes tamaños. Una esfera pequeña presenta una diferencia de presión mayor que una grande; al estar en contacto, la gota de mayor tamaño absorbe a la otra por la disminución de la tensión interfacial, como se aprecia en la Figura 1.6.

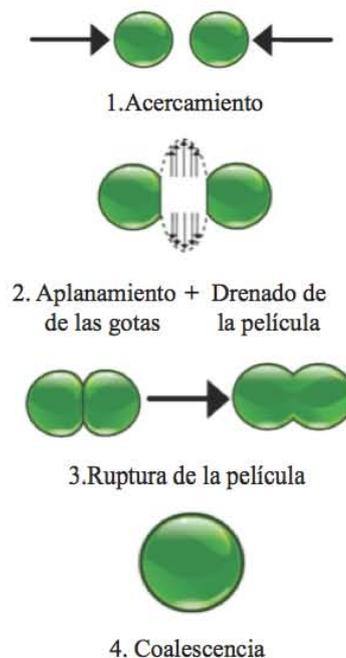


Figura 1.6. Representación del proceso de coalescencia.

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

La Figura 1.7 representa la distribución del tamaño de partícula. Para un estado de máxima estabilidad se requiere un comportamiento con poca dispersión (monodisperso) y partículas de diámetro pequeño [4].

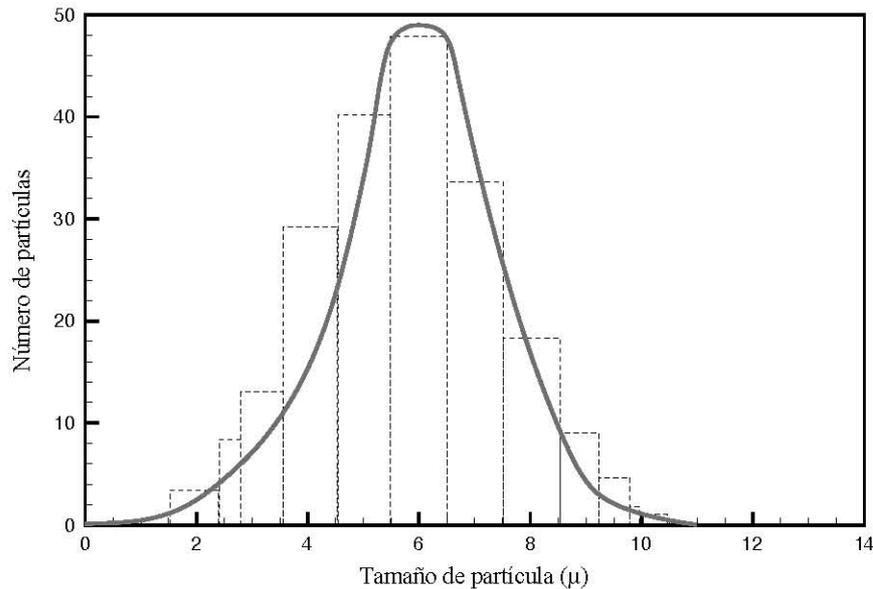


Figura 1.7. Distribución del tamaño de partícula.

Efecto de maduración de Ostwald

La energía total de un sistema de dos fases puede disminuirse mediante el aumento de tamaño de la segunda fase, provocando un decremento de la superficie interfacial total. Tal proceso se denomina *maduración de Ostwald* o *engrosamiento*. Puesto que el exceso de energía asociada con el área de superficie total generalmente es pequeño, la energía superficial promueve cambios morfológicos típicos que se manifiestan como una última etapa en el proceso de transformación [12]. La fuerza motriz para el proceso

de maduración es la dependencia de la curvatura al potencial químico que, suponiendo energía de superficie isotrópica, se expresa como:

$$\mu = \mu_0 + V_m \sigma K \quad (1.78)$$

Donde k es la curvatura media interfacial y μ_0 es el potencial químico de un átomo en una interfaz plana, V_m es el volumen molar y σ es la energía superficial. De la ecuación (1.78) inferimos que los átomos se derivarán de regiones de alta a baja curvatura. Esto resulta en la desaparición de las superficies que poseen alta curvatura y en un aumento en la escala de tamaño de la fase dispersa, que es consistente con la disminución necesaria en la energía total de las dos fases del sistema.

En términos simples, la maduración de Ostwald es el crecimiento de las gotas de una emulsión como resultado de la diferencia de potencial químico del material dentro de ellas. Esta diferencia surge de la variación en el radio de curvatura de las gotas. Alternativamente, se puede ver el proceso sólo en términos de la reducción de la energía libre del sistema a través de la anulación del área interfacial.

En general, el efecto es un incremento en el radio medio de las gotas de la emulsión, pues a medida que transcurre el tiempo las gotas más pequeñas se disuelven y depositan su material sobre las gotas más grandes. Tales diferencias surgen de que la presión (o un potencial químico) ΔP del material dentro de la gota es inversamente proporcional al radio de la gota r , como lo propone Laplace. En términos de la ecuación de Kelvin y de solubilidad, el efecto del radio sobre el proceso está dado por:

$$\ln(S_1/S_2) = \sigma_i V/RT(1/r_1 - 1/r_2) \quad (1.79)$$

Donde S_1 y S_2 son las solubilidades de las partículas de radio principal r_1 y r_2 y V el volumen molar de la fase interna de las gotas o los cristales.

CAPÍTULO 2. TENSOACTIVOS

Naturaleza química de los agentes emulsificantes

Existen en general cuatro tipos de materiales que, bajo condiciones apropiadas, pueden actuar como agentes que modifiquen las propiedades superficiales, la tensión superficial o estabilicen sustratos en ciertos tipos de mezclas: *materiales iónicos, sólidos coloidales, polímeros y tensoactivos*. Cada clase varía en su efectividad y modo de acción [14].

Materiales	Características
Iónicos	En condiciones apropiadas generan una ligera barrera electrostática entre las proximidades de las interfases; pueden influir en la orientación de las moléculas del solvente en los alrededores de la interfase y por lo tanto alterar propiedades físicas locales como la constante dieléctrica y la viscosidad, entre otras.
Coloidales (soles)	Estabilizan una emulsión al crear una barrera física entre las gotas, con lo cual retardan o previenen la coalescencia. Su función depende del tamaño de partícula y de las interacciones entre la interfase y la superficie del sólido, dependiendo del ángulo de contacto entre la partícula y la superficie.
Aditivos poliméricos	Estabilizan las interacciones estéricas con la interfase, los cambios de viscosidad interfacial del sistema y los cambios en la viscosidad del seno del sistema.
Tensoactivos o compuestos anfifílicos	Moléculas cuya estructura contiene grupos químicamente opuestos, uno polar y otro no polar; su presencia en el proceso de emulsificación es vital para la formación y estabilidad de la emulsión.

Tabla 2.1. Características principales de la naturaleza iónica de los emulsificantes.

Los tensoactivos y compuestos anfifílicos (cada uno con propiedades características) son sustancias que reducen la tensión superficial entre dos líquidos inmiscibles formando una película que estabiliza las interacciones entre ellos; estos materiales son adsorbidos en la superficie líquido/líquido de los componentes de la mezcla formando un sistema heterogéneo estable, es decir, una emulsión.

Las características superficiales deseables de un tensoactivo son las siguientes:

1. Disminución de los requerimientos de energía superficial. Al abatir la tensión superficial entre los líquidos se reduce el trabajo necesario para dispersar, en forma de pequeñas gotas, una fase en otra.
2. Rápida adsorción en la interfase líquido/líquido, envolviendo la nueva superficie creada durante la emulsificación, con respecto a la velocidad de coalescencia en la formación de la emulsión resultante.
3. Capacidad para formar barreras estéricas, físicas o eléctricas alrededor de las gotas, lo que impedirá o retardará el proceso de reducción de su área y por tanto la formación de dos fases nuevamente.

Estructura y micelización

Los tensoactivos son compuestos cuya estructura molecular es de carácter dual, constituidos por una parte hidrofóbica o lipofílica (afín al aceite, generalmente constituida por un hidrocarburo de cadena larga) y una hidrofílica o lipofóbica (se caracteriza por ser polar o tener la facilidad de formar puentes de hidrógeno y en consecuencia ser soluble en agua) (Figura 2.1). En solución, estos materiales se concentran en mayor medida en la superficie que en el seno del líquido. Incluso en concentraciones bajas son capaces de alterar drásticamente la energía libre del sistema reduciendo las tensiones superficial e interfacial al adsorberse en la interfase, donde las moléculas forman una barrera estérica o monocapa orientada de tal manera que los grupos lipofílicos se encuentran en la fase gaseosa u oleosa y la sección hidrofílica permanece en el líquido polar, como se observa en la Figura 2.2. Este reparto es asociado con las características del tensoactivo.

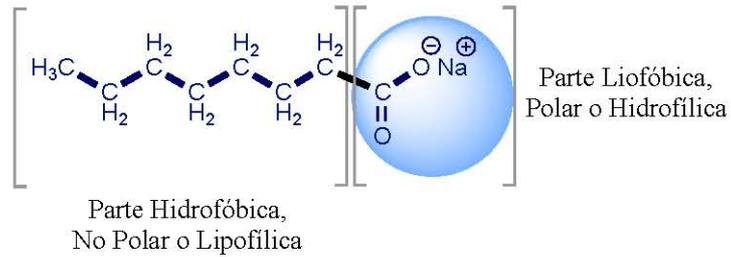


Figura 2.1. Representación de una molécula de tensoactivo aniónico. La porción circular del símbolo representa la “cabeza” hidrofílica de la molécula y el rectángulo representa la “cola” hidrofóbica.

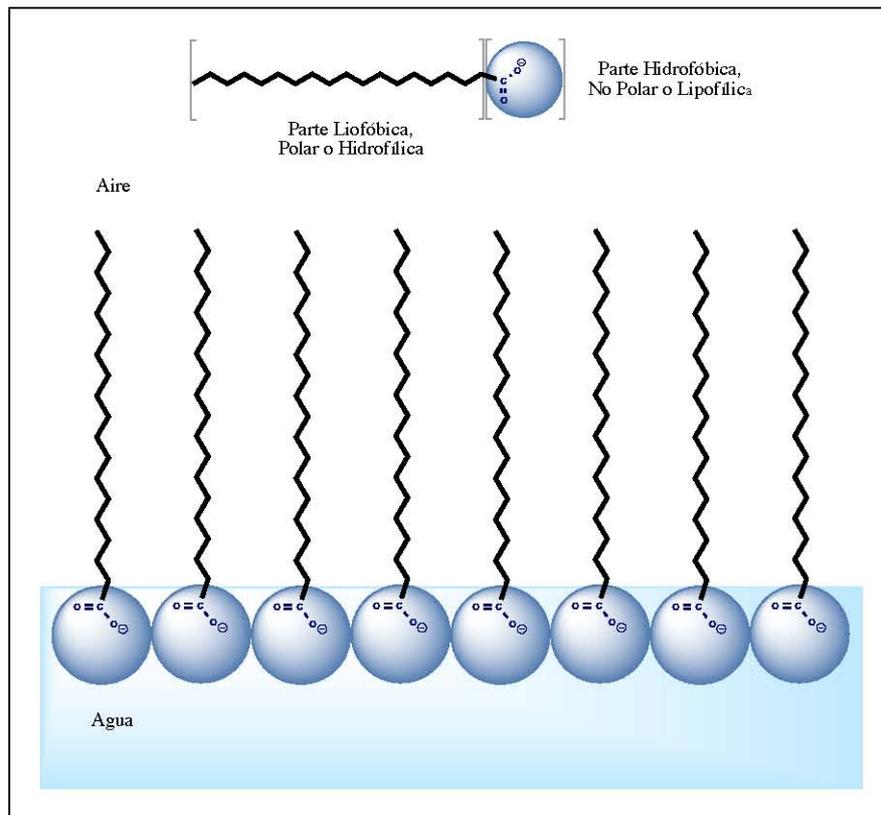


Figura 2.2. Representación de un tensoactivo en la superficie de un líquido.

Formación de micelas

La disminución de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante (Figura 2.3) facilita el proceso de mojado, emulsificación y espumación. La tensión superficial disminuye al aumentar la cantidad de tensoactivo hasta llegar a un valor constante, punto conocido como concentración micelar crítica (CMC). Al incrementar la temperatura el valor de la CMC decrece con respecto al valor a temperatura ambiente.

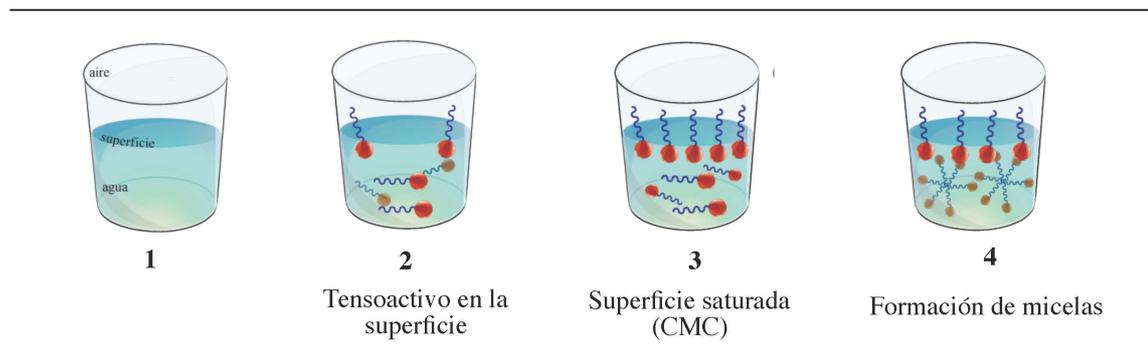
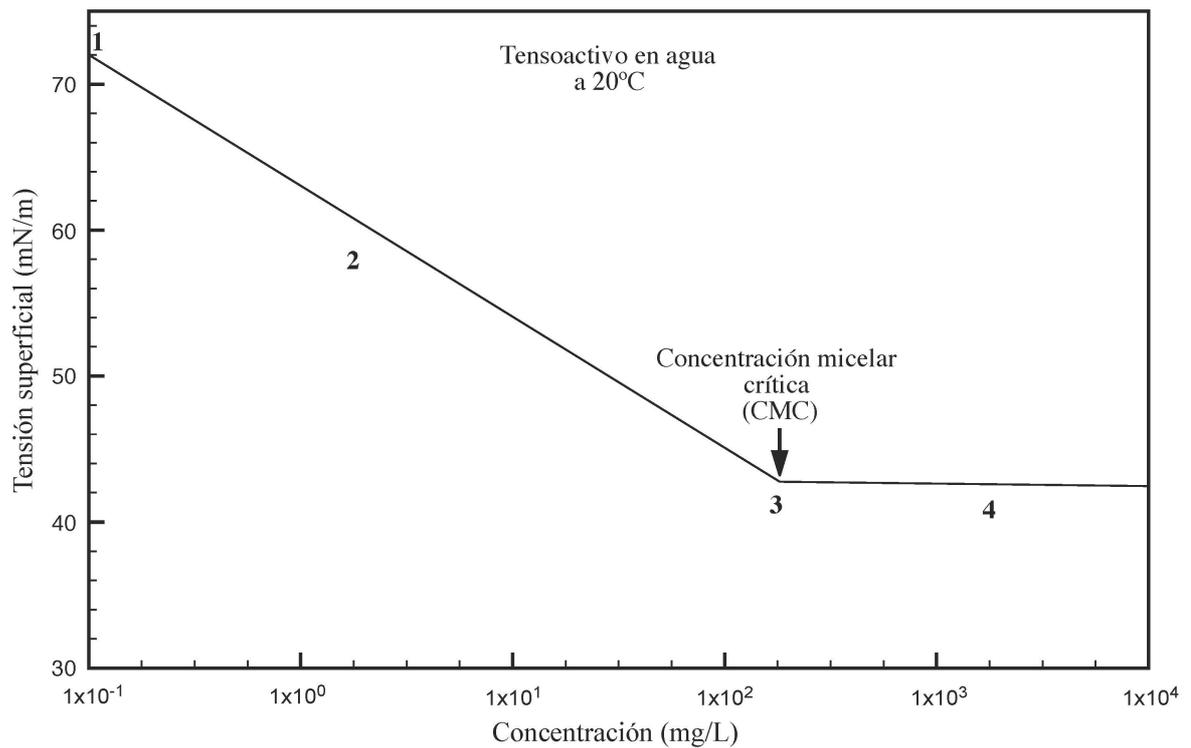


Figura 2.3. Reducción de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante.

A concentraciones bajas las moléculas de los tensoactivos reaccionan como entidades aisladas en la interfase hasta saturarla; en el momento que las moléculas ya no pueden adsorberse comienzan a concentrarse en el interior del líquido formando aglomerados o agregados conocidos como *micelas*, que pueden ser de forma esférica, laminar, hexagonal, cúbicas, etc. (Figura 2.4). Estos grupos de moléculas antagónicas se acomodan de manera que la parte hidrófoba tiene un área de contacto mínima con la fase acuosa (en el caso de emulsiones O/W).

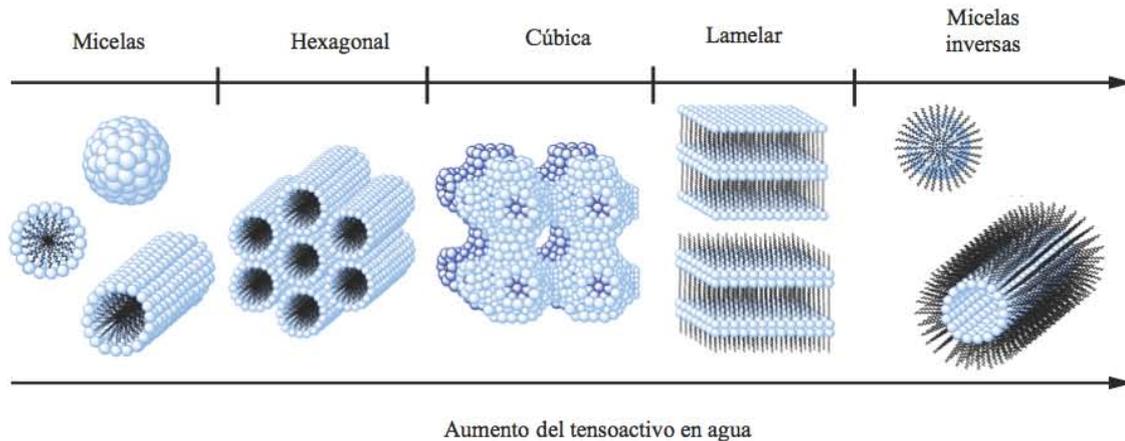


Figura 2.4. Tipos de micelas: esfera, cilindro, cilindros hexagonales empacados bicapa ó lamela y micelas inversas.

Clasificación de tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican con base en su uso, propiedades físicas o estructura química; esta última es el criterio más utilizado. De acuerdo con sus grupos hidrófilos se dividen en:

- a) Aniónicos
- b) Cationicos
- c) Anfóteros
- d) No iónicos

Tensoactivos aniónicos

Son tensoactivos cuya estructura contiene una parte polar con carga negativa, esta característica les permite ser completamente solubles en medios alcalinos y a medida que disminuye el pH disminuya su solubilidad. Son los más utilizados en la industria cosmética, de lavandería, industrial y farmacéutica. Se les ocupa como detergentes dada su alta solubilidad tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, se utilizan como hidrótrofos para ayudar a solubilizar tensoactivos que son parcialmente dispersables en agua, mientras que algunos derivados fosfonados o fosfatados (al igual que los succinatos) se emplean como agentes humectantes y ciertos alquil arilsulfonatos son utilizados como dispersantes. Al reaccionar con aguas duras (aquellas donde las cantidades de CaCO_3 o MgCO_3 sobrepasan las 300 PPM o mg/L) la mayoría de estos

tensoactivos intercambian el ión sodio por calcio o magnesio, precipitan en la solución e inhiben completamente su actividad superficial. Por su parte, las sales de calcio, magnesio, iones metálicos o cualquier otro contra ión tienen diferentes aplicaciones, por ejemplo, el estearato de magnesio es un aditivo utilizado como lubricante en la fabricación de tubos de PVC.

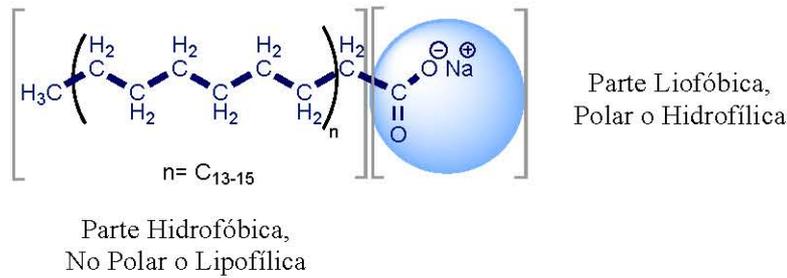
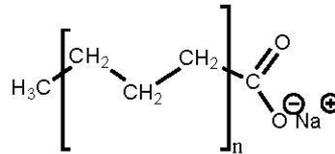


Figura 2.5. Representación gráfica del tensoactivo aniónico.

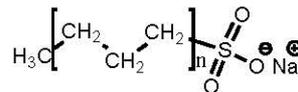
Estearato de sodio ($C_{17}COO Na^+$)

Ejemplos de tensoactivos aniónicos

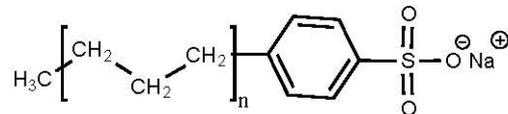
Sales de ácidos grasos
o carboxílicos $n = C_{10-16}$



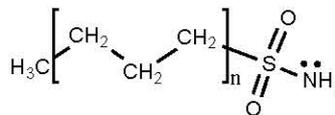
Alquil sulfonado $n = C_{10-16}$



Alquil bencen sulfonatos
(alqui aril sulfonato) $n = C_{10-16}$



Sulfonamida $n = C_{10-16}$



Alquil sulfatos/ alquil sulfonatos de alcoholes	$n = C_{10-16}$	
Alquil fosfatado	$n = C_{10-16}$	
Lauril éter sulfato de sodio	$n=3$	

Tabla 2.2. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos aniónicos.

Tensoactivos catiónicos

Su uso principal es como bactericidas, fungicidas, desinfectantes, inhibidores de corrosión y como agentes suavizantes en la industria textil, se emplean también en la formulación de emulsiones cosméticas debido a su eficiencia en condiciones de dureza y pH bajo. Están conformadas por dos partes: una polar con carga positiva (generalmente aminas y derivados) y otra no polar (cadena de hidrocarburos saturados e insaturados).

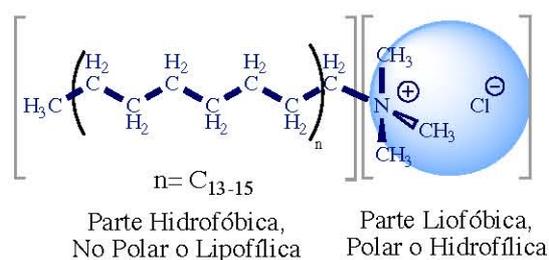


Figura 2.6. Representación gráfica del tensoactivo catiónico cloruro de cetil trimetil amonio ($C_{18}(CH_3)_3N^+Cl^-$).

Ejemplos de tensoactivos catiónicos

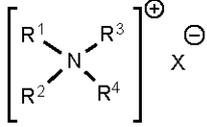
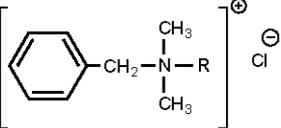
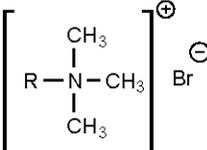
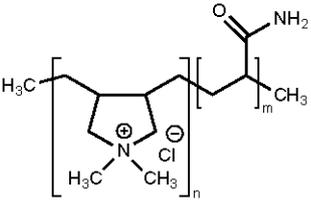
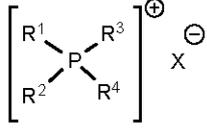
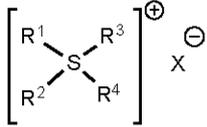
<p>Sales cuaternarias de amonio tetra alquiladas.</p> <p>Derivados de aminas primarias, secundarias o terciarias.</p>	<p>$R^1, R^2 = C_{10-16}, H$</p> <p>$R^3, R^4 = C_1$</p> <p>$X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$</p>	
<p>Cloruro de benzalconio</p>	<p>$R = C_{12}H_{25}$</p>	
<p>Bromuro de cetil trimetil amonio</p>	<p>$R = C_{16}H_{33}$</p>	
<p>Policuartenium 7</p>	<p>PM= 232.75 g/mol</p>	
<p>Sales de cuaternarias de fosfonio tetra alquiladas</p>	<p>$R^1, R^2 = C_{10-16}$</p> <p>$R^3, R^4 = C_1$</p> <p>$X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$</p>	
<p>Sales de cuaternarias de sulfonio tetra alquiladas</p>	<p>$R^1, R^2 = C_{10-16}$</p> <p>$R^3, R^4 = C_1$</p> <p>$X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$</p>	

Tabla 2.3. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos catiónicos.

Tensoactivos anfóteros

Son productos completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos. Resultan esenciales en el área cosmética y se aplican en la formulación de limpiadores alcalinos, puesto que son compatibles con varios tipos de agentes. Se caracterizan por tener grupos aniónicos y catiónicos en su parte molecular hidrofílica. Poseen una carga positiva y otra negativa en la misma molécula; dependiendo de las características del medio (pH) o punto isoeléctrico sus propiedades variarán. Se utilizan como espumantes o mejoradores de espumas en productos cosméticos, para espesar mezclas de tensoactivos en detergentes comerciales o champús para manos.

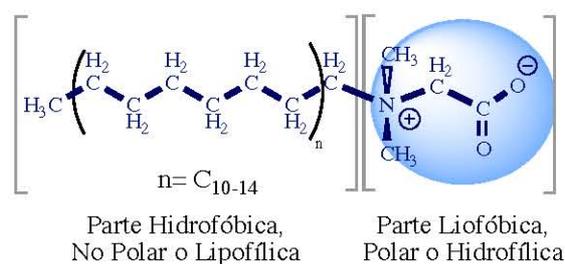


Figura 2.7. Representación gráfica del tensoactivo anfótero cocoamidapropil betaína ($C_{16}(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$)

Ejemplos de tensoactivos anfóteros

Betaína	$R = C_{12-16}$	
Alquil sulfobetainas	$R = C_{12-18}$	
Coco amida propil betaína	$n = 14$	

Tabla 2.4. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos anfóteros.

Tensoactivos no iónicos

Es el grupo más extenso e importante de tensoactivos, conformado principalmente por los derivados polioxietilenados, polioxipropilenados, anhídridos del sorbitan y alcanos amidas grasas. Los tensoactivos no iónicos se preparan mediante la adición de etileno y/o propileno a los grupos funcionales antes mencionados. La porción hidrófila está conformada por el grupo hidroxilo y una cadena de óxidos de etileno (OE) cuyo número de unidades puede variar desde uno hasta 100. La CMC de los tensoactivos etoxilados aumenta al incrementar el óxido de etileno (OE), esto se debe a que al aumentar la solubilidad del material se requieren concentraciones mayores para que las moléculas inicien el fenómeno de agregación. Este grupo de tensoactivos es ampliamente utilizado en procesos industriales como polimerización en emulsión, producción de poliuretanos, formación de emulsiones y microemulsiones en el área textil y de lubricantes; se utilizan también en productos comerciales como detergentes, desengrasantes, dispersantes, emulsificantes y reguladores de espuma. Su empleo abarca desde la industria farmacéutica hasta la alimentaria.

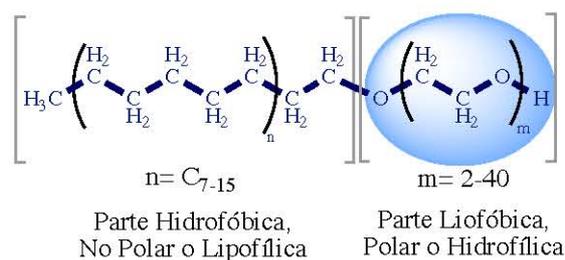
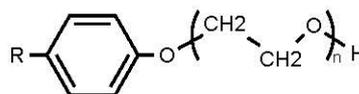


Figura 2.8. Representación gráfica del tensoactivo no iónico alcohol decílico etoxilado con 8 moles de OE ($C_{10}E_8$).

Ejemplos de tensoactivos no-iónicos

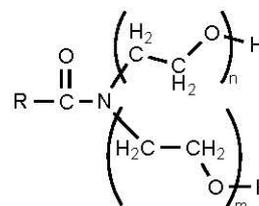
Alquil fenol polientilenglico éteres

$R = C_{8-12}$
 $n = 2-40$



Alcanolamidas de ácidos grasos

$R = C_{11-17}$
 $n = 1; 2$
 $m = 0; 1$



Éteres de polietilen glicol	$R = C_{11-17}$ $R' = C_{11-17}$ $n = 1-60$	
Monoesterato de glicerilo	$n = 16$	
Nonil fenol etoxilado 9 OE	$n = 7$ $m = 9$	
Alcohol láurico etoxilado 10 OE	$n = 10$ $m = 10$	

Tabla 2.5. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos no iónicos.

Propiedades de los tensoactivos no iónicos

En este capítulo se mencionan las características principales de los tensoactivos no iónicos para el mejor entendimiento de su uso en este trabajo. El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen del número de moles de la cadena etoxilada. Por ejemplo: la solubilidad es directamente proporcional a la cantidad de OE (cadena polioxi-etilénica $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, óxido de etileno); es decir, entre más grande sea el número de moles de óxido de etileno mayor será la solubilidad debido a que la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua, los cuales permiten la solubilización en medios neutros, ácidos y alcalinos. La concentración micelar crítica es también una función directa de la cantidad de óxidos de etileno. Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua disminuyen a altas temperaturas, de tal forma que a un valor determinado la solución se separa en dos fases líquidas. La temperatura a la cual el tensoactivo se insolubiliza en solución acuosa al 1 % en peso se define como *punto de enturbiamiento*.

Los tensoactivos que se encuentran generalmente disponibles no son sustancias uniformes, sino mezclas de sustancias homólogas, lo que nos indica que existirá distribución en pesos moleculares con un promedio que caracterice al producto. Los tensoactivos no iónicos se consideran estables porque toleran la dureza del agua y una amplia gama de pH ya que no se ionizan o se disocian en soluciones acuosas.

Selección de emulsificantes

Al elegir un emulsificante se deben satisfacer los requerimientos de una emulsión tales como preparación y estabilidad al menor costo posible. Existen varios métodos que evitan la experimentación por prueba y error al elegir los tensoactivos, pues con base en las características fisicoquímicas, estructurales, químicas y de afinidad con la fase oleosa es posible determinar de una manera aproximada la mezcla adecuada que brinde estabilidad a la emulsión.

Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)

En 1949 William C. Griffin introdujo el *balance hidrofílico-lipofílico* como un parámetro empírico con la finalidad de proporcionar un método sistemático para la selección del tensoactivo a usar en la emulsión [16]. El HLB (por sus siglas en inglés) es una propiedad aditiva que sugiere un balance entre el tamaño y fuerza de los grupos con afinidad al agua o grupos polares y los grupos con afinidad al aceite o no polares. El HLB de un tensoactivo está relacionado con su estabilidad y es representado por una escala que varía entre 0 a 20 para tensoactivos no iónicos. De acuerdo con esto, si un sistema presenta carácter lipofílico presentará un HLB bajo, si presenta un carácter hidrofílico tendrá un HLB alto.

El método para determinar el HLB requiere de un largo y arduo trabajo experimental. Griffin desarrolló una serie de ecuaciones que permiten el cálculo de este parámetro para algunos agentes no iónicos, en particular los derivados del polioxietileno de alcoholes grasos y ésteres polihídricos de alcoholes de ácidos grasos, incluyendo aquellos de poliglicoles [17].

Para muchos ésteres polihídricos de alcoholes de ácidos grasos se puede calcular valores aproximados con la ayuda de la relación siguiente, que es también la ecuación original:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2.1)$$

En ella, S es el índice de saponificación del éster (cantidad requerida de hidróxido de potasio en miligramos para saponificar 100 mg de grasa o mezcla de ácidos grasos) y A es el número de ácido (cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar el ácido libre contenido en un gramo de grasa o de ácidos grasos).

Definiendo S y A :

$$S = \frac{56.11 * 100}{PM(A)} \quad (2.2)$$

donde:

56.11 = peso molecular del hidróxido de potasio

$PM(A)$ = peso molecular del ácido graso

$$A = \frac{56.11 * 100}{PM(E)} \quad (2.3)$$

donde:

$PM(E)$ = peso molecular del éster saponificado

Sustituyendo las ecuaciones (2.2) y (2.3) tenemos:

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(E)}{PM(E)} - \frac{PM(A)}{PM(E)} \right] \quad (2.4)$$

quedando así el HLB expresado en términos de los pesos moleculares del ácido graso y del éster del ácido. De la ecuación (2.4) se obtiene:

$$HLB = 20 \left[\frac{PM(E) - PM(A)}{PM(E)} \right] \quad (2.5)$$

y finalmente:

$$\text{HLB} = 20 \left[\frac{\text{PM de la parte hidrofílica}}{\text{PM de la molécula}} \right] \quad (2.6)$$

Lo anterior demuestra que el HLB es una relación de pesos moleculares, lo cual nos permite extender este concepto para tensoactivos no iónicos etoxilados o polietoxilados mediante la relación entre el peso molecular del óxido de etileno (OE) y el peso molecular total:

$$\text{HLB} = 20 \left[\frac{\text{PM(OE)}}{\text{PM(Total)}} \right] \quad (2.7)$$

En los casos en los que no es posible determinar S con precisión, si la parte hidrófila de la molécula de tensoactivo está constituida por óxido de etileno y un polialcohol, existe otra relación basada en el por ciento en peso de óxido de etileno (E) y del polialcohol (P) contenido en la estructura del tensoactivo.

$$\text{HLB} = (E + P)/5 \quad (2.8)$$

En los casos en que la parte hidrófila está constituida por moléculas de óxido de etileno (OE), el numerador de la ecuación será N veces el peso molecular del OE (N representa el número de moles de OE). El por ciento de OE en la molécula es:

$$E = \frac{N(\text{Peso molecular de OE})}{\text{Peso molecular total}} * 100 \quad (2.9)$$

Al reducirla a escala vigesimal para adecuarse a la escala de HLB se obtiene:

$$\text{HLB} = E \left(\frac{20}{100} \right) = E/5 \quad (2.10)$$

Estas ecuaciones (2.8,2.9,2.10) son exclusivas para tensoactivos con óxido de etileno [14].

La siguiente tabla muestra el intervalo de HLB para ciertas aplicaciones:

Intervalo HLB según Griffin	Aplicación
4-6	Emulsificantes (W/O)
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes (O/W)
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizantes

Tabla 2.6. HLB y sus aplicaciones en diferentes intervalos.

En 1957 Davies estudió el HLB por contribución de grupos, como derivado de una suma de factores estructurales cada uno de los cuales realiza una contribución (negativa o positiva) al HLB[17].

$$HLB = 7 + \sum (\text{número de grupos hidrofílicos}) - \sum (\text{número de grupos lipofílicos}) \quad (2.11)$$

Para una estructura dada el HLB se calcula sustituyendo los números del grupo en relación, como se aprecia en la ecuación 2.11. El HLB se ha definido como un valor semiempírico, pero se le ha intentado dar un sentido teórico, relacionado con otras propiedades superficiales del emulsificante, la estructura de la molécula tensoactiva, etcétera [17].

Grupos	Contribución por grupo
Hidrofílico	
-SO ₄ Na ⁺	38.7
-COOH ⁺	21.2
-COO ⁻ Na ⁺	19.1
N (amina ternaria)	9.4
Éster (en un anillo de sorbitán)	6.8
Éster (libre)	2.4
-COOH	2.1
-O-	1.3
-CH (en un anillo de sorbitán)	0.5
Lipofílicos	
-CH-	
-CH ₂ -	0.475
CH ₃ -	
Derivados	
-(CH ₂ -CH ₂ -O-)	0.33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-)	-0.15

Tabla 2.7. Números de grupo de contribuciones para HLB en moléculas iónicas de tensoactivos.

Ejemplos de tensoactivos no iónicos etoxilados y su HLB				
Grupo funcional principal	Nombre comercial	Sigla	Nombre Químico	HLB
Alcohol graso etoxilado	ALKONT ID 30	C ₁₀ E ₃	Alcohol isodecílico 3 OE	9.1
	ALKONAT L20	C ₁₂ E ₂	Alcohol láurico 2 OE	6.4
Amina grasa etoxilada	ULTRAMINA TA 50	C ₁₈ NE ₅	Amina grasa 5 OE	9.2
Aceite de ricino etoxilado	SURFOM R40	C _{3(18⇒)} E ₄₀	Aceite de ricino 40 OE	13.2
Nonil fenol etoxilado	ULTRANEX NP 40	C ₉ FE ₄	Nonil fenol etoxilado 4 OE	13.3
	ULTRANEX NP100	C ₉ FE ₁₀	Nonil fenol etoxilado 10 OE	8.9
	ULTRANEX NP300	C ₉ FE ₃₀	Nonil fenol etoxilado 30 OE	17.1
Éster de sorbitan o polisorbato	ALKEST SP 60	MES	Monoestearato de sorbitan	4.7
	ALKEST TW 20	MLSE ₂₀	Monolaurato de sorbitan 20 OE	16.7
	SURFOM 1352	HOSE ₄₀	Hexaoleato de sorbitan 40 OE	10.2
Ácido graso etoxilado	ULTRASOL E80	C ₁₈ E ₈	Ácido esteárico 8 OE	11.1
	SURFOAM O 60	C ₁₈ =E ₆	Ácido Oleico 6 OE	9.7

Tabla 2.8. Tensoactivos no iónicos etoxilados, nombre comercial, nombre químico y HLB [18].

HLBR y HLBM

El *balance hidrofílico-lipofílico requerido* (HLBR) es un valor empírico confiable, que se obtiene experimentalmente por prueba y error con diferentes proporciones y familias químicas de tensoactivos, empleando distintos métodos. Es una herramienta muy valiosa en el proceso de selección de emulsificantes al ser un valor puntual o promedio de un tensoactivo o mezcla de ellos, necesario para producir la emulsión O/W o W/O de un aceite en particular.

Por lo general, una mezcla de tensoactivos es mucho más eficiente que un tensoactivo solo debido a la propiedad aditiva del HLB, implícito en el sistema de Griffin, por lo tanto en el caso de usar más de un tensoactivo en el proceso de emulsificación el *balance hidrofílico-lipofílico de la mezcla* (HLBM) puede ser calculado a través del HLBR mediante un promedio algebraico [19]:

$$\sum \text{HLB}_i X_i = \text{HLBM} \quad (2.12)$$

donde HLB_i corresponde a cada uno de los valores del HLB de los tensoactivos utilizados en la mezcla y X_i son sus correspondientes fracciones en peso. Si se conoce el HLBR, la porción de cada tensoactivo se formula sabiendo que la suma de las fracciones es igual a uno ($\sum X_i = 1$) y que el valor de HLBR se encuentra entre los valores de HLB de los tensoactivos usados ($\text{HLB}_1 > \text{HLBR} > \text{HLB}_2$). Por ello:

$$\text{HLBM} = \text{HLBR} \quad (2.13)$$

Dado el HLBR de un aceite en particular que se desee emulsificar mediante la mezcla de dos tensoactivos, con HLB_1 y HLB_2 respectivamente, la porción de cada uno es calculada de acuerdo con la relación de la mezcla:

$$\text{HLBM} = \text{HLB}_1 * X_1 + \text{HLB}_2 * X_2 \quad (2.14)$$

donde:

$$X_1 = 1 - X_2 \quad (2.15)$$

$$X_2 = 1 - X_1 \quad (2.16)$$

Material a emulsificar	HLBR
Aceite mineral	10
Aceite de cacahuete	6-7
Aceite de jojoba	6-7
Aceite de maíz	8
Aceite de semilla de algodón	6
Aceite de semilla de girasol	7
Aceite de soya	6
Aceite de ricino	14
Alcohol tridecílico	14
Tolueno	15

Tabla 2.9. HLBR para diferente tipo de aceites [20].

El valor del HLBR puede variar ligeramente de acuerdo con la fuente del material en cuestión, la concentración deseada y el método de preparación. Por último, el HLBR permite ahorrar tiempo tanto en la elección como en la obtención del emulsificante adecuado para nuestros requerimientos.

HLBT

La *temperatura del balance hidrofílico-lipofílico* o HLBT es una propiedad característica de una emulsión, en la cual las propiedades hidrófilo-lipófilas de los tensoactivos no iónicos están balanceadas. El efecto de los aditivos en el solvente o el efecto de la mezcla de tensoactivos o de la mezcla de aceites se refleja en la temperatura de inversión de fases (TIF) que se ajusta automáticamente para su determinación, por lo

tanto, ilustra el cambio del HLB del emulsificante en la interfase. En el caso de los tensoactivos iónicos, el HLB casi no varía con la temperatura, pero es posible lograr cambios significativos mezclando un tensoactivo iónico con un co-tensoactivo no iónico cuidadosamente seleccionado.

Solubilidad

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

El HLB de un emulsificante está relacionado con la solubilidad. Si el valor de HLB es bajo, entonces la sustancia es oleosoluble y por consiguiente más hidrofóbica. Por el contrario, si el valor de HLB es alto, le confiere al tensoactivo el carácter hidrofílico (acuosoluble). Sin embargo, dos tensoactivos pueden tener el mismo HLB y mostrar diferentes características de solubilidad.

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

Tabla 2.10. HLB y solubilidad [21].

Una aproximación conveniente del valor HLB se puede obtener mediante la solubilidad del tensoactivo en agua. Por medio de los datos de Griffin (Tabla 2.6) se conocen excepciones a estas relaciones, pero sirven como un método rápido para determinar un balance cercano del HLB [21].

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

Tabla 2.11. Comportamiento de tensoactivos con diferentes intervalos de HLB [22].

La temperatura también se relaciona con la solubilidad del emulsionante; por lo general, al elevarse la temperatura la solubilidad de una sustancia aumenta, aunque hay sistemas en los que disminuye.

En sistemas emulsificados, la solubilidad de la fase dispersa puede ser tan baja que la difusión de las gotas de menor a las de mayor tamaño es excesivamente lenta. Es posible reducir considerablemente el efecto de maduración de Ostwald con el empleo de emulsificantes y estabilizadores que formen una barrera para el paso de las moléculas de la fase dispersa dentro de la fase continua.

Temperatura de inversión de fases (TIF)

La TIF o PIT, por sus siglas en inglés, es la temperatura a la cual se invierte una emulsión; este método es válido para emulsiones O/W. El principio básico del proceso TIF es que el HLB de los tensoactivos no iónicos se modifica con la temperatura. Cuanto mayor sea ésta menor será el HLB del tensoactivo no iónico, este decremento del HLB se debe a la deshidratación de la parte etoxilada al incrementarse la temperatura. En otras palabras, los tensoactivos etoxilados presentan un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) porque forman puentes de hidrógeno entre el óxido de etileno y el agua. Sin embargo, estos enlaces se debilitan al aumentar la temperatura, por lo que presentan un PCSI determinado a cierta concentración de tensoactivo y a una temperatura específica [19].

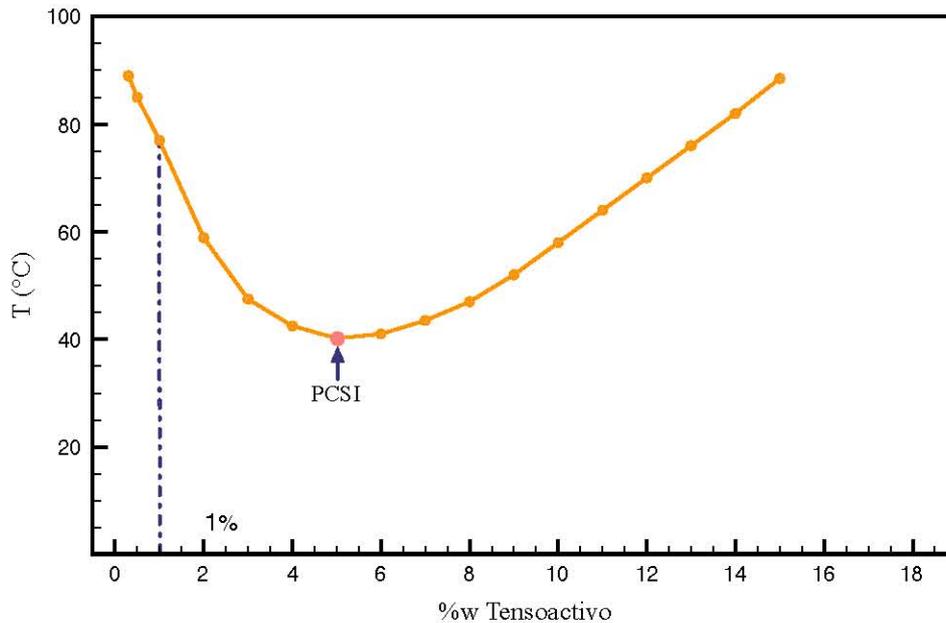


Figura 2.9. Punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) [7].

La capacidad de los emulsificantes para favorecer y estabilizar emulsiones O/W y W/O puede cambiar en un intervalo pequeño de temperatura. Las emulsiones O/W son estables por debajo de la TIF debido a que ésta es inversamente proporcional a la velocidad de coalescencia de las gotas de la fase oleosa, contrariamente las emulsiones W/O son estables por arriba de la TIF. Sin embargo, en las vecindades de la TIF la emulsión es inestable, ya que en este punto coexisten tres fases (agua-aceite-tensioactivo).

El método por temperatura de inversión de fases es altamente utilizado para la fabricación de emulsiones cuya fase oleosa necesita ser calentada a cierta temperatura para mantenerla fluida, como en el caso de ceras o compuestos semisólidos a temperatura ambiente. Esto permite la emulsificación en un intervalo de temperaturas grande, pues al ser enfriadas las emulsiones continúan estables aun por debajo de la temperatura de solidificación de la fase oleosa.

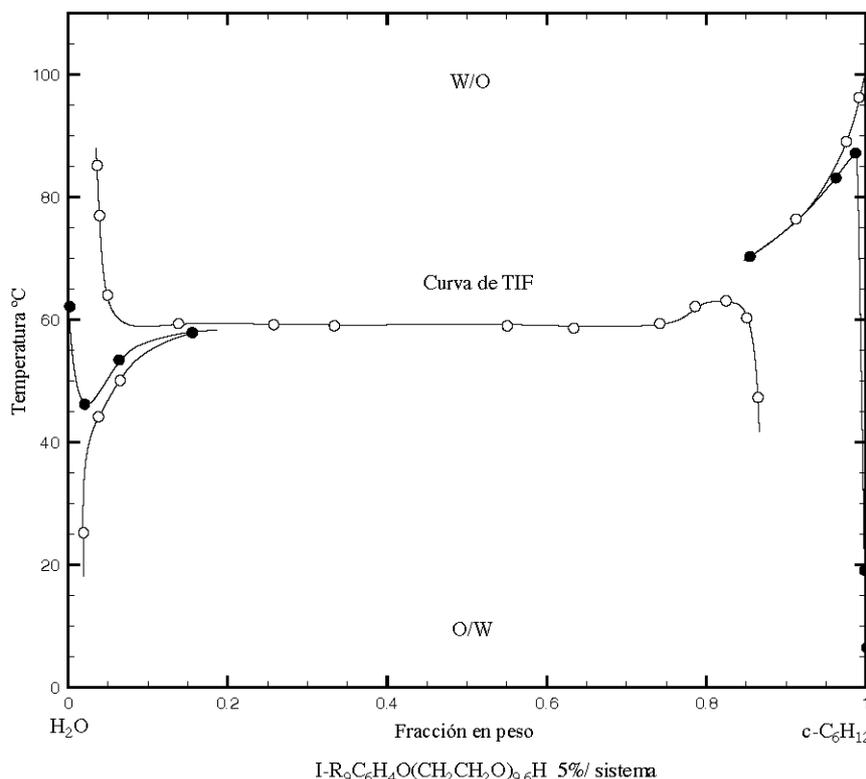


Figura 2.10. Inversión de fases. Efecto del volumen de fase en la temperatura de inversión de fases (TIF) en un sistema ciclohexano /agua emulsificado con el 5% en peso de nonil fenol éter polioxi etileno con 9.6 moles. [24]

El volumen de fases de una emulsión es un factor que no afecta en demasía la estabilidad del tipo de emulsión donde se utilizan tensoactivos no iónicos, como es el caso de la temperatura, que afecta notoriamente la estabilidad. Es conocido que el número de HLB de una mezcla de tensoactivos no obedece estrictamente el promedio de su relación en peso, por lo que una mezcla de dos o más tensoactivos se recomienda para aumentar la estabilidad de una emulsión, pero dicha estabilidad decrece cuando se utiliza una mezcla de tensoactivos con caracteres extremadamente hidrofílicos y lipofílicos a la vez.

Aunque un número de HLB es asignado a cada uno de los tensoactivos, el valor de HLB real en la interfase aceite/agua cambia con la adición y tipo de sales, aceites, ácidos o álcalis. El efecto de la adición en agua de diferentes aditivos en el balance hidrofílico-lipofílico de tensoactivos no iónicos puede ser estimado gracias a mediciones del efecto de estos aditivos en la TIF de la emulsión, plasmadas en el diagrama de fases a diferentes concentraciones del tensoactivo en agua. En el caso de la adición de cloruro de sodio el TIF de la emulsión disminuye debido a que el electrolito disminuye la solubilidad del tensoactivo no iónico.

CAPÍTULO 3. EMULSIONES (SISEMAS DISPERSOS)

Sistemas dispersos

Un sistema disperso es aquel que surge cuando se rompe un superficie en partículas de una o más sustancias (fase dispersa) , las cuales se encuentran distribuidas en el interior de otra (fase continua o medio disperso) en forma de pequeñas partículas las cuales se encuentran en un estado coloidal. El estado coloidal tiene lugar cuando un material puede ser finitamente dividido y dispersado sin perder su entidad como partícula. Se llama dispersión a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra dispersa dentro de otra. La clasificación de un sistema disperso se basa en el tamaño de las partículas o glóbulos de la fase dispersa así como en el estado físico de agregación de ambas fases [4].

Fase Continua	Fase Dispersa	Sistema que forma
Gas	Gas	Ninguno
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma Sólida
Sólido	Líquido	Emulsión Sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Tabla 3.1. Sistemas dispersos [10].

El interés permanente en el estudio de los sistemas emulsificados se basa en la comprensión de los parámetros que controlan su estabilidad y su rompimiento. Los potenciales termodinámicos señalan que toda emulsión es un sistema inestable en el sentido estrictamente termodinámico, aún cuando estos sistemas exhiban un estado de metaestabilidad o una estabilidad aparente designada de acuerdo con la aplicación de cada sistema. Más adelante se describe el concepto de estabilidad así como los factores que promueven el equilibrio o la estabilidad funcional del tipo de emulsión al igual que los procesos que promueven la inestabilidad o rompimiento del sistema para poder ser prevenidos o dependiendo del caso, restaurarlos.

Emulsión

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) describe a una emulsión como una dispersión de gotas de un líquido en otro en el que es incompletamente miscible. Emulsiones formadas por gotas de un líquido orgánico (aceite) en solución acuosa son denominadas O/W y las emulsiones formadas por gotas de agua en un líquido orgánico son llamadas W/O [19]. En las emulsiones las gotas exceden los límites de tamaño de sistemas coloidales.

Cuando dos líquidos inmiscibles son combinados y agitados, uno de los líquidos (L_1) toma la forma de gotas dispersas en el otro líquido (L_2) para formar la fase volumétrica del líquido inicial (L_1). Esto es llamado “emulsión”. Por definición una emulsión es una dispersión heterogénea cuyos componentes son al menos dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles [26]. Estos elementos son llamados fases: Fase acuosa y fase oleosa, dependiendo de la composición de estas en el sistema la emulsión estará constituida por una fase llamada dispersa, discreta o interna, que es dispersada en otra fase conocida como continúa o externa en forma de glóbulos o gotas, cuyo diámetro suele ser mayor de $0.1 \mu\text{m}$. Una vez que la agitación ha cedido, las gotas dispersadas comienzan a subir o a caer, dependiendo si la densidad de la fase interna es mayor o menor que la de la fase continua, debido a que estos sistemas son termodinámicamente inestables poseen una estabilidad mínima resultado del exceso de energía libre asociada a la superficie de los glóbulos. Las emulsiones pueden alcanzar un estado de metaestabilidad por medio de terceros componentes, por ejemplo, con la adición de un tensoactivo (utilizado como agente emulsificante) es posible mantener estables estas dos fases [27].

Formación de una emulsión.

Concepto termodinámico

En el proceso de emulsificación se crea una interfase cuando dos líquidos inmiscibles son mezclados provocando un incremento drástico en la interfase.

La emulsificación requiere un trabajo W dado por:

$$W = \sigma_{AB} \Delta a \quad (3.1)$$

donde σ_{AB} es la tensión superficial entre los líquidos A y B.

$$\sigma_{AB} = \sigma_B - \sigma_A \quad (3.2)$$

y Δa es el incremento del área de la interfase. Este trabajo es almacenado en el sistema cuya energía es incrementada. Por consiguiente, este sistema disperso (B) no es termodinámicamente estable y regresará a la fase inicial de dos fases (A) debido a la tensión superficial (Fuerza de cohesión)

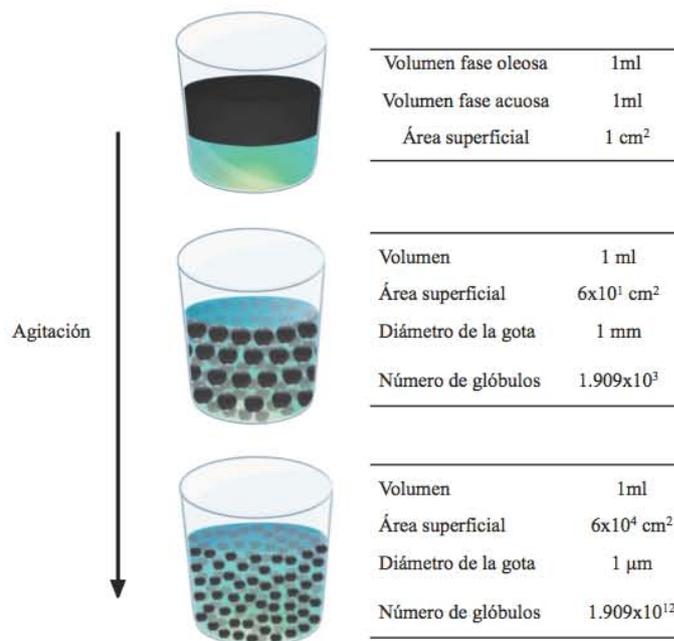


Figura 3.1. Aumento de la interfase involucrado en el proceso de emulsificación. Ejemplo: 1 ml de cada fase, en probetas con separación de 1 ml cada una, la emulsificación produce 1.909x10¹² gotas de 1 μm.

Por lo tanto, la interfase se incrementa hasta 6x10⁴ cm²[27].

El proceso de emulsificación es favorecido a medida que decrece la tensión interfacial del sistema[27].. Prácticamente:

$\sigma_{AB} > 10$ dyn/cm : Emulsificación difícil

$\sigma_{AB} = 5-10$ dyn/cm : Fácil emulsificación

$\sigma_{AB} \cong 1$ dyn/cm : Emulsificación espontánea

Considerando los cambios en energía libre asociados con la formación y el rompimiento de una emulsión, partiendo de un sistema donde dos líquidos puros son hipotéticamente inmiscibles, L_1 y L_2 , tal que los efectos de contracción de Ostwald son nulos, asumimos que los campos de fuerzas externas también están ausentes y solo los procesos de floculación y coalescencia son considerados. Este es el estado de menor energía, y por lo tanto, el estado de equilibrio de un líquido suspendido en forma de gotas esféricas dentro de otro.

La energía libre total, G^I , del sistema en el estado I puede ser expresada en la siguiente forma:

$$G^I = G_1^I + G_2^I + G_{12}^I + G_{1R}^I \quad (3.3)$$

Donde G_1^I y G_2^I son las energías libres de bulto de las especies 1 y 2, respectivamente. G_{12}^I (estrictamente $G_{12}^{S,I}$) es el exceso de energía libre interfacial asociado con las interfases líquido-líquido, expresada por la ecuación:

$$G_{12}^I = \sigma_{12}a^I \quad (3.4)$$

donde σ_{12} es la tensión interfacial y a^I es el área interfacial la cual es mínima si la gota tiene forma esférica. El termino restante en la ecuación (3.3) es el exceso de energía libre asociado a la interfase del líquido I y las paredes del recipiente del contenedor. G_{1R}^I puede ser expresado en forma similar a la ecuación (3.4). En general, el área interfacial sólido/líquido será relativamente pequeña comparada con el área interfacial líquido/líquido, por lo tanto despreciable y será omitida en las subsecuentes ecuaciones.

Suponiendo que la energía libre es aplicada en forma de agitación al sistema bajo condiciones isotérmicas, tal que se forme una emulsión, la energía libre del estado II es expresada por:

$$G^{II} = G_1^{II} + G_2^{II} + G_{12}^{II} - TS_2^{II,config} \quad (3.5)$$

donde $S_2^{II,config}$ es la entropía configuracional de las gotas formadas del líquido 2. Una primera aproximación se deriva usando el modelo mas simple para un polímero, eligiendo como el elemento del tamaño el equivalente en diámetro de las gotas.

$$S_2^{II,config} = -nk[\ln \phi_2 + (1 - \phi_2/\phi_2) \ln (1 - \phi_2)] \quad (3.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann, n es el número de gotas formadas, y ϕ_2 es la fracción de volumen del líquido 2. Puesto que $G_1^I = G_1^{II}$ y $G_2^I = G_2^{II}$ la energía libre de formación ΔG_{form} de una emulsión se expresa por:

$$\Delta G_{form} = G^{II} - G^I = G_{12}^{II} - G_1^I - T\Delta S_{conf} \quad (3.7)$$

Nótese que $\Delta S_{conf} \approx S^{II,config}$ puesto que si $S^{II,config} = 0$. Si la diferencia entre el área interfacial de los estados I y II es Δa , la combinación de las ecuaciones (3.3) y (3.5) nos da:

$$\Delta G_{form} = \sigma_{1,2}\Delta a - T\Delta S_{conf} \quad (3.8)$$

Donde Δa es el incremento en el área superficial, $\sigma_{1,2}$ es la tensión interfacial entre los dos líquidos y $T\Delta S_{conf}$ es la entropía configuracional de los glóbulos formados (es la entropía de formación de los glóbulos en el seno de la solución) y ΔG_{form} como lo indica el subíndice es la energía libre de formación de la emulsión. Podemos observar que ΔG_{form} Puede tener un valor positivo o negativo. En la mayoría de los casos ΔG_{form} es positiva; esto implica que ΔG_{romp} es negativa. Esto significa que requiere que se aplique energía libre externa para formar sistemas emulsificados y una vez que han sido formados son sistemas termodinámicamente inestables o metaestables que rápidamente experimentan cualquier posible transformación que reduzca la energía libre. Para que la emulsión sea un sistema disperso espontáneo debe de cumplirse que $\Delta G_{form} \leq 0$; para esto $\sigma_{1,2}\Delta a$ tendría que ser menor que $T\Delta S$. Generalmente $\sigma_{1,2}\Delta a > T\Delta S$ y por lo tanto la emulsificación es un proceso no espontáneo y por lo tanto ΔG_{form} es grande y positivo (el incremento del área es mucho mayor que el ordenamiento del sistema), la energía requerida para la emulsificación es de orden de magnitud más grande que la energía de superficie $\sigma_{1,2}\Delta a$ por la creación de una nueva

superficie. El abatimiento en la tensión interfacial ayuda a la disminución de $\sigma_{1,2}\Delta a$, por lo que con la presencia de agentes emulsificantes, se disminuye la energía requerida para la emulsificación.

Este requerimiento de energía, resulta de el efecto adicional de la creación de interfaces curvas con diferentes radios. La energía adicional puede ser expresada en la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{12}}{R} \quad (3.9)$$

Tipo de emulsiones

Las emulsiones son clasificadas dependiendo del líquido que forme la fase continua y cual la fase dispersa; por sus significado en ingles nombraremos a la fase oleosa (oil) como O y a la fase acuosa (water) como W.

Existen tres tipos comunes de emulsiones: Aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) y agua-aceite en agua (W/O/W). Las emulsiones aceite en agua (O/W) son aquellas en las que la fase dispersa (discreta o interna) esta constituida de uno o más aceites, líquido o solvente orgánico, grasas, ceras o cualquier compuesto no soluble en agua afín a la fase oleosa (O) y la fase continúa, o externa, posee uno o más líquidos completamente solubles en agua como etanol o glicerina, o solamente agua (W) ; esto quiere decir que la fase oleosa se encuentra en menor composición que la fase acuosa. En las emulsiones agua en aceite (W/O) la fase interna es el agua (W) y la fase continua es la fase oleosa (O), manteniendo en menor composición a la fase acuosa dentro del sistema. En las emulsiones múltiples una gota de aceite (O) puede estar suspendida en una fase acuosa (W) la cual a su vez contiene una gota de agua (W), esto se podría considerar como una emulsión W/O/W.

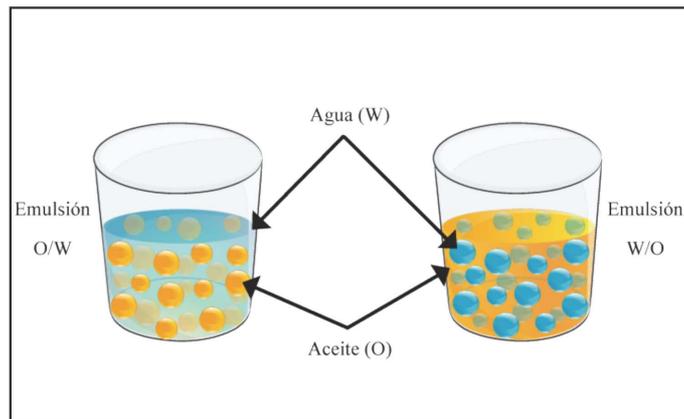


Figura 3.2. Tipos de emulsiones O/W y W/O

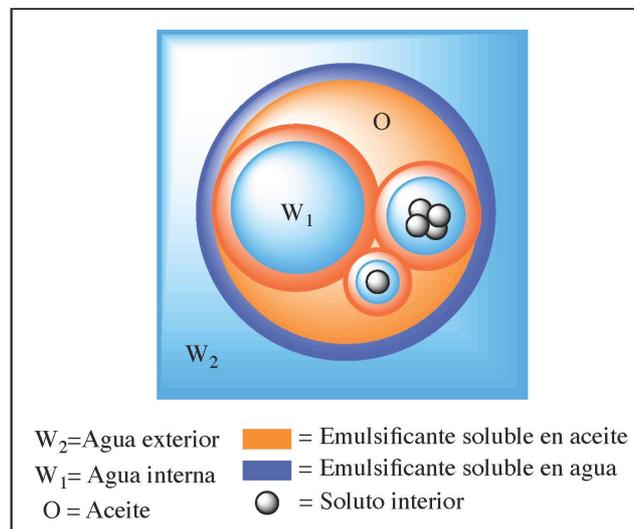


Figura 3.3. Emulsión W/O/W

Para lograr la estabilidad de cualquiera que sea el tipo emulsión es necesario agregar terceros componentes como tensoactivos (emulsificantes) , polisacárido, partículas o materiales solidos finamente divididos. El tipo de emulsión que se desee obtener dependerá en gran medida de la proporción y orden en que se añadan los ingredientes, al igual que del tipo y cantidad de emulsificante empleado; si el tensoactivo utilizado es soluble en agua, existirá una tendencia para formar emulsiones del tipo O/W y ocurrirá lo contrario si es hidrofóbico (soluble en aceite).

Para identificar fácilmente si una emulsión es aceite en agua o agua en aceite existen las siguientes pruebas:

Conductividad eléctrica: Si la emulsión conduce electricidad es O/W, de lo contrario será una emulsión W/O.

Solubilidad en agua: Al agregar un poco de agua a la emulsión si ésta se mezcla la dispersión es de tipo O/W, si esto no sucede entonces se tiene una emulsión W/O.

Solubilidad del colorante: Se agrega un tinte soluble en aceite a la emulsión, si esta se colorea quiere decir que la fase continua es el aceite y por lo tanto se tiene una dispersión del tipo W/O.

Aceite en agua (O/W)	Agua en aceite (W/O)
Textura cremosa	Tacto graso
Soluble en agua	Soluble en aceite
Conductividad eléctrica mayor	Conductividad eléctrica mínima.

Tabla 3.2. Características de las emulsiones O/W y W/O.

Reología de las emulsiones

Viscosidad

De las propiedades físicas más importantes que intervienen en la estabilidad de un sistema emulsificado, es la resistencia al flujo o viscosidad. La viscosidad es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante que se le aplica. La viscosidad puede ser considerada como medida de la resistencia de un material a fluir. En un material conforme aumenta la oposición al flujo, aumenta su viscosidad.

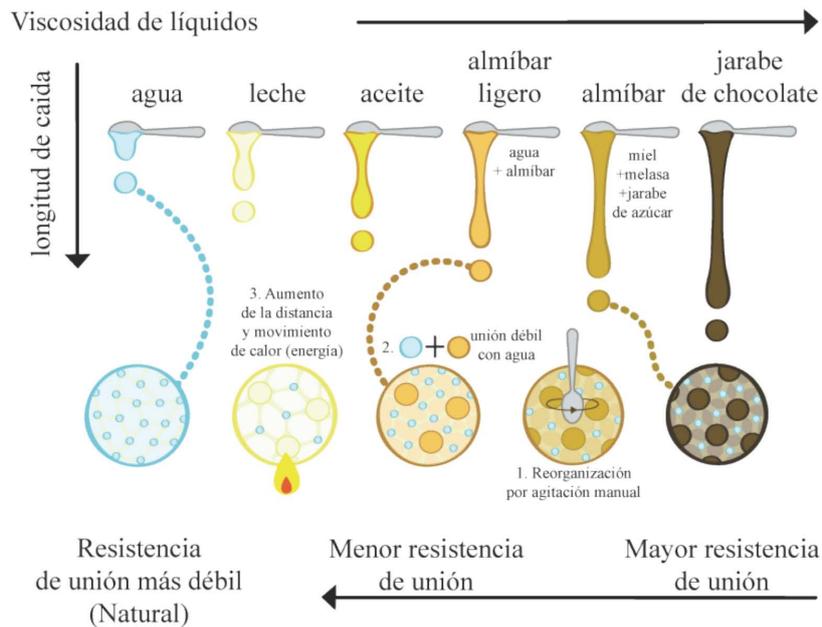


Figura 3.4. Viscosidad de diferentes líquidos

Al examinar la relación entre la fuerza F necesaria para mover un plano de área A , cierta distancia d , (Figura 3.5) respecto a otro plano se ha encontrado que la fuerza es proporcional al área del plano e inversamente proporcional a la distancia ($F \propto A/d$); para hacer una relación directa, se introduce un factor de proporcionalidad que se llama coeficiente de viscosidad ($F = \eta(A/d)$).

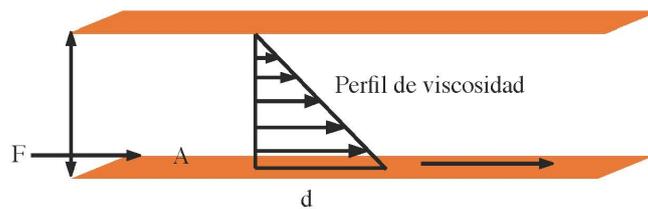


Figura 3.5. Fuerza necesaria para mover un plano A.

En el sistema CGS la unidad utilizada para reportar la viscosidad es el poise ($\text{dina} \cdot \text{seg} / \text{cm}^2$), otra unidad ampliamente usada es el Pascal ($\text{N} \cdot \text{seg} / \text{cm}^2$).

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

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dr} \right) = \eta D \quad (3.10)$$

Donde τ es proporcional a dv/dr y por lo tanto η es independiente del gradiente de velocidad. Si el esfuerzo es σ , se puede observar que D es la razón de cambio del esfuerzo por tanto la ecuación se puede escribir como:

$$\tau = \eta \frac{d\sigma}{dr} \quad (3.11)$$

Esta ecuación aplica a comportamientos Newtonianos en flujos laminares, debido a que en la mayoría de los líquidos, τ es proporcional a $\frac{d\sigma}{dr}$ (σD). En otras palabras, la constante η es independiente del gradiente de velocidad (líquido Newtoniano). Algunas dispersiones coloidales, incluyendo las emulsiones, no obedecen la ecuación Newtoniana, ya que el coeficiente de viscosidad no es constante, si no función del gradiente de velocidad [4].

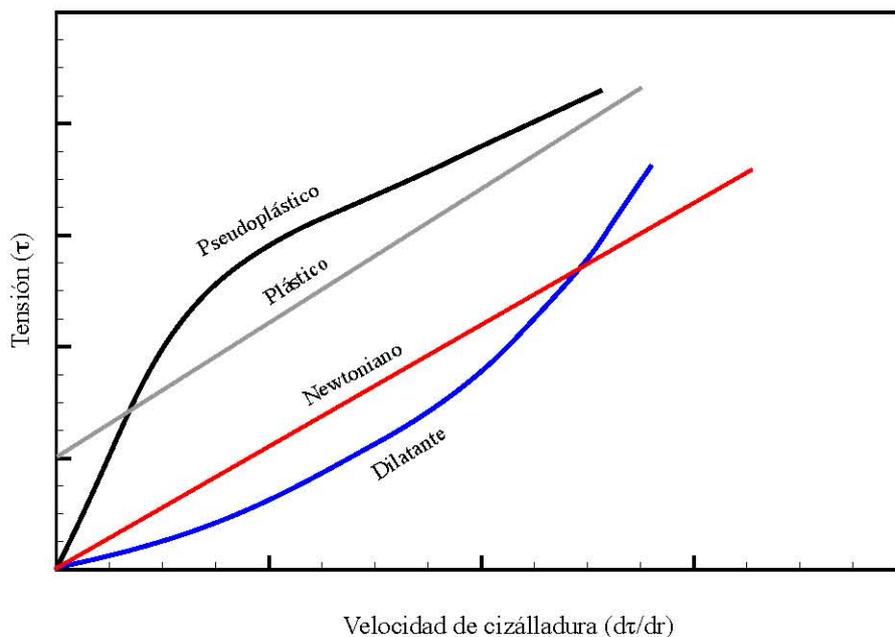


Figura 3.6. Muestra los cuatro tipos de conducta de fluidez: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos y dilatantes.

Los fluidos pueden exhibir comportamientos: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos y dilatantes. En el flujo Newtoniano la resistencia que presenta a fluir un material es proporcional a la distancia (dr) con la que las capas de un líquido se separan. En fluidos plásticos (o plásticos de Bingham) la sustancia tiene una estructura inherente que resiste completamente la fuerza de corte hasta una magnitud τ_y llamada fuerza límite o valor límite. En el comportamiento pseudoplástico la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad y en fluidos dilatantes la viscosidad aumenta al aumentar el gradiente de velocidad de corte.

Además de los tipos de fluidos previamente definidos, existen sistemas llamado tixotrópicos y reopéticos, en los cuales las propiedades de fluidez no dependen solo de la velocidad de corte si no también del tiempo en el que se esta aplicando la fuerza de corte, en la fluidez tixotrópica la velocidad disminuye con el tiempo y viceversa para la reopética. El que una emulsión sea espesa o diluida, según Sherman, depende de los siguientes aspectos, en la medida que la propia fabricación lo dicte.

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

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (3.12)$$

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

Sherman ha relacionado los siguientes factores que pueden afectar la viscosidad de una emulsión: Viscosidad de la fase externa (η_0), concentración volumétrica de la fase dispersa (ϕ), viscosidad de la fase interna (η_i), naturaleza del agente emulsificante y distribución del tamaño de partícula. La Ecuación de Einstein es de origen teórico y se basa en consideraciones hidrodinámicas de esferas rígidas, con validez para $\phi < 0.02$ y por lo tanto es una ley muy limitada; por lo general lo que sucede es que a menor viscosidad de la fase interna, menor es el diámetro de la partícula; por lo que ocasiona un aumento aparente en la viscosidad de la emulsión. Sin embargo, cuando la ley se expresa a dilución infinita es bastante exacta (en emulsiones diluidas no interactivas)

$$\left[\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1}{\phi} \right] = \left(\frac{\eta_{sp}}{\phi} \right)_{\phi \rightarrow 0} = 2.5 \quad (3.13)$$

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

Con la finalidad de extender esta ecuación a concentraciones mayores se le introduce una serie de potencias en la concentración de volumen.

$$\eta = \eta_0 (1 + k_1 \phi + k_2 \phi^2 + k_3 \phi^3 + \dots) \quad (3.14)$$

Donde k_1, k_2, k_3, \dots , son ajustables a variables experimentales. En la práctica las potencias cuadráticas y superiores son despreciables. Por lo regular la fracción volumen ϕ de la fase dispersa en una emulsión se puede incrementar hasta un cierto valor crítico, arriba del cual la emulsión tiende a romperse o invertirse.

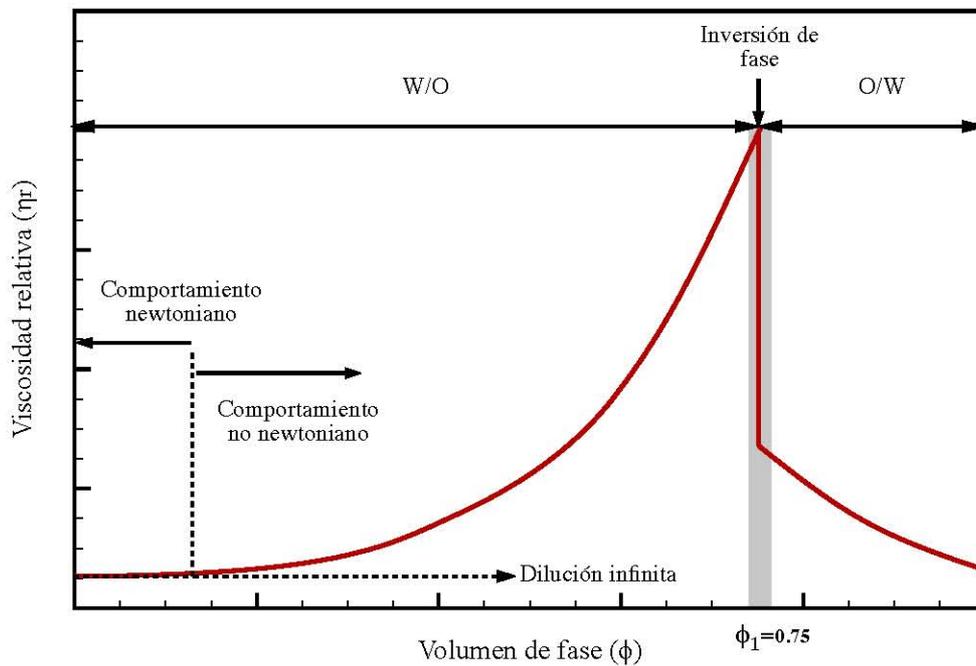


Figura 3.7. Representación de la relación viscosidad. Volumen de fase (ϕ)

Si se incrementa la proporción de la fase interna las partículas en una emulsión comienzan a aglomerarse y la viscosidad aparente incrementa drásticamente hasta que se observa una reducción brusca en la viscosidad, que coincide con el punto de

inversión. En el fenómeno de inversión, la fase continua y dispersa se intercambian y la emulsión W/O se convierte en O/W. La fase externa pasa a ser la interna y viceversa. Este efecto se debe, a que una vez que tiene lugar la inversión, la concentración de volumen cae bruscamente. Cabe mencionar que la viscosidad máxima se consigue antes del punto de inversión que se observa cuando la viscosidad tiende a aumentar con la fracción de volumen de la fase dispersa ϕ hasta alcanzar un valor límite o valor máximo de empaquetamiento; después de esto la emulsión se invierte. Por ejemplo, en la figura 3.7. tiene lugar en $\phi = 0.7405$ para una emulsión O/W, para la emulsión invertida es 0.25.

Las emulsiones pueden mostrar una variedad de comportamientos viscosos. Algunas veces estas propiedades son debido al emulsificante o a otros agentes presentes en la emulsión. La importancia del incremento de la viscosidad es que aumenta la estabilidad de la emulsión dificultando la difusión de las gotas de la fase dispersa y por lo tanto retardando el proceso de coalescencia. La viscosidad de una película interfacial tiene una fuerte dependencia de la composición de la interfase.

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

Tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula

La formación y estabilidad de una emulsión dependen del tamaño y la distribución de las partículas que la conforman, es así como una emulsión cuya distribución homogénea y menor tamaño de partícula será la más estable. La distribución del tamaño de las gotas con un máximo de gotas de pequeño diámetro, en apariencia representa una situación de máxima estabilidad; por lo tanto cuando se tienen cambios en la curva de distribución

del tamaño de partícula con el tiempo, implica una distribución de partículas heterogénea y en consecuencia, la inestabilidad de la emulsión.

Tamaño de partícula	Apariencia
Macro glóbulos Mayor a 1μ	Se distinguen dos fases Emulsión blanca o lechosa
$1-0.1\mu$	Emulsión blanco - azulada
$0.1-0.05\mu$	Gris semitransparente
Menor a 0.05μ	Transparente

Tabla 3.3. Apariencia de una emulsión debido al tamaño de partícula [27].

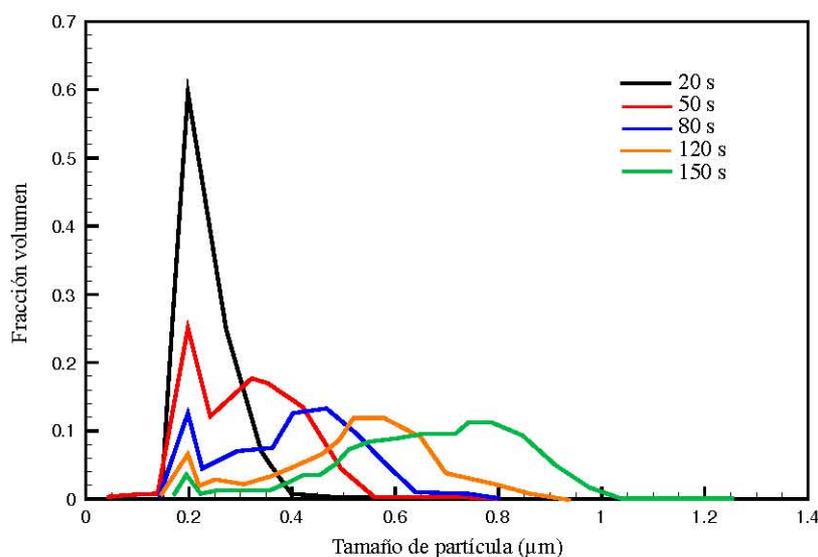


Figura 3.8. Distribución de tamaños de partícula de BaSO₄ a una $C=8\text{ molm}^{-3}$ a diferentes tiempos. [29]

La energía suministrada para llevar a cabo la emulsificación es una de las variables más importantes ya que el tamaño de partícula puede disminuir drásticamente con agitación vigorosa; si la muestra se produce por agitación constante la distribución del tamaño de gota será más homogéneo o monodispersa. Entre mayor sea el número de RPM que se utilicen para generar la emulsión el diámetro de las partículas será más pequeño. El tamaño de partícula también disminuye cuando la diferencia de viscosidades entre las fases es pequeña.

La transparencia de las emulsiones puede ser el resultado de un tamaño de partícula muy pequeño o que la fase dispersa y continua tengan el mismo índice de refracción. Si los dos líquidos tienen el mismo índice de refracción pero tienen diferente poder óptico de dispersión, entonces no resultará una emulsión transparente, sino “cromática” esto es un caso especial llamado Christiansen. La ecuación de dispersión de Rayleigh (Ecuación 3.21) demuestra este fenómeno.

$$I = I_0 \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6 \quad (3.15)$$

Donde R es la distancia entre las partículas, θ es el ángulo de dispersión, $n^2 = (n_2 - n_1) / n$ el índice de refracción de la partícula y d el diámetro de la partícula. Cuando los índices de refracción del sistema disperso y de la fase continua son iguales, o su diferencia es igual a cero [26].

Emulsificación

En el proceso de emulsificación el orden de adición de los componentes “sí” afecta la finalidad requerida del producto: la estabilidad de la emulsión. No existe una regla general para la secuencia o adición de los ingredientes, incluso si se tiene la fórmula correcta y balanceada si se utiliza un proceso erróneo de emulsificación se obtendrá una emulsión inestable.

El proceso de emulsificación consiste en forma general en: Agitar una mezcla de agua/aceite/tensioactivo con un artefacto mecánico, en otras palabras, es el proceso por el cual la fase oleosa se dispersa en agua con la ayuda de un tensioactivo. Existen un gran número de combinaciones para llevar a cabo la emulsificación de un sistema, la dificultad radica en la obtención del resultado deseado puesto que ésta es condicionada a la formulación, composición, metodología, aparato y condiciones de operación. Para llevar a cabo el proceso de emulsificación, es necesario considerar los siguientes aspectos: Técnica de la emulsificación, proporción de las fases, cantidad de tensioactivo, temperatura de proceso y equipo mezclador o dispersor.

Directa con el emulsificante en agua: el emulsificante o mezcla de emulsificantes se disuelven directamente en la fase acuosa y se agrega el aceite con segunda fase incorporándolo con una alta energía de mezclado. O/W

Directa con el emulsificante en aceite: El emulsificante es disuelto en la fase oleosa. Después, dos métodos son posibles: Adicionar la fase oleosa a la acuosa (promueve emulsiones O/W). Ó adicionar la fase acuosa a la fase oleosa logrando emulsiones W/O hasta la adición requerida de la fase acuosa para convertir la emulsión en una del tipo O/W.

Ácido- base: El principio consiste en adicionar una parte del sistema a emulsificar (con carácter ácido por ejemplo) en la fase oleosa y la otra parte (con carácter básico) en la fase acuosa. Cuando se mezclan las dos fases, una reacción ácido- base ocurre en la interfase que ayuda al proceso de emulsificación. Ejemplos:

Ejemplo 1. Fase oleosa: Ácido graso (ácido esteárico)

Fase acuosa: hidróxido de sodio

Ejemplo 2. Fase oleosa: Amina grasa (estearil amina)

Fase acuosa: Ácido clorhídrico

El principio se basa en la solubilidad que tengan los componentes en la fase oleosa o acuosa del sistema.

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

En le proceso conocido como inversión de fases la fase continua pasa a ser la dispersa y viceversa.

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

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

Inversa HLB: Este método es ideal para mezcla de tensoactivos: El agente emulsificante lipofílico se disuelve en el aceite (fase 1) y el hidrófilo en el agua (fase 2). La fase dos se agrega lentamente a la fase uno.

La inversión de fases genera emulsiones duales y tamaños de partículas más homogéneos. Este fenómeno puede suceder por cambios en la temperatura o en la proporción de las fases; también se pueden lograr por la adición de un nuevo componente al sistema o por el envejecimiento de la emulsión (Figura 3.9). La base para la comprensión de este fenómeno es la teoría de volumen de fase de Ostwald, al ampliar la concentración de la fase dispersa, va a ir aumentando la viscosidad de forma exponencial hasta las vecindades de $\phi \cong 0.7405$ (punto de inversión), donde va a sufrir una gran caída: Esta teoría tiene grandes excepciones debido a que ésta fundada en un caso ideal (las gotas de la fase dispersa tienen que ser esferas perfectas, no deformables y de diámetro uniforme) Pero no obstante el efecto de la concentración puede tener lugar para otros valores de ϕ . Becher señala que la gran variación en la concentración de fases, para una inversión es función del tipo y concentración de emulsificante.

La inversión de fases es función de la temperatura, cuando la concentración del emulsificante es muy baja, la temperatura de inversión es extremadamente sensible a la concentración. A más altas concentraciones la temperatura de inversión ya no cambia con la concentración. La temperatura ayuda a fundir los componentes oleosos de la emulsión, cambia el HLB de los emulsificantes etoxilados, se debe de tener cuidado durante el proceso para evitar la inversión de las fases durante la emulsificación (Figura 3.10).

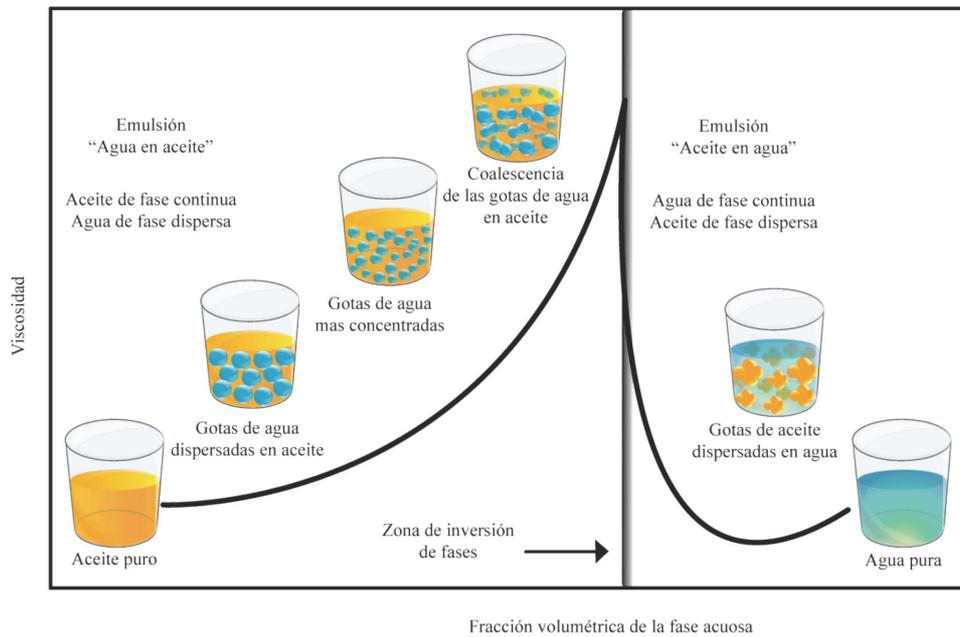


Figura 3.9. Inversión de fases. A medida que se avanza de un sistema W/O a uno O/W la viscosidad aumenta proporcionalmente con el aumento de la fase volumétrica del agua; después decae drásticamente al encontrarse en el sistema O/W.

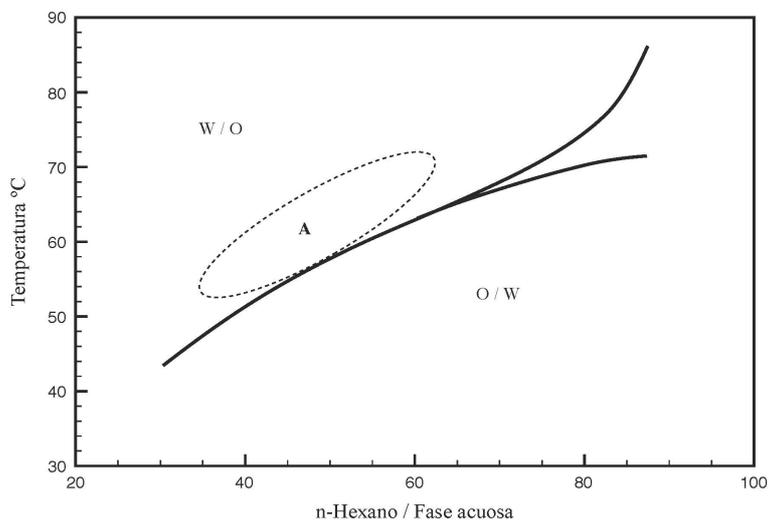


Figura 3.10. Temperatura de inversión de fases en un sistema n-Hexano/agua. [30]

Equipo

La selección adecuada del equipo es la llave para un desarrollo óptimo del proceso de emulsificación, debido a la necesidad de introducir una fuerza externa para llevar a cabo la mezcla de los componentes, esta fuerza ésta dada por la fuerza mecánica que nos brindan los mezcladores simples, homogenizadores, molinos coloidales.

Estas máquinas realizan las siguientes funciones: Desintegrar, dispersar, emulsificar y mezclar diferentes tipos de materiales; estos equipos deben de ser capaces de reducir el tamaño de partícula, a manera de lograr gotas más pequeñas que permanezcan en suspensión a fin de conseguir que la emulsión sea estable.

Los radios de las gotas de las fase dispersa por lo general disminuyen con el aumento de la velocidad y tiempo de agitación; pero la agitación intensa aumenta el numero de colisiones entre las gotas , lo que puede ocasionar la ruptura de la emulsión. Dependiendo del tipo y patrón de flujo que se obtenga al realizar el mezclado con cierto tipo de propela y RPM la formación de glóbulos diminutos se promoverá en mayor o menor medida en función del tiempo de mezclado.

Emulsificación espontánea

En ciertos casos se ha observado que la emulsificación tenia lugar en ausencia de una agitación mecánica y esto se debe en primera instancia a la difusión de la fase dispersa a través de la interfase, la segunda explicación se basa en una drástica disminución de la tensión interfacial. La tercera teoría es para los casos, en los que un liquido puro orgánico espontáneamente se divide en muchos grumos pequeños cuando se coloca sobre una solución acuosa de un agente tensoactivo. En muchos casos se puede observar la ruptura violenta del liquido.

Ruptura de emulsiones

Entre los mecanismos de segregación que antecede la separación de las emulsiones se encuentran: Cremado o sedimentación, coalescencia, la floculación, la inversión de fases y aumento en el diámetro de las gotas a través de la maduración de Ostwald.

Clasificación de los procesos de rompimiento

Cuando se discute la estabilidad de un sistema emulsificado es importante tener una idea clara de la condición física de los componentes y la terminología empleada para poder actuar eficientemente al momento de estabilizar el sistema disperso. Existen básicamente cinco formas en las cuales la estructura de las gotas dispersas de un líquido en otro pueden cambiar.

Cremado

El cremado es un fenómeno que depende de la gravedad específica de la fase continua y dispersa. El tamaño de partícula no es afectado al principio y el fenómeno es reversible mediante agitación. El cremado o sedimentación puede promover el fenómeno de floculación o la coalescencia. Este fenómeno es generado por las fuerzas atractivas en las gotas o glóbulos. Cuando no hay cambio en el tamaño de las gotas (o en la distribución del tamaño), pero existe un gradiente de concentración dentro de la gota en equilibrio con el volumen de la fase continua, entonces, dos o más gotas se juntan para formar agregados que se acumulan en la superficie (cremado) o en el fondo del recipiente que contiene la emulsión (sedimentación) dependiendo de la diferencia de densidades entre las fases. El cremado no es un proceso de ruptura, es una separación de una emulsión en dos secciones; la primera región se caracteriza por tener una concentración alta de la fase dispersa y evidentemente la segunda es una dispersión más pobre (de fase interna) que la original. Estos agregados no presentan un cambio en el área de la superficie total, los glóbulos no pierden su identidad, pero si pierden su independencia cinética porque los agregados se mueven como una unidad simple. Este es un proceso reversible que puede ser contrarrestado con la agitación mecánica. El grado de sedimentación o de cremado de las gotas que se forman en la fase interna de la emulsión depende de la tensión interfacial, tamaño de partícula y otros factores. Este fenómeno resulta de campos de fuerzas externas usualmente gravitacional, centrífuga o electrostática, que actúan sobre el sistema como lo muestra la ley de Stocks cuando una solución precipita, la velocidad de sedimentación esta determinada por:

$$v = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9\eta} \quad (3.16)$$

Donde v es la velocidad de caída de las partículas, r es el radio equivalente de la partícula, ρ_0 es la densidad de las partículas, ρ es la densidad del fluido, g la aceleración de la gravedad y η es la viscosidad del fluido.

Floculación

En este fenómeno las gotas están en contacto pero mantienen su identidad. La distribución original del tamaño de partícula no es afectado. El fenómeno es reversible. La floculación es un proceso en el cual dos o mas glóbulos se reúnen para formar agregados que sedimentan sin que existan cambios en el área de la superficie total. En la floculación los glóbulos retienen su identidad ya que mantienen su tamaño básico de gota, pero pierden su independencia cinética, ya que los agregados se mueven como una unidad simple. Este proceso resulta de la existencia de fuerzas atractivas entre las gotas, donde estas son relativamente débiles hasta lograr el equilibrio.

En los casos donde estas fuerzas atractivas netas son relativamente débiles, se alcanza un cierto grado de equilibrio de floculación, asociado con la naturaleza reversible del proceso de agregación que puede ser contrarrestado con agitación mecánica. Por otro lado es un proceso mas parecido a la "separación de fases" ya que puede resultar del equilibrio de gotas sencillas y grandes agregados, entonces se tiene en el equilibrio una "fase dispersa" con una "fase agregada o floculada". En el cremado y la floculación no podemos hablar de un rompimiento de la emulsión, pero podemos decir que existen dos fases en la emulsión que tienen diferentes concentraciones en los glóbulos.

Coalescencia

En este fenómeno las partículas se encuentran en contacto se fusionan y pierden su identidad. Esto conduce a un decremento del área interfacial. El tamaño de partícula también se incrementa durante el fenómeno. Cuando existe un agregado de gotas floculadas en el bulto de la emulsión las gotas dentro de un arreglo empaquetado resultado de sedimentación o cremado forma grandes gotas con el paso del tiempo. Este proceso resulta de la existencia de fuerzas que se generan entre las moléculas de dos interfaces en contacto, donde no existe un gran barrera energética que pueda prevenir la fusión de los glóbulos o provocando la eliminación de la delgada película interfacial que

separa dos gotas en contacto. En la coalescencia los glóbulos pierden su identidad para llegar a formar parte de una nueva gota, esto produce un cambio en la distribución inicial de las gotas.

El estado limite aquí es la completa separación de la emulsión en dos fases inmiscibles. Esta fusión irreversible ocasiona una reducción en el área interfacial y por consiguiente en la energía libre del sistema. Este proceso puede ser influenciado por la diferencia de densidades del fluido, la viscosidad y la distribución del tamaño de partícula.

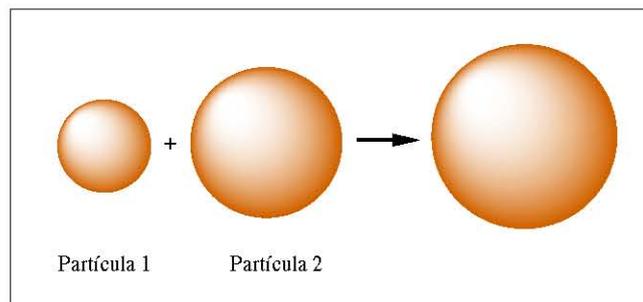


Figura 3.11. Coalescencia.

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

Como resultado de su inestabilidad termodinámica, las emulsiones tienden a reducir su energía libre total a través de un aumento de diámetro de las gotas, reduciendo así su área interfacial total. Los procesos de cremado y floculación no implican un aumento en el tamaño de la gotas, pero son precursores de la coalescencia ya que este proceso requiere que las gotas estén en una estrecha proximidad. Las fuerzas consideradas aquí por lo tanto son las fuerzas que actúan dentro de la delgada película interfacial. Las cuales son multivariadas y complejas. No se considera una emulsión rota a menos que a la floculación le siga a la coalescencia. Mientras que la floculación puede ser un proceso reversible, la coalescencia es esencialmente irreversible. En el rompimiento de prácticamente todas la emulsiones, la coalescencia es un paso lento en el proceso de rompimiento, consecuentemente la coalescencia determina la estabilidad de la emulsión.

Ruptura

La ruptura es un proceso irreversible que conduce a la separación de una fase. La muestra se separa en dos fases. El tamaño de partícula se incrementa durante el proceso. Sin que la gotas coalescan, la ruptura de la emulsión ocurre si los líquidos que forman la fase dispersa y la fase continua no son totalmente inmiscibles. Si se inicia con una verdadera emulsión monodispersa entonces la solubilidad mutua no tiene efecto, sin embargo, si la emulsión presenta polidispersión en el tamaño de las gotas, grandes gotas se formaran a expensas de las mas pequeñas, debido al proceso conocido como maduración de Ostwald. En principio el sistema tenderá a un estado en el cual todas las gotas tengan el mismo tamaño en el equilibrio. En esencia la maduración de Ostwald está asociada con la diferencia de potencial químico para gotas de diferente tamaño. La maduración de Ostwald no requiere que las gotas estén cerca, ya que el proceso se produce por el transporte de materia disuelta a través del medio de dispersión.

Inversión

Además de las cuatro formas anteriores otra manera más en la cual la estructura de la emulsión puede cambiar es por "inversión de la emulsión", (cambiar de una emulsión o/w a w/o o viceversa). Esto puede suceder por cambios en la temperatura o en la concentración de uno de los componentes o bien, por adición de un nuevo componente al sistema. Se debe aclarar que la inversión de fases no es un proceso único en si mismo, es un proceso compuesto donde intervienen los cuatro fenómenos anteriores por lo que el sistema "se separa", esto es solo una expresión generalmente aceptada, la inversión de fases es un etapa.

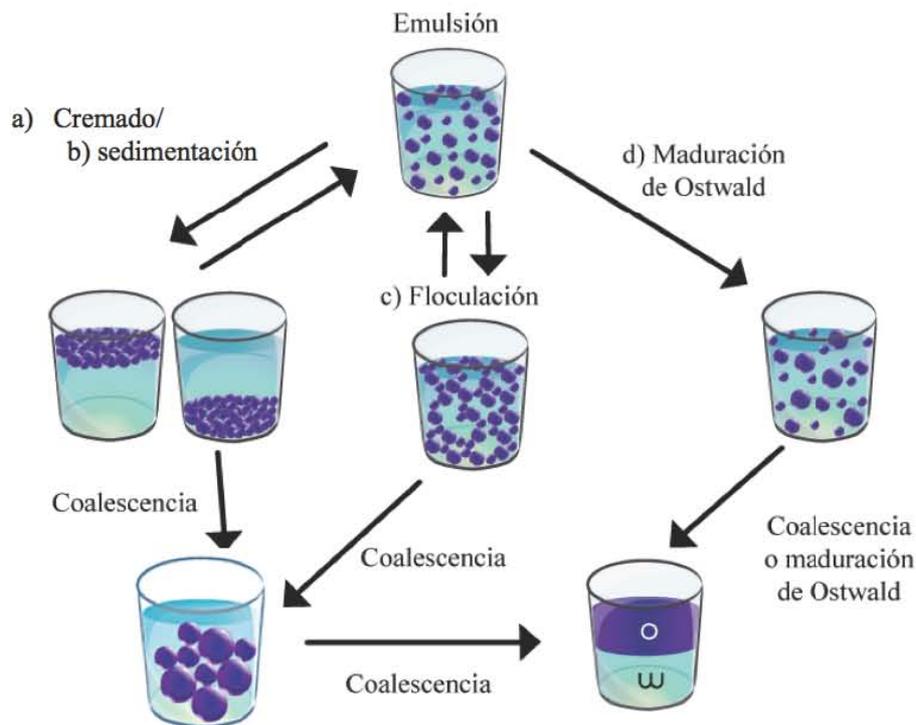


Figura 3.12. Representación esquemática del proceso de separación de emulsiones.

a) Cremado, b) Sedimentación, c) Floculación, d) Maduración de Ostwald y Coalescencia. [35]

Estabilidad de las emulsiones

Una emulsión estable es aquella en la que las gotas de la fase dispersa no se aglomeran para formar glóbulos de mayor tamaño, no se rompe durante un periodo de tiempo a ciertas condiciones ambientales sin estar sometida a algún tipo de tratamiento mecánico o químico; para fines industriales es la no coalescencia. La estabilidad de una emulsión es por lo tanto relativa, pero en todos los casos se refiere a la ausencia de cambio y la conservación de sus propiedades durante un periodo de tiempo determinado que puede ir de algunos minutos hasta algunos años.

Existe más de un método que evita el rompimiento en una emulsión, básicamente son tres los más importantes: estabilización por carga, cuando se utilizan tensoactivos iónicos, estabilización estérica cuando se utilizan tensoactivos no-iónicos y estabilización por adsorción de partículas sólidas en la interfase.

Factores relacionados con la estabilidad de emulsiones

En los sistemas emulsificados cada sistema se comporta de manera diferente. El término estabilidad es bastante inexacto depende de varios factores: naturaleza y concentración del agente emulsificante, viscosidad, diferencias de densidades, tamaño de partícula, temperatura, presión, envejecimiento, proceso ocupado para la emulsificación, tipo de equipo, propela, volúmenes de escalamiento, etc.

A continuación se describen las características de los factores más relevantes.

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

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

Tamaño de partícula : Una emulsión que presenta una distribución de tamaños de partícula con un máximo de gotas de diámetro pequeño, será mas estable que una distribución difusa y con diámetros mayores.

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

Temperatura : Afecta considerablemente el comportamiento de las emulsiones; generalmente, el incremento de ésta conlleva a inestabilidad en una emulsión debido que a mayor temperatura mayor es la energía cinética entre las moléculas y la posibilidad de chocar y coalescer así como la separación del tensoactivo en caso de ser

una emulsión O/W emulsificada con un tensoactivo no-iónico por sobrepasar su punto de enturbiamiento.

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

Naturaleza y concentración del agente emulsificante : Es evidente que el agente emulsificante juega un papel muy importante en la estabilidad de las dispersiones; pero hay que considerar que no existe un emulsificante que sirva para generar todas las emulsiones que conocemos, de hecho regularmente se emplea una mezcla de tensoactivos (uno hidrofílico y otro lipofílico), los cuales al formar una película interfacial mas compleja aumentan la estabilidad de la emulsión. Se puede esperar que la estabilidad de la emulsión aumente con el incremento de la concentración del estabilizante, pero esto no es una regla general, lo que si se ha demostrado es que la tensión interfacial (σ), decrece con el incremento en la concentración del tensoactivo hasta la CMC. Como ya se ha mencionado, un tensoactivo tiene la tarea de bajar la tensión interfacial para facilitar la formación de una emulsión, y al mismo tiempo logra que ésta sea lo mas estable posible de acuerdo con los requerimientos termodinámicos. En teoría, un valor mínimo en la tensión interfacial o de la energía libre de superficie conduce a una mayor estabilidad del sistema emulsificado. Sin embargo una tensión interfacial mínima es una condición necesaria pero no suficiente para asegurar la estabilidad de la emulsión.

Estabilidad por solidos finamente divididos

Las emulsiones se pueden estabilizar por solidos finamente divididos o electrolitos. Las partículas sólidas estabilizan las emulsiones si el ángulo de contacto entre los dos líquidos y la superficie de la partícula favorecen la adsorción de estos materiales en la interfase líquido-líquido. Si las partículas sólidas son ligeramente solubles en el medio de dispersión, entonces un mecanismo alternativo es viable por el cual el sistema puede reducir su área superficial sin que las partículas tengan que colisionar. Debido al fenómeno de tensión superficial, la solubilidad de partículas muy pequeñas es mayor que las de mayor tamaño. Por consecuencia, si partículas de diferentes tamaños están presentes, habrá una tendencia de las moléculas a disolver las de menor tamaño y

precipitar en unas de mayor tamaño. Las partículas menores tienden a ser eliminadas, incrementándose el promedio de el tamaño de las partículas indefinidamente. La velocidad de este proceso decrece al tiempo que las partículas aumentan de tamaño.

La adición de un electrolito incrementara las fuerzas de repulsión de la doble capa, las cuales trabajan para estabilizar las partículas coloidales.

Estabilización de los sistemas emulsificados

Cuando no existe diferencia en la distribución del tamaño de la gota, pero existe un gradiente de densidad entre la fase dispersa (L1) y la fase continua (L2). Las fuerzas externas que actúan en el sistema son esencialmente grandes, al menos relativas a las fuerzas a nivel molecular, campos de fuerza externos como el gravitacional, la fuerzas centrífuga o la aplicación de un campo de fuerza electrostático, son efectivamente de magnitud infinita.

Cuando las densidades de las fases difieren ($\rho_1 \neq \rho_2$) es necesario considerar estas fuerzas, si una gota de la fase dispersa (L1) con volumen V_1 y densidad ρ_1 se encuentra suspendida en la fase continua (L2) de volumen V_2 Y densidad ρ_2 las fuerzas a considerar son: la fuerza de flotación (F_1) y la fuerza de la gravedad sobre la partícula (F_2);

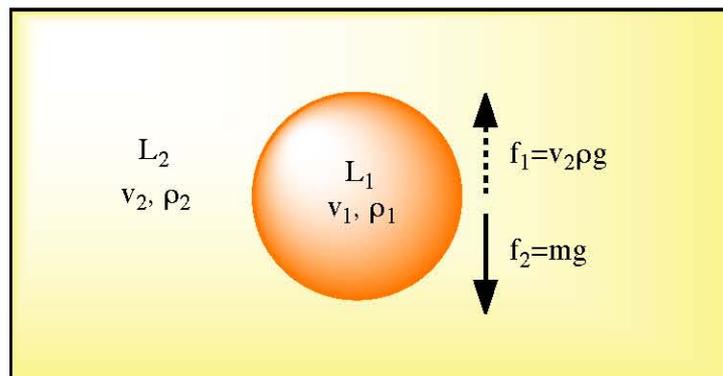


Figura 3.13. Representación de las fuerzas que se ejercen sobre una gota de la fase dispersa de un sistema emulsificado, o bien, proceso de cremado.

La suma de las fuerzas f_1 y f_2 que actúan obre la gota es la fuerza total

$$F_{\text{total}} = \sum f_1 + f_2 \quad (3.17)$$

$$W = (\rho_1 - \rho_2)Vgdr \quad (3.18)$$

Si se considera este nuevo parámetro, del gradiente de densidad entre la fase dispersa y la fase continua en la descripción del sistema abierto y multicomponente, la energía libre de Gibbs ecuación ($dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i$) se escribe como:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + (\rho_1 - \rho_2)Vgdr + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.19)$$

El gradiente de concentración es una contribución positiva al valor de la energía libre del sistema, dado que la fase dispersa es del tipo oleoso esto es, $\rho_1 < \rho_2$. Para minimizar este incremento existen dos alternativas; primero que la diferencia de densidades tienda a cero o bien que el tamaño de gotas sea muy pequeño tal que ($V \approx 0$) de manera que el término pueda ser despreciado, y no contribuya a la inestabilidad de la emulsión.

Efecto de curvatura y tamaño de partícula en la estabilidad del sistema.

Por lo general durante el proceso de emulsificación se forman gotas de diferente tamaño de acuerdo con la ecuación ($\Delta P = 2\sigma/r$) de Young-Laplace considerando a las gotas de fase dispersa (L1) como pequeñas esferas suspendidas en la fase continua (L2), una gota emulsificada de menor radio presenta mayor diferencia de presión que una gota de mayor tamaño.

$$\Delta P = P_{L1} - P_{L2} = \frac{2\sigma}{r} \quad (3.20)$$

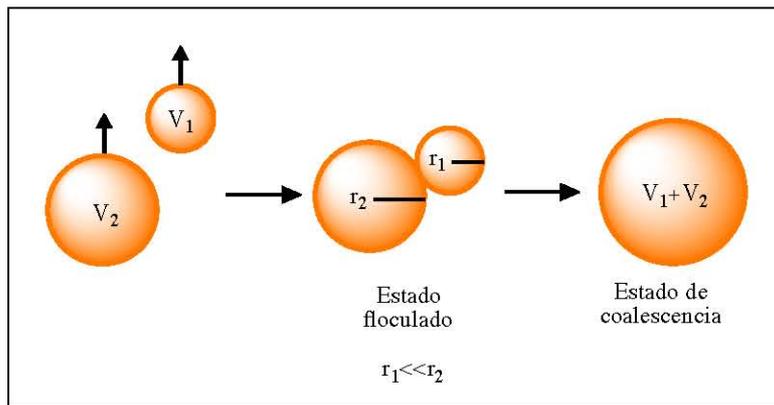


Figura 3.14. Representación del proceso de coalescencia.

En equilibrio la diferencia de presiones tiende a cero, de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace esta diferencia de presiones conduce a la incorporación de las gotas mas pequeñas y mayor diferencia de presión al interior de las gotas de mayor tamaño y menor diferencia de presión, lo que origina disminución en el área interfacial, el área interfacial (da) tiende a un mínimo. Esta incorporación es un proceso espontaneo, dado que el sistema tiende a un estado de menor energía libre.

Estabilización por macromoléculas

La adsorción de macromoléculas en la interfase líquido/líquido es un proceso lento y el equilibrio se alcanza después de largos tiempos, esto es, horas o días, dependiendo fuertemente por ejemplo, sobre la distribución de masa molecular de la molécula adsorbida. En el equilibrio, las moléculas de homopolímeros forman una monocapa de nudos comprimida y cadenas extendidas hacia el seno de la solución o de la fase continua, tal que cuando dos gotas se aproximan la una a la otra, una fuerza repulsiva es generada debida a la presencia de estas capas, este efecto estabilizante generalmente es referido como estabilización estérica.

Se considera que pueden existir tres grupos de interacciones entre dos gotas separadas por una distancia b . (1) atracción de van der Waals G_A ; para gotas con carga eléctrica, (2) interacciones de doble carga eléctrica G_E ; (3) interacciones estéricas G_S .

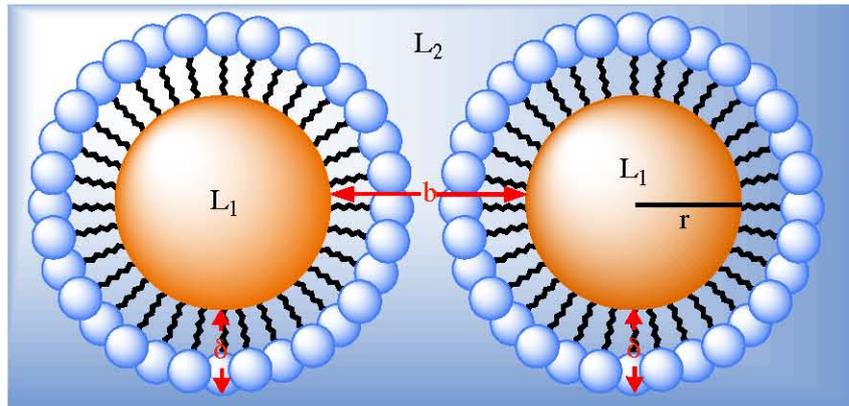


Figura 3.15. Interacción de dos gotas emulsificadas con una monocapa de tensoactivo [28]

Para $b > 2\delta$, se toman en cuenta los dos primeros tipos de interacciones, ambos tipos se ven modificados por la presencia de la monocapa adsorbida en la interfase.

Para $b < 2\delta$ las interacciones estéricas, las cuales resultan de la interferencia de dos monocapas adsorbidas en la interfase, generalmente son las que dominan la interacción total. El mecanismo básico de la interacción estérica se puede describir como el efecto de mantener lo suficientemente alejadas las gotas, esto significa que b sea suficientemente grande; tal que la atracción de van der Waals sea mínima.

Las fuerzas interpartícula y la teoría DLVO. (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

La estabilidad o inestabilidad de una emulsión se basa en las interacciones entre las partículas dispersas. El modelo más simple es un sistema de dos partículas.

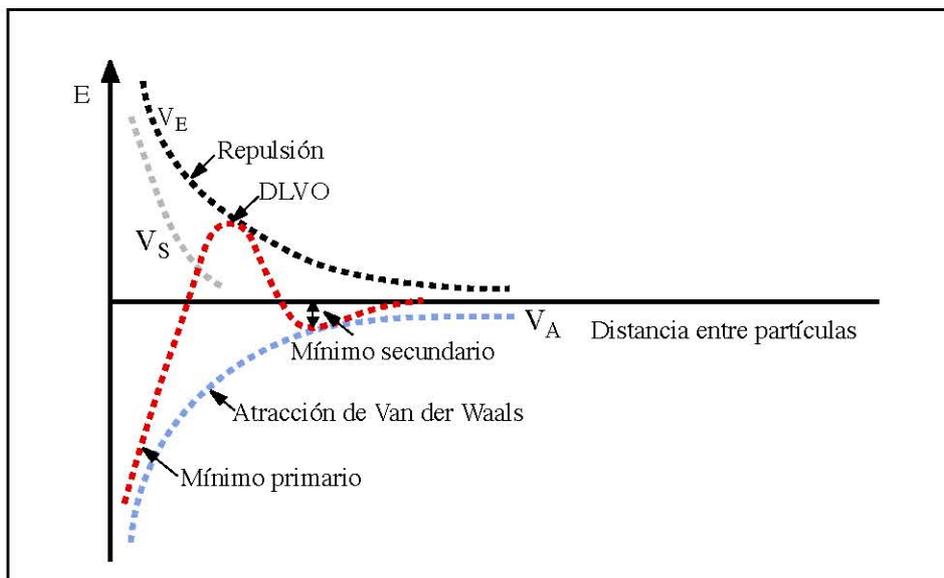


Figura 3.16 : Energía de un sistema donde participan dos partículas en función de la distancia.

La figura 3.16 muestra las interacciones básicas en términos de energía entre dos partículas (esferas no deformables).

Fuerzas de repulsión: $V_{\text{estéricas}} + V_{\text{eléctricas}} = V_{\text{R}}$

Fuerzas de atracción: VDW (Van der Waals)

La teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) asume que cuando dos interfases se aproximan o están lo suficientemente cerca entonces el potencial total interpartícula (fuerza total) puede ser calculado como la suma de las contribuciones individuales de las fuerzas atractivas y las fuerzas repulsivas.

$$V_{\text{int}} = V_{\text{A}} + V_{\text{R}} \quad (3.21)$$

La energía potencial de atracción V_{A} descrita por Hamaker, para dos esferas de radio a_1 y a_2 , se calcula basada en el conocimiento simultaneo de la suma de las fuerzas de dispersión entre dos moléculas, esta energía potencial de atracción depende de: la distancia entre las partículas o gotas, un factor de proporción entre el tamaño de las gotas y de la constante A de Hamaker, la cual depende de la naturaleza (particularmente del número de átomos por unidad de volumen y de la polarizabilidad) del material de las partículas y del medio, así como de la geometría de las partículas [27]. El potencial de repulsión V_{R} tiene significado cuando las esferas bajo similares condiciones de potencial de superficie constante se aproximan, este potencial depende de la constante dieléctrica del medio y del espesor de la doble capa.

Las fuerzas que actúan en un sistema emulsificado por tensoactivos no-iónicos, básicamente son las de dispersión o London-van der Waals, estas fuerzas son relativamente de largo alcance de acción comparadas con los enlaces covalentes, su efecto en algunos casos se extiende en un intervalo de 10 nm o más, pueden ser atractivas o repulsivas, dependiendo de la situación, la interacción de dos moléculas será afectada por la presencia de otras moléculas vecinas. Las fuerzas de dispersión o de London frecuentemente hacen la mas importante contribución al total las interacciones totales de van der Waals debido a su naturaleza, esto es, dependen de la naturaleza química exacta de las especies involucradas, estas fuerzas son importantes en el fenómeno de absorción, agregación y floculación de moléculas.

Esta teoría explica los conceptos básicos de estabilidad e inestabilidad de las emulsiones. Los principales enunciados que nos brinda la ecuación son los siguientes: a mayor distancia entre las partículas, no hay interacción. Cuando dos partículas se encuentran muy cercanas una de la otra primero V_E decrece más rápido que V_A , el mínimo observado en la curva de energía contra distancia es llamado mínimo secundario. Generalmente, es caracterizado por una floculación reversible con agua atrapada (huecos). También, generalmente, los productos caracterizados por el mínimo secundario son muy estables debido a su alta viscosidad.

Si la energía de la partícula es lo suficientemente alta, pasara sobre la barrera y ocurrirá una floculación compacta (mínimo primario) (conglomerados compactos, irreversibles). Este fenómeno es mejor conocido como coalescencia.

Punto de enturbiamiento

Al tener una solución de un tensoactivo no iónico, menor al 10% en peso de tensoactivo en agua, a medida que se aumenta la temperatura en la solución, el tensoactivo disminuye su solubilidad promoviendo la formación de micro gotas del tensoactivo en el seno del liquido ocasionando que la solución se torne opalescente debido a que la luz que atraviesa la solución es dispersada por las micro gotas (color azulado en el medio) hasta llegar a la temperatura a la cual aparece turbidez cuando una solución de un tensoactivo no iónico es calentada segregando el tensoactivo justo antes de la formación de dos fases declaradas.

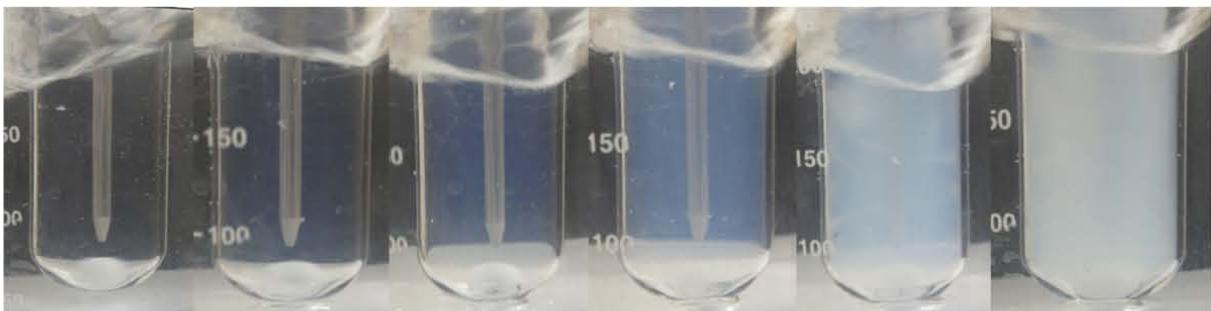


Figura 3.17. Punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5% en peso.

Análisis 1 realizado con el tensoactivo QS2 al 5%. Tabla 7.2.

Durante la opalescencia la tensión interfacial es mínima, de ordenes menores a 1 dyn/cm; por lo que es un punto idóneo para la formulación de emulsiones que requieran una mayor estabilidad.



Figura 3.18. Formación de micro glóbulos de un tensoactivo en solución por arriba del punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5% en peso.

El incremento de la temperatura provoca que el numero de agregados crezca aumentando también la densidad de la mezcla. A estas altas temperaturas, se puede observar la formación de dos fases declaradas,(imagen de arriba), después del punto de enturbiamiento, en este punto la deshidratación de la parte etoxilada del tensoactivo no iónico puede inducir la formación de puentes de hidrógeno entre las micelas o agregados compartiendo de esta forma moléculas de agua, al compartir moléculas de agua por puentes de hidrogeno, las micelas forman racimos de micelas[30]. La movilidad de estos agregados disminuye debido a la formación de puentes de hidrogeno entre ellas aumentando la densidad del sistema.

Trayectorias en diagramas ternarios

Cuando se requiere dar seguimiento a una propiedad fisicoquímica en sistemas de tres componentes, los diagramas ternarios constituyen una de las herramientas más comunes en el ámbito de la química, la farmacéutica y la ingeniería química. Así, los cambios en los índices de refracción, viscosidad, evaporación, equilibrio de fases, estados de agregación, estructura, textura, solubilización y color pueden ser estudiados en relación a la proporción de los componentes del sistema ternario (Gómez-Díaz, et. al., 2002, 2003).

Estos diagramas se emplean tradicionalmente para mostrar el equilibrio entre diversas fases en sistemas líquido-vapor, líquido-líquido y sólido-líquido, ya que indican las

zonas donde los tres componentes son solubles en todas las proporciones y donde se presenta segregación. Además, se pueden extender a más de tres componentes (sistemas multicomponentes), de manera que uno de los vértices del diagrama triangular representa una mezcla binaria de composición fija (Hsiu-O Ho, et al 1996) o una mezcla de diversos constituyentes (Gramajo de Doz, et al. 2007) [36].

Diagrama ternario

Un diagrama ternario es la representación gráfica del comportamiento de una propiedad característica con relación a la composición de un sistema de tres o multicomponente, generalmente a presión y temperatura constantes. En esta representación de triángulo equilátero (Figura 3.19), cada vértice A , B o C es un componente puro, en algunos casos puede indicar la relación constante de dos componentes. La escala que recorre cada uno de los lados del triángulo señala la fracción porcentual entre los componentes del sistema binario correspondiente.

En la figura 3.19, los vértices A , B y C indican el 100% de cada componente. La trayectoria $A \rightarrow B$ indica que la proporción del componente A disminuye mientras que la de B aumenta. De forma análoga, la trayectoria $B \rightarrow C$ muestra que la sustancia B disminuye y C aumenta. La trayectoria $C \rightarrow A$ indica un aumento del componente A o la disminución del componente C .

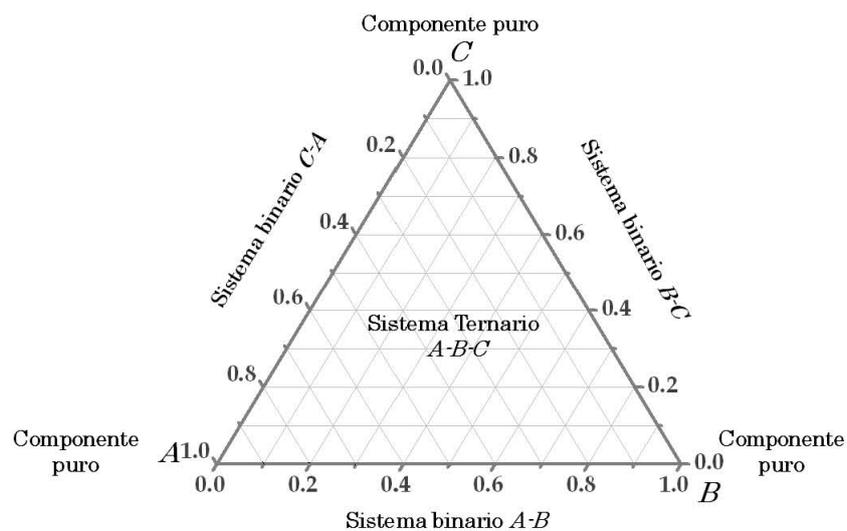


Figura 3.19. Constitución del diagrama ternario.

Cualquier punto al interior del diagrama representa la composición global del sistema ternario, donde la suma de las fracciones de los componentes está acotada por la siguiente ecuación:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (3.22)$$

En donde la composición, expresada en moles, masa o volumen de cada componente, se denota en términos porcentuales o fraccionarios (figura 3.19). La suma de las tres fracciones (mol, peso o volumen) es la unidad. Ecuación (3.19).

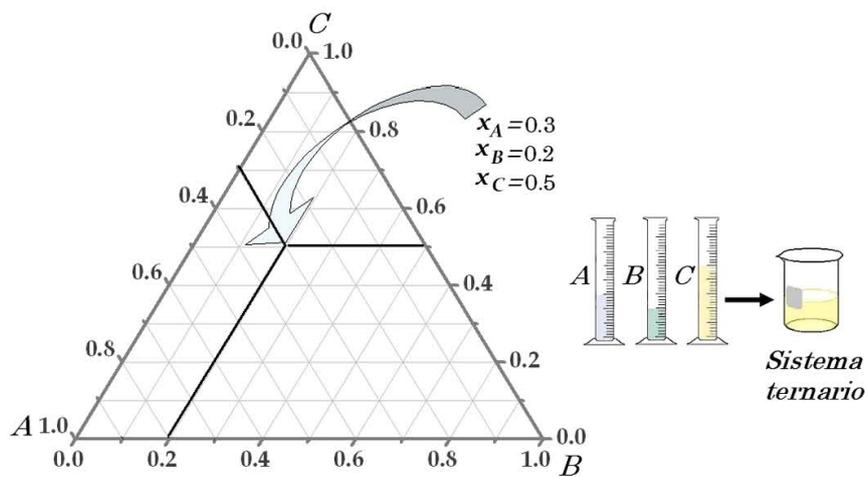


Figura 3.20. Composición fraccionaria en un punto dado del diagrama.

En general, la formulación de emulsiones, suspensiones, geles, etc., de cualquier área industrial, puede efectuarse con un estudio de composición usando un diagrama ternario. Un ejemplo de aplicación de diversas trayectorias para un proceso, es el caso de la fabricación de jabón. Las reacciones de saponificación pueden analizarse mediante un diagrama ternario (Figura 3.21) para determinar la proporción de los componentes de acuerdo a las características de apariencia que se desea elaborar (pasta, espuma, líquido, gel). El sistema puede ser ternario o multicomponente si además se añade tensoactivos o alguna otra sustancia

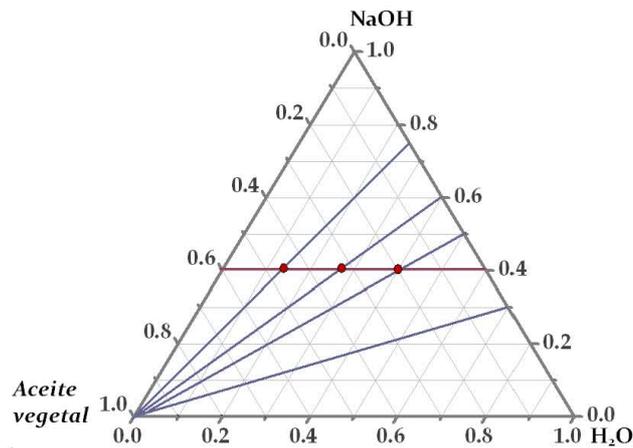


Figura 3.21. Diagrama ternario simple que muestra diferentes trayectorias de saponificación.

La figura 3.21 representa cuatro trayectorias de incorporación de soluciones de hidróxido de sodio a un volumen dado de aceite vegetal o la adición del aceite vegetal a cuatro soluciones de sosa, de diferente concentración cada una, los puntos rojos en cada línea corresponden a la proporción estequiométrica de sosa y aceite donde ocurre la saponificación.

Las Trayectorias en los diagramas ternarios permiten el seguimiento, diseño y registro de la variación simultánea de la proporción de los componentes y su condición a lo largo de diferentes trayectorias, además de indicar la región y posición sobre una propiedad determinada cuando intervienen tres componentes en una mezcla o el mostrar composiciones de equilibrio entre las fases. De esta forma, en la práctica cotidiana la adición de terceros componentes y el análisis de trayectoria permiten conocer los diferentes estados en composición y la forma de aproximación al estado final.

CAPÍTULO 4. CERAS POLIETILÉNICAS OXIDADAS

Introducción

Las ceras polietilénicas oxidadas (OxPEWax) son mezclas de hidrocarburos alifáticos de cadena larga e hidrocarburos sólidos de alto peso molecular sin olor ni sabor, con una cantidad mínima de cadenas alifáticas laterales con un contenido específico de grupos funcionales de ácidos carboxílicos, ésteres y en algunos casos cetonas. Su constante dieléctrica, resistencia y rigidez eléctrica son superiores a cualquier tipo de cera vegetal, animal o derivada de petróleo. Las OxPE-Wax tienen una definida tendencia a formar micro cristales. Cuando son fundidas son fluidas y cristalinas; al ser fundidas junto con parafinas de petróleo ordinarias, la dureza y especialmente el punto de fusión de las mezclas son considerablemente mayores. Sus diferentes propiedades como dureza, punto de fusión, solubilidad, gravedad específica y viscosidad dependen del peso molecular y de el número de grupos funcionales que contengan. Su solubilidad en aceites depende de la naturaleza del mismo, en aceite mineral parafínico la solubilidad es completa, en aceites orgánicos (aceite de ricino o de linaza) depende de la temperatura de fusión de la cera y del punto de ignición o de evaporación del aceite vegetal ya que durante el calentamiento puede llegar a carbonizar. Su dureza, resistencia al agua y a la mayoría de sustancias químicas a temperatura ambiente es mayor comparada con las ceras naturales más comunes. Su baja viscosidad a temperaturas de fusión les hacen tener cualidades como facilidad de dispersión y retención en solución a bajas temperaturas. Incrementan la resistencia a la abrasión y las propiedades mecánicas en mezcla con ceras a base de petróleo. Son ligeramente solubles en turpentina, gas nafta, xileno y tolueno a temperatura ambiente. A 80°C son solubles en solventes como xileno, tolueno, tricloroetano y turpentina. Son prácticamente insolubles en agua a todos intervalos de temperatura, y solo ligeramente solubles en acetato de metilo, acetona y etanol arriba del punto de ebullición de estos solventes, por lo que proporcionan una excelente barrera para detener la penetración de los líquidos en envases comerciales de bebidas o de almacenaje. Dependiendo de los aditivos que se le agreguen puede aumentar su dureza o disminuir su viscosidad, como por ejemplo adicionando N-oleamida la cera disminuye su coeficiente de fricción.

Historia

A finales del siglo XIX se observaron los primeros usos industriales sobre un grupo de materiales conocidos como ceras. Estos materiales se convirtieron en objeto de investigación, análisis, producción industrial en serie y de uso primordial en aplicaciones específicas que llevaron a la aclaración del término "*cera*" dando lugar a la diferenciación de materiales similares como resinas y plásticos. Una definición práctica fue desarrollada por el M-Wax Department de la sociedad Alemana para la Ciencia de los Aceites (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft o DGF) publicado por primera ocasión en 1957 y revisado en 1974[38]: "Cera es la designación técnica colectiva para una serie de materiales naturales o producidos artificialmente con las siguientes características: Maleable a 20°C, firme a duro quebradizo, grueso a finamente cristalino, translucido a opaco pero no vidrioso, fundible por arriba de los 40°C sin descomponerse, viscosidad relativamente baja por encima del punto de fusión, consistencia y solubilidad dependiente de la temperatura y pulible bajo ligera presión. Si, en casos limite, una sustancia no cumple con más de una de estas características, entonces no es una cera, en el sentido de esta definición". En general las ceras se clasifican en: Ceras naturales, que son aquellas que provienen de origen animal, vegetal o mineral y las ceras artificiales, que son químicamente modificadas o sintéticas, las cuales son sintetizadas a partir de una molécula de bajo peso molecular no ceroso o por descomposición de un polímero o plástico macromolecular.

Polietileno (PE) como materia prima

Las OxPEWax son sintetizadas a partir de una de las familias de polímeros más utilizados a nivel mundial y también uno de los que mayor contaminación ambiental por su escaso y costoso reciclaje, el polietileno (PE), del cual se fabrican un total de más de 90 millones de toneladas métricas por año [39].

El PE pertenece al grupo de polímeros denominados poliolefinas, proveniente de hidrocarburos simples, compuestos por átomos de carbono e hidrógeno con dobles enlaces C=C como son el etileno, propileno e isobutileno (Fig. 4.1). Los principales compuestos de polietileno son el polietileno de baja densidad (LDPE); el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y el polietileno de alta densidad (HDPE); los cuales dadas sus propiedades permiten cubrir aplicaciones en específico [40].

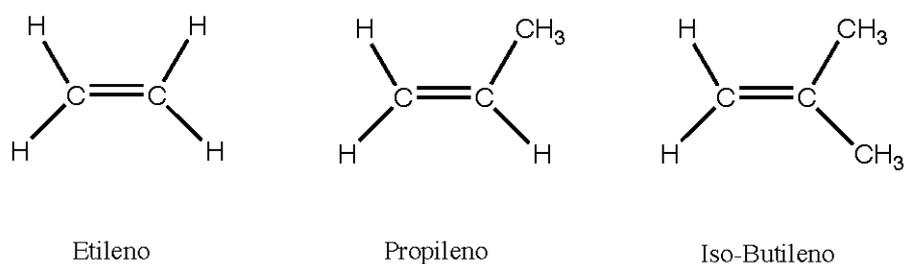


Figura. 4.1. Monómeros utilizados para la producción de PE.

El etileno (gas incoloro, ligeramente soluble en agua, poco tóxico pero muy inflamable), considerado durante mucho tiempo imposible de polimerizar, fue por primera vez convertido a un sólido polimérico en marzo de 1933 por Eric Fawcett y Reginald Gibson, trabajadores de los laboratorios de Imperial Chemical Industries (ICI) en Winnington, Inglaterra. Como base de un estudio sobre el efecto de altas presiones sobre reacciones químicas, colocaron una mezcla de etileno y benzaldehído a presiones arriba de 1400 atm y a una temperatura de 170°C sintetizando así LDPE. Dadas sus propiedades mecánicas y eléctricas fue ampliamente utilizado en la segunda guerra mundial para fabricación de aislantes eléctricos [41], radares y para otros usos militares. Resultado de esto fue el estudio y utilización de catalizadores activantes de pares libres a altas temperaturas y presiones como persulfato de potasio, hidrosulfito de sodio o peróxido de hidrógeno. Uno de los procesos utilizados para la producción de PE a bajas presiones fue descubierto por Karl Ziegler (1953) el cual emplea cloruro de dietil aluminio y tetracloruro de titanio como catalizadores llevando a cabo el proceso de polimerización exotérmicamente a temperatura ambiental produciendo polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) co-polimerizado a partir de alfa olefinas (1-hepteno, 1-octeno) con etileno. Karl Ziegler (1898-1973) y Giulio Natta (1903-1979) recibieron el premio Nobel en 1963 debido a este descubrimiento. El segundo proceso importante para la producción de PE a bajas presiones es el proceso Phillips desarrollado por la Phillips Petroleum Company en los Estados Unidos de América, resultado del estudio del proceso de síntesis Fisher-Tropsch [42]; En este proceso se utilizaba un catalizador de óxido níquel o cobalto soportado en sílica-alumina favoreciendo la reacción a 20°C y 200 psi de presión. En contraste con los polímeros producidos a altas presiones el polietileno fabricado a bajas presiones posee una menor cantidad de ramificaciones de cadena corta. El método Fischer-Tropsch, (Franz Fischer y Hans Tropsch, 1920) produce una mezcla de hidrocarburos líquidos con algunos compuestos oxigenados,

logrando desarrollar incluso aquellos que partían de carbón como materia prima, produciendo ceras parafínicas parecidas a las ceras de petróleo pero de bajo punto de fusión así como ceras duras de alto punto de fusión. Como resultado de estos avances en investigación en catálisis en los años 70's Dow Company comienza a comercializar un tipo de LLDPE híbrido bajo el nombre comercial Dowlex [43] en forma de película y pellets para moldeo de inyección y extracción. Sus propiedades superiores, calidad y proceso comparado con los productos de esa época deriva en un costo de transacción entre 40.5 y 55 centavos por libra, disminuyendo los costos de otros fabricantes de entre 35 y 70 centavos por libra de menores calidades.

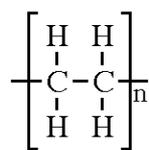


Figura 4.2. Estructura química general del Polietileno (PE).

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Las cadenas moleculares de este polímero son muy ramificadas, las cadenas carbono-hidrógeno provienen de un cuerpo principal y, de cada una de estas surgen más ramas. Esta estructura causa la baja densidad de este plástico. La densidad tiene relación con la cristalinidad del material; las moléculas se doblan sobre si mismas en un plano formando estructuras planas llamadas “cristalitas”, entre éstas existen ciertas zonas con menor acomodo molecular, que forman zonas “amorfas”, las cristalitas posteriormente forman superestructuras conocidas como “esferulitas” de las cuales provienen los cristales. Entre mayor ramificación presente un plástico, es decir, menor linealidad de las moléculas, habrá menor acomodo en la estructura y mayor área amorfa, razón por la cual presenta una apariencia translúcida. Presenta poca permeación de gases en las zonas amorfas, por lo que a mayor cristalinidad del plástico menor será su permeabilidad.

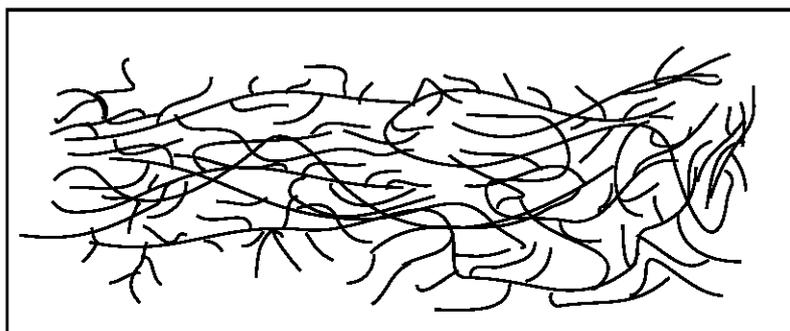


Figura 4.3. Estructura molecular del polietileno de baja densidad (LDPE)

Los productos fabricados con este polímero mantienen características inodoras y baja absorción de agua. La presencia de cristales disminuye la ductilidad del plástico teniendo una mayor elongación ante la aplicación de una fuerza. La temperatura de fusión del LDPE se encuentra entre 105 y 110°C manteniéndose como una masa fluida. Es un excelente aislante eléctrico, su constante dieléctrica tiene un valor de 2.1-2.5 a 60 Hertz. Su naturaleza química le confiere gran resistencia a ataques de sustancias químicas diversas, resiste la mayoría de los solventes inorgánicos, ácidos débiles, bases y sales de cualquier concentración. Es completamente inocuo por lo que puede estar en contacto con alimentos. Las sustancias oxidantes tienen un efecto degradante en el LDPE, produciendo una ruptura en las cadenas moleculares como por ejemplo el ácido crómico y el ácido sulfúrico, sin embargo la modificación con agentes antioxidantes mantiene su alta estabilidad en aplicaciones convencionales.

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Los polietilenos se consideran polímeros lineales, pero el proceso a altas temperaturas y presiones producen ramificaciones de grupos metileno localizados en los costados de la molécula. En el LDPE el mayor grado de ramificación que presenta causa su menor densidad. En contraste el LLDPE es un co-polímero que tiene moléculas con pocas ramificaciones siendo estas son muy cortas, la referencia es que prácticamente no tienen ramificaciones, esta estructura con menor grado de ramificación permite la formación de cristales más compactos, modificando las propiedades generales del polímero como su comportamiento reológico presentando un cuadro con cualidades intermedias entre el LDPE y el HDPE.

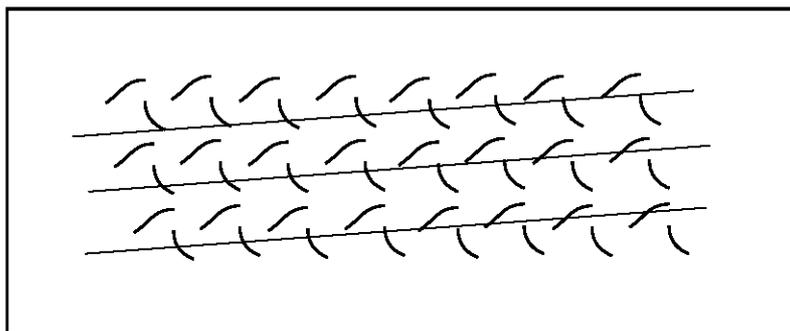


Figura 4.4. Estructura molecular del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Por su estructura, el LLDPE tiene una mayor densidad en comparación con el LDPE, este material es translucido debido a la presencia de los cristales que forman su estructura, el paso de vapor de agua y humedad a través de su estructura es muy bajo, al tener mayor resistencia al impacto, resistencia a la tensión y resistencia química permite la reducción de calibres en la extracción de películas por lo que se ha podido sustituir el LDPE por LLDPE. Es un buen aislante eléctrico, su constante dieléctrica es de 2.4 a 50 Hertz. Los intervalos de fusión del LLDPE oscilan entre 122 y 124°C. Tiene una excelente resistencia química a diversas sustancias, las grasas y aceites inducen un hinchamiento limitado, no se recomienda su contacto con ácidos oxidantes, hidrocarburos clorados ni aromáticos. Es completamente inocuo e inerte químicamente. La residencia de rayos ultravioleta en presencia de oxígeno reduce paulatinamente la resistencia a la intemperie de este plástico reduciendo las características mecánicas y su color. La combinación de antioxidantes y absorbentes de rayos UV mezclados al plástico aumenta notablemente su vida útil.

Tipo de polietileno	Limite de menor densidad (g/cm ³)	Limite de mayor densidad (g/cm ³)
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.941	0.975
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	0.915	0.928
Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)	0.900	0.915

Tabla 4.1. Densidades medidas de diferentes tipos de polietilenos [45].

Dadas estas características el LLDPE se ha convertido en la base fundamental para la obtención de ceras polietilénicas oxidadas.

Ceras polietilénicas oxidadas (OxPEWax)

Como todos los polímeros las propiedades y aplicaciones dependen del peso molecular, los grupos funcionales que contengan y su arreglo en la molécula. Las ceras de OxPEWax son polímeros de bajo peso molecular con diferentes estructuras químicas y grupos funcionales.

Ceras de polietileno oxidado. Ceras polares con grupos éster y carboxilos [46]. Sus pesos moleculares oscilan entre 2,000 a 8,000 UMA, con estructura ligeramente ramificada y con puntos de fusión típicos de 95 °C a 130 °C son ceras idóneas para la fabricación de emulsiones O/W .

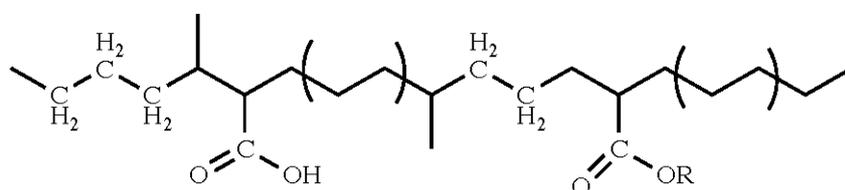


Figura 4.5. Estructura básica de una ceras de polietileno oxidado (OxPEWax).

Co-polímeros aleatorios. Ceras polares obtenidas por co-polimerización de etileno con co-monómeros polares como acetato de vinilo (VA) o ácido acrílico (AA).

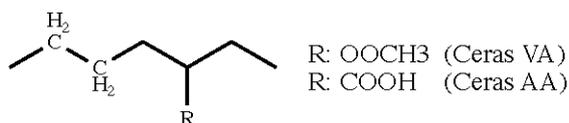


Figura 4.6. Estructura básica de un co-polímero aleatorio.

Co-polímeros de inserción. Ceras polares obtenidas por la inserción de ceras de homopolímeros con monómeros como anhídrido maléico (MA) o ácido acrílico (AA)

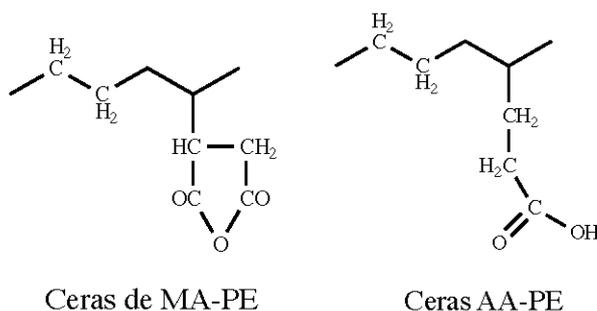


Figura 4.7. Estructura básica de un co-polímero de inserción.

Ceras ionoméricas. Ceras con grupos carboxilatos obtenidas por la neutralización de grupos carboxílicos de bajo peso molecular.

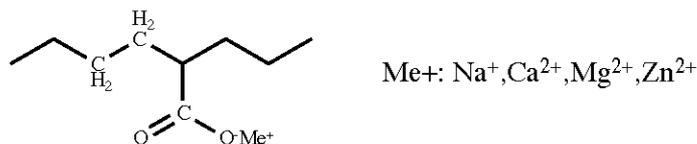


Figura 4.8. Estructura básica de una cera ionomérica.

Síntesis

Las características principales del LDPE utilizado para un proceso de oxidación comercial tiene las siguientes propiedades [47]: Densidad (200°C) : 0.93-0.94 g/cm³. Peso molecular promedio (Osmometría, tolueno, 800°C): 800-1000. Punto de fusión (Ubbelohde): 110-1150°C. Dureza (Número de penetración): 2-4 1/10 mm. Viscosidad en estado fundido (1300°C): 10-30 mPas. Entalpía de fusión (DSC): 50-55 cal/g. Grado de cristalinidad : 75-85%

Oxidación controlada

Las ceras polietilénicas sintéticas de bajo peso molecular (M=1000 g/mol) y baja viscosidad (10-30 cP a 130 C) son sometidas a oxidación controlada mediante burbujeo de aire dentro del polímero fundido en un intervalo de temperatura constante entre 130 y 180°C con agitación continua en presencia de un catalizador de Ti o por degradación Termo-Oxidativa para pesos moleculares comunes. El número y la naturaleza de los grupos funcionales obtenidos (alcoholes, ésteres, cetonas y ácidos) determinan su aplicación . El proceso de oxidación se lleva a cabo vía radicales libres [48]. La oxidación se lleva a cabo cuando el oxígeno molecular abstrae un átomo de hidrógeno del hidrocarburo para formar un radical alquilo (Ecuación 4.1), radicales peróxido (Ecuación 4.2) y radicales hidroperóxido (Ecuación 4.3).





Por descomposición térmica del hidroperóxido y durante diferentes reacciones subsecuentes, varios compuestos con oxígeno aparecen en la mezcla de reacción: Acetonas, alcoholes, aldehídos, alfa cetonas, peróxidos, ácidos, perácidos, ésteres, dicetonas y anhídridos, sin embargo, los productos finales de la oxidación contienen prácticamente grupos de ácidos carboxílicos y ésteres libres. El contenido de estos grupos en las OxPEWax es medido mediante los índices de acidez (numero de ácido A) e índice de saponificación respectivamente (S). A temperaturas menores de 160°C la formación de grupos alcohol predominan como producto. Por debajo de 150°C la formación de grupos cetonas es predominante, por arriba de 165°C la formación de grupos ácidos carboxílicos y ésteres es predominante. En presencia de generadores de pares libres como peróxidos orgánicos (peróxido de benzoílo o peróxido de dicumilo) el proceso de oxidación es más rápido.

Oxidación vía fase acuosa

Películas de HDPE y LDPE pueden ser oxidadas mediante una mezcla crómica de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ a 90°C durante aproximadamente 5 min (condiciones de laboratorio) obteniendo mayoritariamente grupos carboxílicos y cetonas (Figura 4.9). Esta técnica de oxidación permite la reacción a condiciones admisibles sin necesidad de temperaturas extremas o presiones arriba de 1 atm [49].

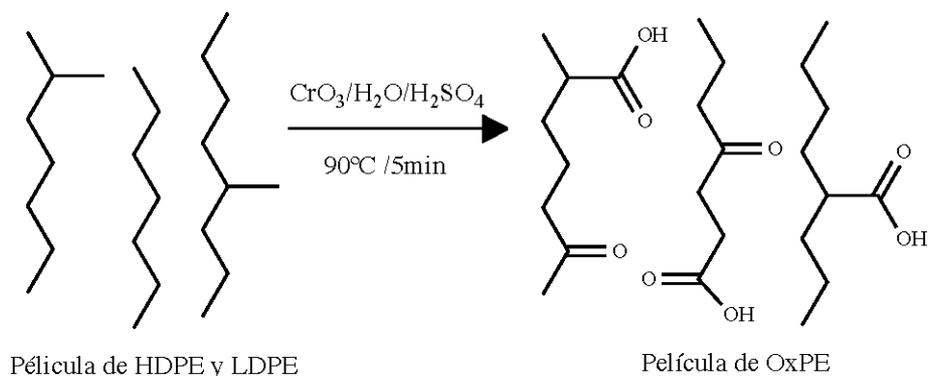


Figura 4.9. Oxidación de HDPE y LDPE en medio acuoso utilizando $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Empleando una solución concentrada de ácido crómico en un intervalo de temperatura entre 25 y 75°C, seguida de una oxidación adicional con ácido nítrico acuoso al 70% a 50°C, se genera una superficie con un número relativamente pequeño de grupos funcionales diversos, principalmente consiste en grupos carbonilos en relación de un 60% de ácidos carboxílicos y un 40% de grupos cetona y aldehído.

El objetivo principal de este tipo de oxidación es utilizar un oxidante acuoso para convertir grupos metilenos expuestos en la superficie del PE en fracciones de ácidos carboxílicos. Se consideran cuatro aspectos importantes para el tratamiento de este tipo de polímero (PE). Primero, el uso de un agente oxidante polar (acuoso) donde la funcionalización del polímero dependerá del tipo de superficie de PE. Segundo, los grupos de ácidos carboxílicos pueden ser transformados con altos rendimientos en un gran número de derivados útiles. Tercero, los derivados carbonilos tienen una fuerte absorción en el IR a frecuencias donde el PE es transparente, facilitando el estudio de análisis y caracterización. Cuarto, este procedimiento de oxidación puede ser aplicado a una gran variedad de formas del PE.

La mezcla crómica utilizada en este procedimiento tiene una relación en peso de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ igual a 29:42:29 a una temperatura de 72°C por 1 min. Produciendo una superficie con una mínima cantidad de grupos no carboxílicos. Posterior tratamiento con HNO_3 al 70% o HCl 6N a 50°C durante 15 min, la superficie de polietileno contiene solamente derivados de grupos de ácidos carboxílicos. La superficie de este PE-COOH (ácido carboxílico de polietileno) es altamente hidrofílica [50] (Figura 4.10).

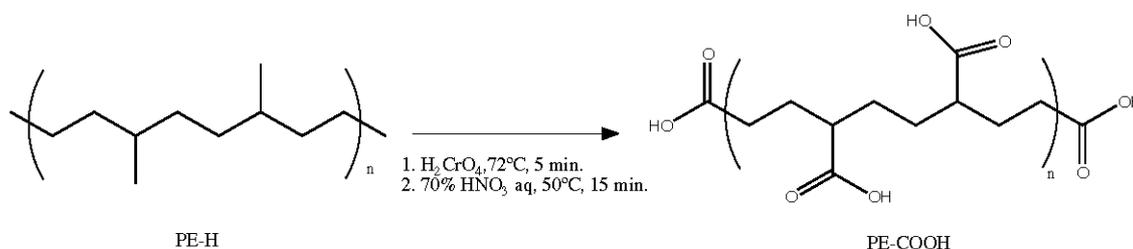


Figura 4.10. Oxidación de PE selectiva a grupos R-COOH.

Características

Contenido de oxígeno

El contenido de oxígeno en las ceras polietilénicas oxidadas está relacionado con el número de ácido de cada una de ellas, por lo que a mayor número de ácido mayor será la cantidad de oxígeno presente en el polímero, este se puede encontrar en forma de ácido carboxílico o éster. Considerando la estructura química de una OxPEWax basado en estudios de FTIR existe un valor teóricamente igual a 2 átomos de oxígeno por cada 120 átomos de carbono en OxPEWax con valores de peso molecular alrededor de 4040 UMA, d (g/cm^3) de 0.9800 viscosidades de 8500 cps (a 150°C) y números de ácido promedio de 16 mg KOH/g. Por lo que se confirma que el contenido total de oxígeno no es originado solamente por los grupos de ácidos carboxílicos presentes en el polímero [51].

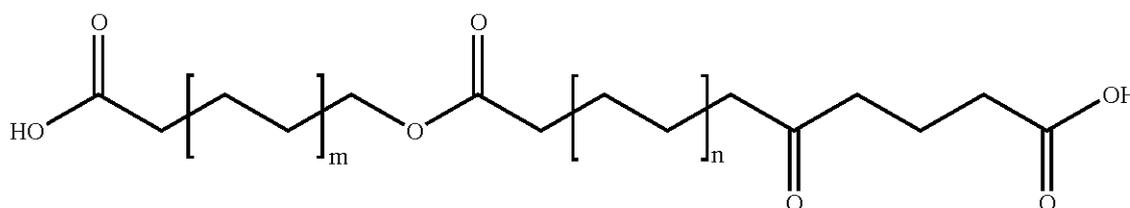


Figura 4.11. Representación de la estructura química de los grupos reactivos de una OxPEWax

Caracterización

En un espectro de FTIR a 1738 cm^{-1} se muestra un estiramiento simétrico del C=O de los grupos ésteres y un pico a 1411 cm^{-1} asociado con una larga cadena de cetona saturada ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$), en el intervalo de frecuencia de los carbonilos ($1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) un pico característico de un estiramiento C=O de un grupo ácido carboxílico (-COOH) es claramente observado a 1714 cm^{-1} .

Viscosidad

A medida que disminuye el peso molecular de la OxPEWax disminuye la viscosidad en estado fluido con un punto de fusión entre los 94 y 133°C .

Polímero	M (g/mol)	d (g/cm ³)	n (cps) a 150°C	Número de ácido (mg KOH/g)
LLDPE	50000	0.9175	3.2 (A 190°C)	-
OxPE1	4040	0.9800	8500	16
OxPE2	2950	0.9900	3300	30
OxPE3	2800	0.9900	2500	42

Tabla 4.2. Características de diferentes ceras polietilénicas oxidadas comparadas con LLDPE [45].

Números de ácido (A) y de saponificación (S)

Las OxPEWax disponibles en el mercado tienen diferentes grados de oxidación, por ejemplo: números de ácido (A) entre 10-70 mgKOH/g, pero usualmente entre 20-30 mgKOH/g e índices de saponificación (S) entre 20-120 mgKOH/g pero usualmente entre 40-60 mgKOH/g. Ceras con números de ácido arriba de 60 mg KOH/g y números de saponificación arriba de 120 mg KOH/g son obtenidas mediante diferentes condiciones de reacción. La temperatura de oxidación y la relación polímero/aire son los parámetros principales para el control del proceso. En procesos de oxidación en continuo se ha demostrado que la selectividad a ciertos grupos funcionales aumenta; mientras que la oxidación en procesos batch disminuye la selectividad razón por la cual varían los grupos funcionales en los lotes comerciales.

Tensión superficial

La tensión superficial decrece a medida que el número de ácido de la cera polietilénica oxidada aumenta. La tensión interfacial varía con el incremento del número de ácido, pero, después de que el número de ácido excede los 90 mg de KOH la tensión interfacial comienza a incrementarse como se observa en la Figura 4.12.

Los sub-productos de la reacción de formación de la cera polietilénica oxidada contiene cera polietilénica sin reaccionar y compuestos oxigenados cuyas propiedades hidrofílicas son más grandes que las de la cera polietilénica sin oxidar, por esta razón la tensión interfacial entre la cera polietilénica oxidada y el agua decrece con el aumento del grado de oxidación de la cera polietilénica en un intervalo de 10 a 90 en función del

número de ácido, después de esto, aumenta la solubilidad de la cera polietilénica oxidada incrementando la tensión interfacial [52].

La tensión interfacial entre la cera polietilénica oxidada y el agua a 85°C se muestra a continuación:

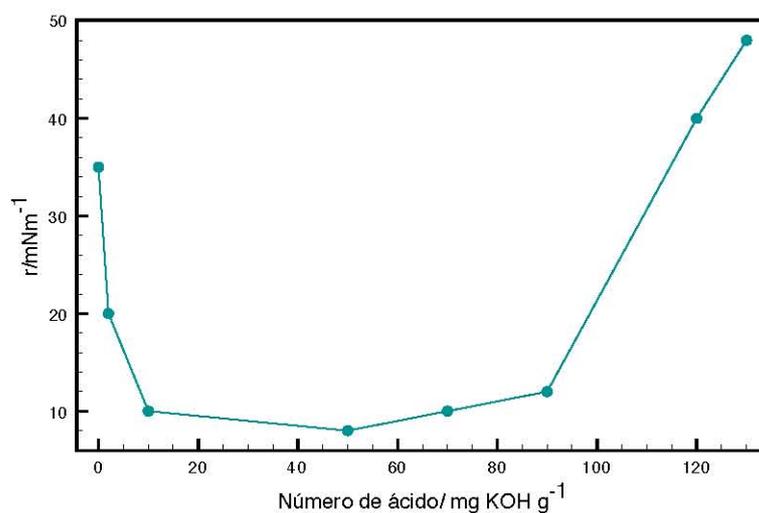


Figura 4.12. Tensión interfacial entre la cera polietilénica oxidada y agua [52].

CAPÍTULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo describe la metodología experimental realizada para la emulsificación de dos tipos de ceras polietilénicas oxidadas con diferente grado de oxidación. Se describe el proceso de análisis de los tensoactivos utilizados, aditivos y procesos empleados para la obtención de una emulsión O/W. Se indica el desarrollo experimental efectuado y sus características fundamentales. Para los tensoactivos no iónicos se realizaron los diagramas de fases de cada uno a diferentes concentraciones y temperaturas, solubilidad en la fase acuosa y oleosa e hidrotropía con lauril sulfato de sodio (LSS) para determinar la cantidad conveniente de emulsificante a utilizar. Se explica el desarrollo general de inversión de fases como método de emulsificación y se explican los pasos utilizados para el método de emulsificación directa. Estas características proporcionan el modelo inicial para el tipo de proceso general de emulsificación a emplear. Dadas todas estas características se desarrollo un proceso experimental idóneo para la producción de emulsiones donde el objetivo primordial es la estabilidad del sistema durante periodos largos de tiempo. En el capítulo seis se explica detalladamente cada uno de los pasos realizados durante todos los procesos que se llevaron a cabo.

Materiales

Se utilizaron dos tipos de ceras polietilénicas oxidadas de la marca Luwax fabricada por la empresa BASF, Luwax OA2 y Luwax OA5 Polvo (Los grupos funcionales de las OxPEWax se confirmaron mediante los espectros de IR correspondientes mostrados en las Figuras 7.3 y 7.4) . Se evaluó el efecto de dos diferentes tensoactivos: Tensoactivo etoxilado 1 (QS₁) y tensoactivo etoxilado 2 (QS₂). Se utilizó hidróxido de sodio (NaOH), monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA) como bases para la neutralización de los grupos ácidos carboxílicos de la cera polietilénica oxidada. Se utilizó lauril sulfato de sodio (LSS) como hidrótrofo y aceite mineral parafínico como vehículo, disolvente y plastificante.

Pruebas de solubilidad

Las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo adicionando a cada una de las ceras polietilénicas diferentes concentraciones de QS₁, QS₂, aceite mineral parafínico, MEA, DEA y TEA. El estudio se realizó calentando las mezclas a temperatura de fusión de la ceras (Los puntos de fusión de las OxPEWax se determinaron a través de los termogramas correspondientes mostrados en las Figuras 7.1 y 7.2) a presión constante para conocer su afinidad a diferentes concentraciones y temperaturas. Se evaluó visualmente la solubilidad, dispersabilidad, estabilidad y coloración de las mezclas a temperatura de fusión de la cera y a temperatura ambiente (Después del calentamiento).

Diagrama de fases Temperatura-Composición

Se determinaron los diagramas de equilibrio de fases Temperatura-Composición (T vs X) del QS₁ y del QS₂ en agua destilada para evaluar el comportamiento de cada tensoactivo. Se calentó cada disolución del tensoactivo hasta la apreciación de turbidez en el medio (formación de dos fases) justo en el momento después de la desaparición de opalescencia observable visualmente, se evaluó la temperatura en la cual el tensoactivo comienza a presentar una opalescencia declarada en cada una de las concentraciones evaluadas. Se utilizó una parrilla Thermolyne con agitación y calentamiento (250°C de gradiente) para calentar una solución de 20 ml del tensoactivo en agua a baño maría. Se midió la temperatura con un termómetro digital (Multi-Steam Thermometer, -50 a 150°C) (Figura 5.1). La determinación se repitió 4 veces.

Tensoactivos en presencia de un hidrótopo

Se empleó urea y lauril sulfato de sodio como agentes hidrótopos. La urea se descartó como agente hidrótopo debido al bajo rendimiento en el aumento de la solubilidad con los tensoactivos empleados.

Tensoactivos + Lauril sulfato de sodio

Se determinó la cantidad de lauril sulfato de sodio necesaria para incrementar el punto de enturbiamiento a diferentes concentraciones de tensoactivo (QS_1 y QS_2) hasta obtener una solución opalescente a una temperatura de 90°C .

Se adicionó LSS al 1% p/v con una pipeta graduada de 5 ml a una disolución de 20 ml con el porcentaje en peso requerido de tensoactivo en agua. A partir de esa concentración se calentó la mezcla a 90°C adicionando la disolución de LSS hasta obtener una solución transparente-opalescente apreciable visualmente donde existiera una sola fase tensoactivos-agua. Se utilizó una parrilla Thermolyne con agitación y calentamiento (250°C de gradiente) para calentar la solución del tensoactivo en agua a baño maría. Se midió la temperatura con un termómetro digital (Multi-Steam Thermometer, -50 a 150°C) (Figura 5.1).

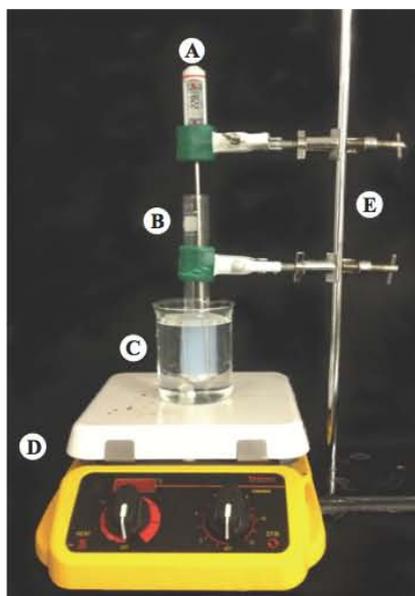


Figura 5.1. Determinación de punto de enturbiamiento.

- A) Termómetro digital, B)Tubo de ensayo con agitador magnético, C) Vaso de precipitados 250 ml con agitador magnético (Baño María), D)Parrilla de agitación magnética con calentamiento.
E)Soporte universal con pinzas.

Manufactura de emulsiones

A continuación se describe la metodología general utilizada para la emulsificación de ceras polietilénicas oxidadas. En el capítulo sexto se profundizará en los factores determinantes para la fabricación de una emulsión donde la temperatura es una variable

decisiva, durante el proceso en el cual, para poder reproducir y especificar un método particular del sistema a emulsificar se realizaron un número arbitrario de muestras que a medida que se observaban ciertas características de mejora se descartaban las que tuvieran complicaciones durante su desarrollo utilizando siempre los fundamentos teóricos citados en este trabajo de investigación.

Las emulsiones aceite en agua se formaron mediante las técnicas de inversión de fases y de emulsificación directa a diferentes temperaturas con un emulsificador (Lightnin, LabMaster BK223116) (Figura 5.2), un sistema de calentamiento conformado por una parrilla de calentamiento y una resistencia flexible de silicón controlada por un reóstato para homogenizar la temperatura durante las pruebas de laboratorio y una propela de aspas planas para disminuir el efecto de corte y aumentar el mezclado de los componentes (Figura 5.3) para formar flujos verticales y laterales mejorando la distribución de las fases a altas viscosidades. El equipo de agitación se controló a través de un programa (Mixer-Connect) en el que se indica la velocidad de agitación, tiempo y donde se evalúan los cambios en torque.

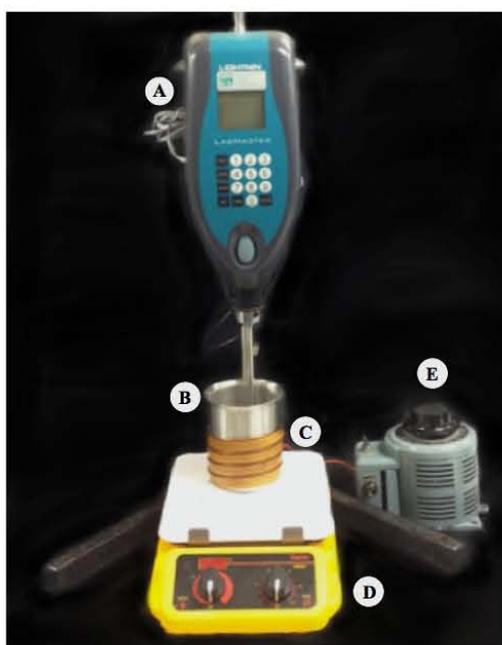


Figura 5.2. Sistema para emulsificación. A) Equipo de agitación (Lightnin, LabMaster), B)Vaso de acero inoxidable, C) Resistencia flexible de silicón controlada por un reóstato, D) Parrilla de calentamiento, E) Controlador de voltaje (Reóstato).

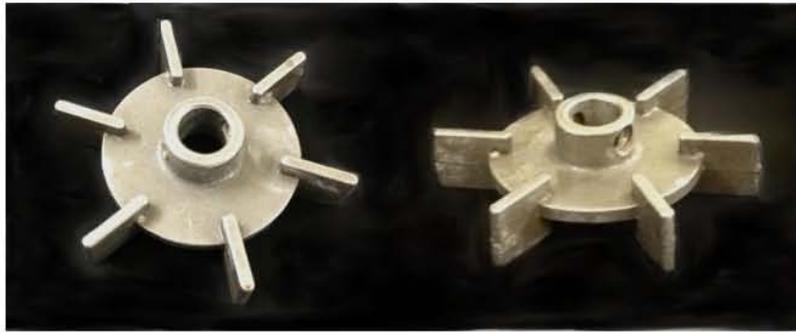


Figura 5.3. Propela de aspas planas.

Emulsificación inversa

Para formar una emulsión aceite en agua mediante inversión de fases, se inició con la fase oleosa a una temperatura superior al punto de fusión de la cera donde la mezcla de componentes se encuentre completamente incorporada (105°C) como fase continua. Se varió la concentración final de aceite (fase oleosa) adicionando aceite mineral parafínico en cierto número de muestras. La cantidad final de aceite mineral se evaluó en función de estabilidad de mezclas de aceite-OxPEWax. Se agrega el 30% de la fase acuosa, calentada previamente a 90°C , agitando con una velocidad de 600 rpm durante 10 minutos para sobrepasar la máxima viscosidad de la emulsión formada durante la inversión de fase. Después de este tiempo se adiciona el resto de la fase acuosa a temperatura ambiente. Concluida la adición de la fase acuosa las emulsiones preparadas se dejaron enfriar a temperatura ambiente ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Las emulsiones se colocaron en probetas de 100 ml con tapa y se registró el volumen de separación conforme el tiempo según fuese el caso. No se utilizó ningún tipo de conservador o fungicida.

Emulsificación directa

Para formar una emulsión aceite en agua mediante emulsificación directa, se inicia con la fase acuosa a una temperatura de 90°C , se agrega la fase oleosa a una temperatura donde la mezcla de componentes se encuentre completamente fundida e incorporada (120°C) goteando poco a poco la mezcla directamente en el vórtice de la fase acuosa formado durante la agitación. Las emulsiones preparadas se dejaron enfriar a temperatura ambiente ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Las emulsiones preparadas contienen concentraciones de tensoactivo que van del 1 al 15% p/v. Las velocidades de agitación seleccionadas fueron de 300 y 600 rpm. Las emulsiones se colocaron en probetas de 100 ml con tapa y

se registró el volumen de cremado conforme el tiempo según fuese el caso. No se utilizó ningún tipo de conservador o fungicida.

Se usaron hidróxido de sodio (NaOH), MEA, DEA y TEA como agentes neutralizantes de los grupos ácidos carboxílicos de la cera polietilénica en ambos procesos de emulsificación.

Diagramas ternarios

Se representó gráficamente en un diagrama ternario las emulsiones elaboradas indicando las cantidad de los diferentes componentes a presión y temperatura constante. Los componentes utilizados para conformar los diagramas fueron:

Componente en B	Componente en C	Componente en A
OxPEWax	Base	Agua
OxPEWax	Agua	LSS
Agua	Base	QS ₁
Base	OxPEWax	Aceite mineral
OxPEWax	Base	Agua
OxPEWax	Agua	LSS
Agua	Base	QS ₂

Tabla 5.1. Componentes utilizados para la representación gráfica en diagramas ternarios.

Estabilidad

La estabilidad se determino en base a si las muestras eran estables o no.

CAPÍTULO 6. DATOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

Solubilidad de las ceras polietilénicas con los diferentes componentes de la emulsión.

La solubilidad de la fase oleosa con los componentes utilizados para una emulsión permite conocer su afinidad y comportamiento a diferentes concentraciones y temperaturas. Permite evaluar las concentraciones permisibles a emplear durante el proceso de emulsificación así como brindar diferentes tipos de características al producto final. En las ceras polietilénicas, la solubilidad y estabilidad de los componentes después de ser fundidos juntos y alcanzar una temperatura ambiente nos indica la afinidad en el intervalo de temperatura de proceso con lo cual promoverá la estabilidad de ambos componentes dentro de la emulsión.

En un vaso de precipitados de 50 ml se adicionaron 20 gramos de la relación de los componentes a mezclar, el sistema se mantuvo bajo agitación constante durante el calentamiento. A continuación se muestran las tablas de solubilidad de los componentes al 1, 10, 35 y 50% p/p con las ceras Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico. Calentados a 105 y 120°C y después del enfriamiento a esas temperaturas a temperatura ambiental. Para las bases solo se determino la solubilidad al 1% p/p.

1%	Luwax OA2		Luwax OA5		Aceite mineral parafínico	
	105°C	T ambiental	120°C	T ambiental	105-120°C	T ambiental
QS ₁	S	S	S	S	S-S	S-S
QS ₂	S	S	S	S	S-S	S-S
Aceite mineral parafínico	S	S	S	S	NA	NA
MEA	S	S	S _C	D	D- S _C	D-I
DEA	S	S	S _C	D	D- S _C	D-I
TEA	S	S	S _C	D	D- S _C	D-I
NaOH	D	D	D	D	I-I	I-I

Tabla 6.1. Solubilidad de los componentes al 1% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafínico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento.

(S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S_C- Soluble con coloración, NA-No Aplica)

10%	Luwx OA2		Luwx OA5		Aceite mineral parafinico	
	105°C	T ambiental	120°C	T ambiental	105-120°C	T ambiental
QS ₁	S	S	S	S	S-S	S-S
QS ₂	S	S	S	S	S-S	S-S
Aceite mineral parafinico	S	S	S	S	NA	NA
MEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NaOH	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 6.2. Solubilidad de los componentes al 10% en Luwx OA2, Luwx OA5 y aceite mineral parafinico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento.

(S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S_C- Soluble con coloración, NA-No Aplica)

35%	Luwx OA2		Luwx OA5		Aceite mineral parafinico	
	105°C	T ambiental	120°C	T ambiental	105-120°C	T ambiental
QS ₁	S	S	S	S	S-S	S-S
QS ₂	S	S	S	S	S-S	I-I
Aceite mineral parafinico	S	S	S	S	NA	NA
MEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NaOH	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 6.3. Solubilidad de los componentes al 35% en Luwx OA2, Luwx OA5 y aceite mineral parafinico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento.

(S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S_C- Soluble con coloración, NA-No Aplica)

50%	Luwax OA2		Luwax OA5		Aceite mineral parafinico	
	105°C	T ambiental	120°C	T ambiental	105-120°C	T ambiental
QS ₁	S	S	S	S	S-S	S-S
QS ₂	S	S	S	S	S-S	I-I
Aceite mineral parafinico	S	S	S	S	NA	NA
MEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TEA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NaOH	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 6.4. Solubilidad de los componentes al 50% en Luwax OA2, Luwax OA5 y aceite mineral parafinico a 105 y 120°C y a temperatura ambiental después del calentamiento.

(S-soluble, D-dispersable, I-insoluble, S_C- Soluble con coloración, NA-No Aplica)

La solubilidad de QS₁ y aceite mineral es completa y estable en los intervalos de temperatura y concentración en los que se realizó la prueba. El QS₂ a concentraciones mayores del 35% al llegar a temperatura ambiente se observa nula dispersabilidad en el aceite mineral y la formación de dos fases, esto puede explicarse a la mayor cantidad de oxido de etileno comparado con el QS₁ que aunque es afin a la ceras y al aceite mineral su solubilidad es menor ya que las fuerzas de repulsión entre las cadenas alifáticas y el oxido de etileno aumentan, la disminución de la viscosidad es notoria en estas concentraciones. Las bases orgánicas MEA, DEA y TEA a temperaturas superiores a los 120°C comienzan a carbonizar incrementando el color café-marrón de la mezcla provocando que al llegar a temperatura ambiente se observen algunas partículas color café oscuro suspendidas en las mezclas de ceras polietilénicas y en el caso de aceite mineral la formación de dos fases y un color marrón de mayor intensidad comparado con las mezclas calentadas a 105°C. El hidróxido de sodio al reaccionar principalmente con los grupos de ácidos carboxílicos de las ceras polietilénicas forma la sal polietilénica (iónomero) [40] por lo que al disminuir la temperatura el hidróxido de sodio que no reaccionó se mantiene en la mezcla aunque no puede observarse debido a su solidificación. Con el aceite mineral el hidróxido de sodio se mantiene dispersado durante el calentamiento depositándose en el fondo del recipiente al llegar a temperatura ambiente formando una mezcla inestable. La solubilidad de las bases fue determinada solo al 1% en peso debido a que al ser utilizada como agente neutralizante de los grupos

ácidos de la cera polietilénica su concentración se encuentra en función de su número de ácido A , el cual no rebasa el 1% en función del peso de la cera.

Diagrama de fases Temperatura-Composición

El comportamiento del QS_1 en agua varía según la composición y la temperatura en la que se encuentre. A temperatura ambiente es dispersable entre el 1 y el 10% p/v de concentración observándose una solución blanca o semiturbia estable, a medida que se aumenta la temperatura la solución se torna de dispersable a opalescente (azul-transparente) y antes de formar dos fases declaradas la opalescencia se pierde completamente volviéndose turbia (Figura 6.1). Este comportamiento puede variar dependiendo de la referencia del observador al momento de la formación de turbidez. La velocidad de agitación influye de tal manera que a gradientes altos de calentamiento (250°C en la parrilla) y nula agitación se forman cristales líquidos de altas viscosidades observables en el momento en que la agitación disminuye formando un gel (Figura 6.2), es por eso que en este estudio se mantuvo una agitación constante para evitar su formación y poder observar la temperatura en la cual el tensoactivo deja de ser soluble en agua (punto de enturbiamiento) en cada una de las disoluciones.

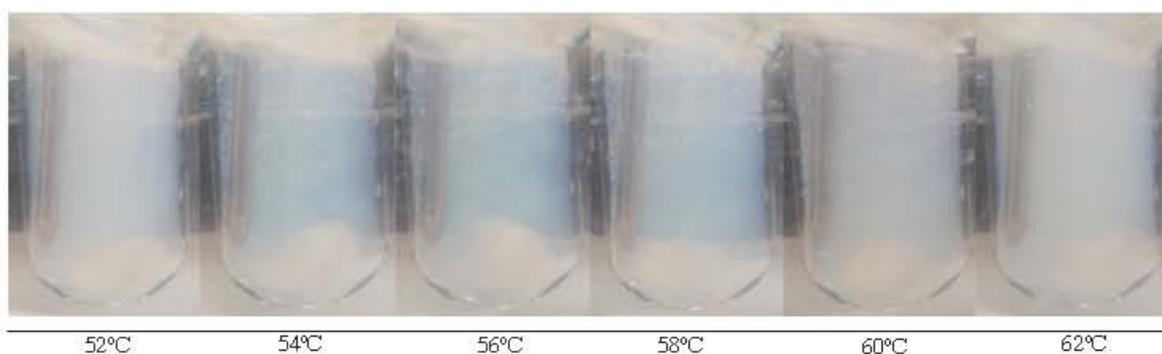


Figura 6.1. Punto de enturbiamiento de QS_1 al 5% p/v. A los 60°C la opalescencia desaparece, tornándose como referencia para indicar la formación de dos fases.

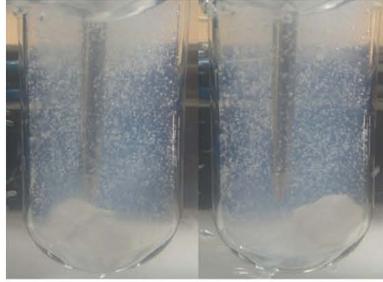


Figura 6.2. Cristales líquidos. La agitación se abate debido a la gelificación del sistema durante el calentamiento. La solución líquida aumenta su viscosidad considerablemente.

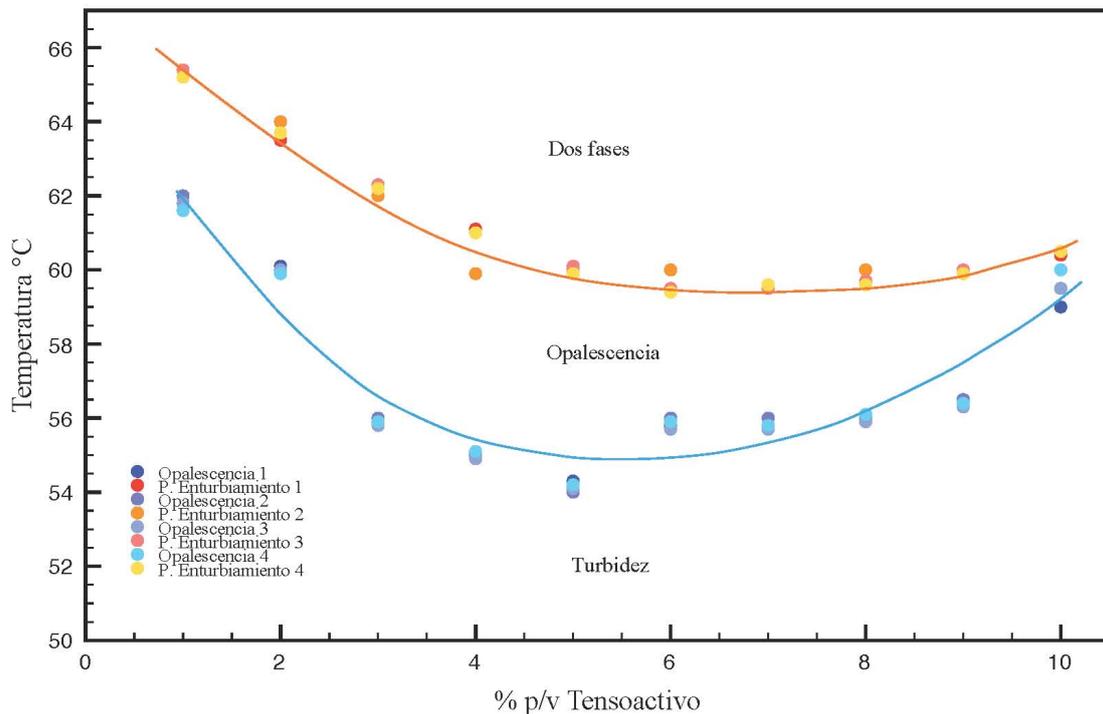


Figura 6.3. Diagrama de equilibrio de fases. Opalescencia y puntos de enturbiamiento promedio a diferentes concentraciones en %p/v del tensioactivo QS₁ en agua. Se muestran las tres zonas representativas: Zona de turbidez, opalescencia y de dos fases.

El comportamiento del QS₂ en agua varía según la composición y la temperatura en la que se encuentre, a temperatura ambiente es completamente soluble entre el 1 y el 10% de concentración, es decir, se observa una solución transparente estable en este intervalo de concentración. A medida que se aumenta la temperatura la solución se torna de transparente a opalescente (azul-transparente) y antes de formar dos fases la opalescencia se pierde volviéndose turbia (Figura 6.4). En este estudio se mantuvo una agitación contante para evitar la formación cristales líquidos y poder observar la temperatura en la cual el tensioactivo deja de ser soluble en agua (punto de enturbiamiento) de cada disolución.

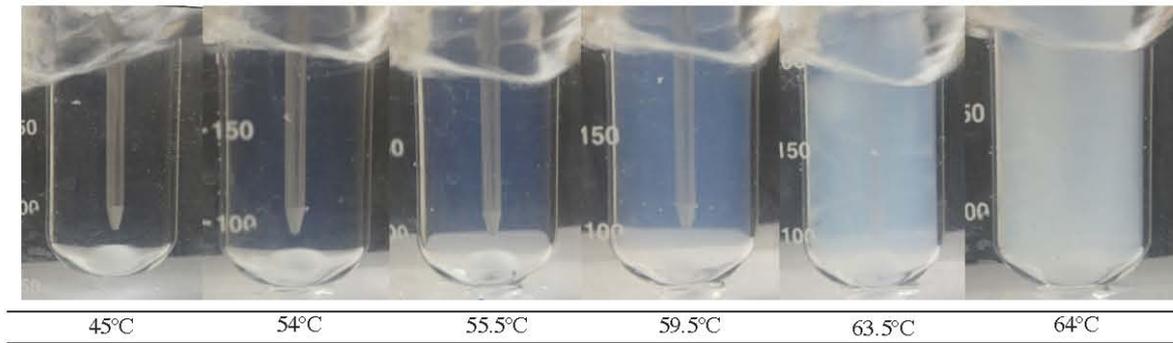


Figura 6.4. Punto de enturbiamiento de QS₂ al 5% p/v. A los 63.5°C la opalescencia desaparece.

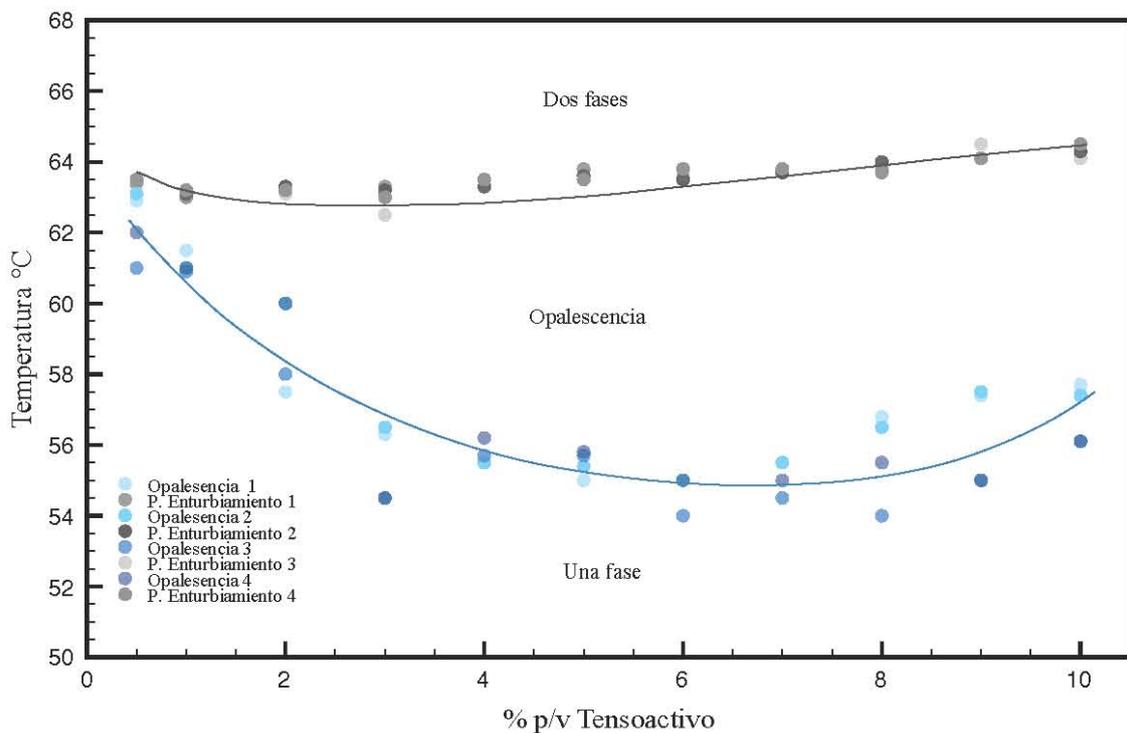


Figura 6.5. Diagrama de equilibrio de fases. Opalescencia y puntos de enturbiamiento a diferentes concentraciones en %p/v del tensioactivo QS₂ en agua. Se muestran las tres zonas representativas: Zona de una fase, opalescencia y de dos fases.

En el diagrama de fases del QS₁ el punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) se ubica al 6% de concentración del tensioactivo en agua (Figura 6.3), a diferencia del QS₂ que al no observarse la curva típica de un sistema de dos componentes donde no existe claramente un PCSI se toma como condición de referencia la concentración donde el intervalo de opalescencia sea máximo y lo más cercano al PCSI del QS₁ para las condiciones específicas de este trabajo de investigación (Figura 6.5), en el cual, para el proceso de emulsificación no se consume una cantidad mas allá del 6% en peso del QS₁

(PCSI) y del QS₂ en la mayoría de las emulsiones. Por lo tanto las concentraciones de tensoactivo para emulsificar la concentración máxima de OPEWax (18% en peso) se mantengan mayoritariamente al 5% de concentración en %p/v de ambos tensoactivos. Estas características específicas de los tensoactivos pueden cambiar dependiendo de la variación de pesos moleculares de cada tensoactivo, por lo que en trabajos específicos debe de analizarse y determinarse concretamente en cada una de estas propiedades en función de los requerimientos necesarios para el uso final de las emulsiones.

Tensoactivos en presencia de un hidrótopo

Tensoactivos + Lauril sulfato de sodio

El lauril sulfato de sodio (LSS) es un tensoactivo aniónico completamente soluble en agua que de acuerdo con la Tabla 2.7 tiene un HLB aproximado de 40, es usado con el propósito de solubilizar, dispersar y estabilizar tensoactivos, polímeros, fármacos e incluso proteínas [58]. En varias proporciones y temperaturas forma una sola fase sin llegar a separarse en un intervalo de concentración del 0.01 al 5% en agua destilada a 90°C. Un tensoactivo no iónico en mezcla con LSS aumenta su solubilidad, a este fenómeno se le conoce como hidrotropía.

La cantidad de LSS requerida para aumentar la solubilidad de los tensoactivos utilizados se determinó como aquella donde la mezcla de tensoactivo y co-tensioactivo (LSS) permaneciera opalescente y fuese observable una sola fase opalescente a 90°C, Tabla 6.5 y Tabla 6.6.

% p/v QS ₁ en agua	%p/v de LSS	T °C
1	0.010	90
4	0.030	90
5	0.040	90
6	0.070	90

Tabla 6.5. Concentración de LSS %p/v requerida para fijar la temperatura a 90°C en una sola fase.

% p/v QS ₂ en agua	%p/v de LSS	T °C
1	0.006	90
4	0.016	90
5	0.025	90
6	0.075	90

Tabla 6.6. Concentración de LSS %p/v requerida para fijar la temperatura a 90°C en una sola fase.

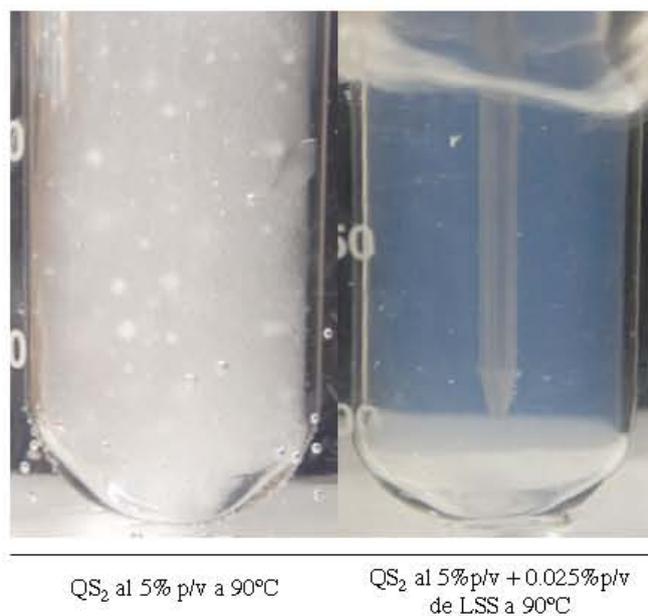


Figura 6.6. Solución de QS₂ al 5% p/v a 90°C sin y con LSS (Hidrótrofo).

La solubilidad del QS₂ aumenta formando una sola fase opalescente.

La importancia fundamental de la adición de este co-tensoactivo que funge como hidrótrofo de la mezcla tensoactivo-agua a 90°C, es mantener en una sola fase el tensoactivo no iónico a temperatura fija, en segundo término y no menos importante es, que al mantenerse opalescente la mezcla tensoactivo-agua la tensión superficial del sistema tiende a cero, promoviendo la emulsificación instantánea o facilitada de la fase oleosa (fase dispersa) en la fase continua (fase acuosa) razón por la cual no se sobrepasa la cantidad necesaria de LSS para mantener transparente la solución. Con este método se emplea la propiedad de los tensoactivos no iónicos de disminuir la tensión superficial a medida que aumenta la temperatura, previa formación de dos fases declaradas. Este fenómeno obedece al proceso de formación de emulsiones aceite en agua (O/W) vía emulsificación directa. En el proceso de inversión de fases el hidrótrofo adicionado al sistema promueve la estabilidad de la emulsión a medida que se aumenta la fase acuosa durante el proceso de inversión, en el momento que se abate al viscosidad a una

temperatura de 90°C donde ambas fases, oleosa y acuosa son líquidas, se evita que el sistema al pasar de una emulsión W/O a O/W sea inestable ya que el tensoactivo principal se mantiene soluble en todas proporciones.

Formación de emulsiones aceite en agua (O/W)

Existe información abundante sobre procesos generales y modelos de emulsificación de ceras polietilénicas oxidadas mediante inversión de fases y emulsificación directa para formar emulsiones aceite en agua. Sin embargo, es de interés el conocimiento y el porque de las condiciones particulares de proceso en función de los componentes que se utilizarán para la emulsificación, características, métodos de adición y cantidades idóneas de los elementos que intervienen en la estabilidad de este tipo de emulsiones en particular.

La cantidad de cera utilizada se decidió tomando en cuenta que concentraciones entre el 2% y el 18% en peso, son comúnmente utilizadas en emulsiones comerciales. La cantidad de base calculada dado el número de ácido reportado por la cera a utilizar y su cantidad, redondeada hacia el exceso para efectos prácticos para asegurar que todos los grupos funcionales reaccionen con las bases propuestas.

Ejemplo de cálculo:

Para 15 g de cera polietilénica oxidadada con un número de ácido A igual a 15mg KOH/g se necesita:

$$15g_{OPEWax} \times \frac{15 \text{ mg}_{KOH}}{1 g_{OPEWax}} \times \frac{1 g_{KOH}}{1000 \text{ mg}_{KOH}} \times \frac{1 \text{ mol}_{KOH}}{56.1 g_{KOH}} = 4.01 \times 10^{-3} \text{ mol}_{KOH} \quad (6.1)$$

$$4.01 \times 10^{-3} \text{ mol}_{KOH} = 4.01 \times 10^{-3} \text{ mol}_{MEA} \quad (6.2)$$

$$4.01 \times 10^{-3} \text{ mol}_{MEA} \times \frac{61.08 g_{MEA}}{1 \text{ mol}_{MEA}} = 0.244 g_{MEA} \cong 0.25 g_{MEA} \quad (6.3)$$

Resultado:

0.25 g de MEA se requieren para neutralizar los grupos funcionales presentes en 15 g de una OPEWax cuyo número de ácido es 15mg KOH/g.

Procesos de emulsificación.

En ambos procesos, inversión de fases y emulsificación directa, fue seleccionada la propela de aspas planas, ya que con otro tipo de propela no se obtuvo el mezclado ni la homogenización requerida para este tipo de emulsiones en particular, resultando esta propela idónea para ambos procesos. La velocidad de agitación (rpm) se determinó en base al tipo de proceso utilizado manteniendo constantes las variables del sistema de agitación y calentamiento para poder analizar la estabilidad de las emulsiones obtenidas en estas condiciones.

Inversión de fases

La técnica de inversión de fases consiste en iniciar con la fase oleosa como fase continua y adicionar la fase acuosa hasta saturar la emulsión que inicialmente es de agua en aceite invirtiendo las fases a una emulsión aceite en agua. Con esta técnica se obtuvieron 26 emulsiones estables de 36 condiciones evaluadas. Estas pruebas se efectuaron empleando NaOH, MEA, DEA y TEA como agentes neutralizantes de los grupos ácidos carboxílicos de las ceras polietilénicas oxidadas, se evaluó su funcionamiento en relación a la estabilidad mostrada. En la práctica se observó que el porcentaje de fase acuosa y la temperatura a la que se agrega a la fase oleosa para invertir la fase es determinante en la estabilidad final de la emulsión. Tomando estas consideraciones se seleccionó una cantidad específica de fase acuosa a agregar durante el proceso de inversión. El porcentaje de los agentes hidrótopos y bases utilizadas en la fase acuosa se seleccionó en base a los estudios realizados del LSS con el tensoactivo (QS₁) y el número de ácido de la cera respectivamente. Las emulsiones elaboradas se colocaron en probetas y se determinó visualmente la segregación de fases o separación, reportándolas como estables o inestables (Tabla 6.8). La mayoría de las emulsiones evaluadas resultaron en emulsiones estables debido a que mantuvieron una estabilidad visual sin segregación, cremación o separación de fases por un tiempo mínimo de 3 meses, las demás emulsiones segregaron en dos fases inmediatamente, otras fueron estables por algunas horas e incluso algunas cremaron a las pocas semanas.

Para las emulsiones que mostraron una estabilidad aprobada, el proceso para la emulsificación vía inversión de fases fue el siguiente: Se mezcló el aceite mineral parafínico, el QS₁, la amina correspondiente y la cera Luwax OA2 (según fuese el caso)

con agitación constante calentando hasta una temperatura de 105°C logrando una homogenización completa. Esta mezcla corresponde a la fase oleosa en todos los casos. La fase acuosa conformada por NaOH y el LSS (dependiendo del sistema), se mezcló con un 30% del agua total a utilizar, esta mezcla se calienta a una temperatura de 90°C adicionándose a la fase oleosa a un gasto de 10ml/min con una agitación constante con la propela de aspas planas durante 10 min con una velocidad de agitación de 600 rpm. De esta manera los grumos formados durante la inversión de las fases producidos por la alta viscosidad del medio desaparecen. Pasado este tiempo se agrega el agua restante a temperatura ambiente manteniendo la mezcla con agitación constante y sin calentamiento adicional hasta llegar a una temperatura de 30°C (28 min de agitación aproximadamente) disminuyendo la agitación a 300 rpm a partir de este tiempo y hasta los 30°C. Las variaciones en adición de la fase acuosa, tiempos de agitación, temperatura de ambas fases, velocidad de agitación, tiempo de enfriamiento, adición del agua restante, orden de mezclado de los componentes acuosos y variación en los gradientes de calentamiento en el sistema de emulsificación resulta en emulsiones inestables para estos componentes en específico.

Al agregar la amina en el sistema acuoso la solubilidad de el tensoactivo disminuye, por lo que para cada caso fue indispensable conocer la cantidad de LSS necesaria para mantener las condiciones de emulsificación donde el sistema tensoactivo-hidrótropo-amina se encontraran en una sola fase opalescente a 90°C durante la adición de la fase acuosa la inversión de fases (Tabla 6.7). Para lo cual, se evaluó la cantidad requerida de LSS para lograr una fase homogénea a los 90°C en función de cada una de las concentraciones de tensoactivo/amina y tensoactivo/NaOH empleadas.

Emulsión número	% p/v de QS ₁	% p/v de Base	Base empleada	% p/v LSS total a 90°C
1	1.5	0.05	NaOH	*
2	1.5	*	*	0.22
3	1.5	*	*	0.22
4	1.5	*	*	0.22
5	1.5	*	*	0.22
6	1.5	*	*	0.22
7	1.5	0.05	NaOH	0.22

8	1.5	0.06	NaOH	0.22
9	1.5	0.05	NaOH	0.22
10	1.5	0.08	NaOH	0.22
11	1	0.05	NaOH	0.15
12	1.5	0.05	NaOH	0.24
13	1	0.05	NaOH	0.22
14	10	1	NaOH	1.32
15	10	0.85	NaOH	1.32
16	10	0.8	NaOH	1.32
17	16	0.8	NaOH	2.37
18	10	0.97	NaOH	1.32
19	13	4	TEA	1.32
20	15	0.8	NaOH	1.45
21	2.4	0.05	NaOH	0.22
22	12	3.55	TEA	1.4
23	6	4	TEA	0.7
24	6	4	TEA	0.7
25	6	2	MEA	0.7
26	3	4.1	MEA	0.35
27	3	4	MEA	0.7
28	3	4	MEA	0.7
29	3	4	DEA	0.7
30	3	4	MEA	0.7
31	3	4	MEA	0.7
32	*	5	MEA	*
33	1	4.3	MEA	0.23
34	3	4	DEA	0.7
35	5	0.16	NaOH	0.025
36	5	0.8	NaOH	0.025

Tabla 6.7. Concentración (%p/v) de QS₁, base y LSS empleados para cada emulsión.

(* No se utilizó componente).

Emulsión número	Base	% de sólidos no acuosos	Estabilidad
1	NaOH	11.55	Inestable
2	*	15.15	Estable
3	*	9.22	Estable
4	*	9.22	Estable
5	*	9.22	Estable
6	*	9.22	Estable
7	NaOH	9.27	Estable
8	NaOH	9.28	Estable
9	NaOH	8.27	Estable
10	NaOH	9.30	Estable
11	NaOH	8.70	Estable
12	NaOH	7.79	Estable
13	NaOH	8.77	Estable
14	NaOH	42.32	Estable
15	NaOH	27.17	Estable
16	NaOH	32.12	Estable
17	NaOH	39.17	Estable
18	NaOH	35.16	Estable
19	TEA	38.32	Estable
20	NaOH	32.25	Inestable

Continúa...

21	NaOH	5.17	Estable
22	TEA	32.55	Estable
23	TEA	26.30	Estable
24	TEA	26.30	Estable
25	MEA	24.30	Inestable
26	MEA	22.45	Inestable
27	MEA	22.70	Inestable
28	MEA	21.70	Inestable
29	DEA	21.70	Inestable
30	MEA	19.70	Inestable
31	MEA	18.70	Estable
32	MEA	16.00	Inestable
33	MEA	17.53	Inestable
34	DEA	19.70	Estable
35	NaOH	21.68	Estable
36	NaOH	21.42	Estable

Tabla 6.8. Estabilidad, %p de sólidos no acuosos y base empleada de las emulsiones con QS₁ mediante inversión de fases. (* No se utilizó base)

Diagramas ternarios de las emulsiones elaboradas con QS₁

El ternario central en la Figura 6.7 tiene como base los componentes oleosos (OxPEWax y aceite mineral) junto con la base en turno (NaOH o amina); componentes que a su vez se muestran como el ternario A para mayor claridad gráfica. La fase acuosa esta constituida par agua, emulsificante (QS₁) e hidrótropo (LSS). Cada uno de estos tensoactivos se representa de manera independiente por ternarios; a la derecha en el ternario B se representa la concentración de emulsificante en las líneas paralelas a su propia base mientras que el ternario C indica en sus líneas paralelas la concentración de LSS.

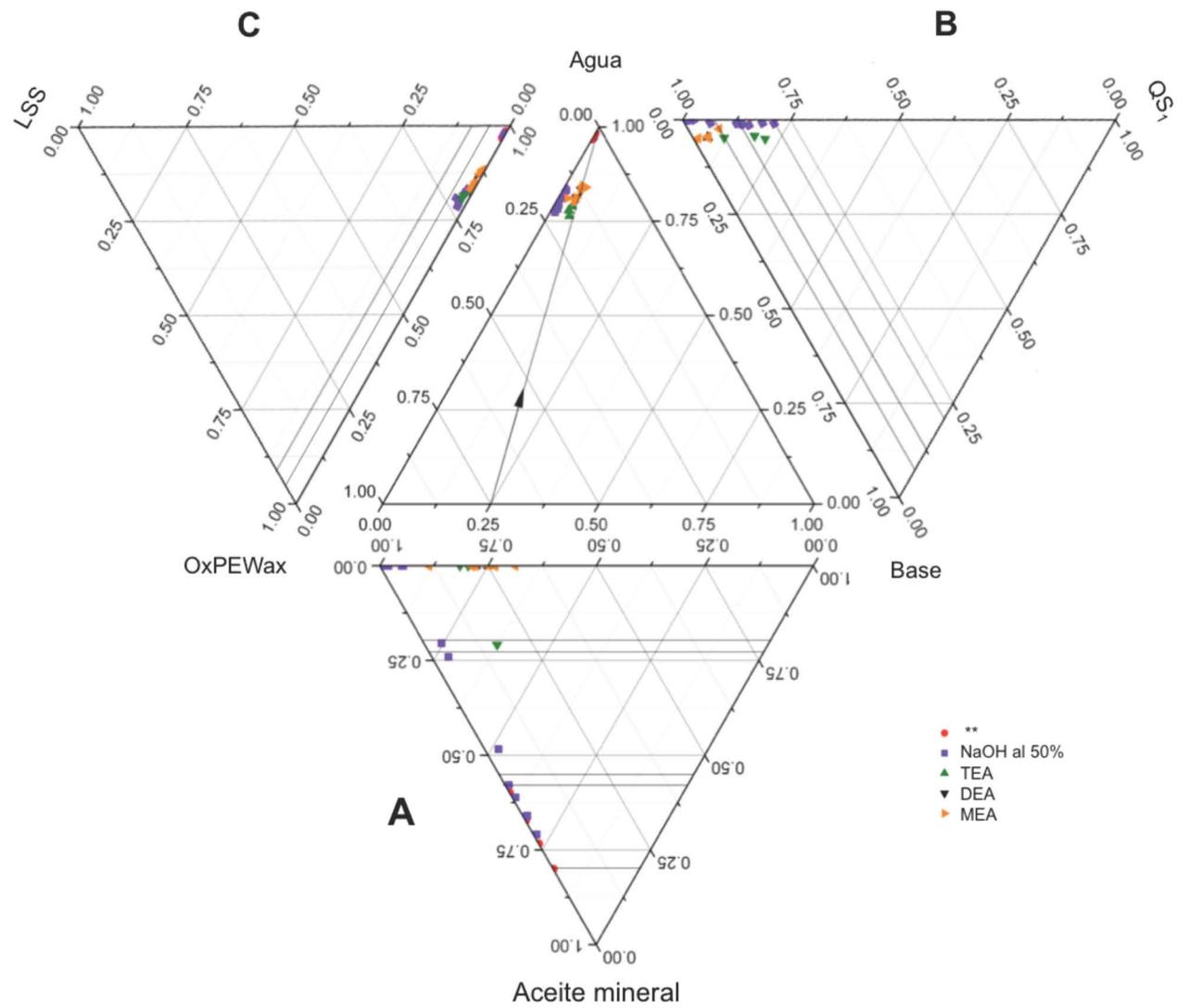


Figura 6.7. Diagrama ternario de los componentes: OxPEWax-Base-Agua (En el centro).
 Base-OxPEWax-Aceite mineral (A). Agua-Base-QS₁ (B). OxPEWax-Agua-LSS (C).

Entre las características observadas en las emulsiones estables se encuentran: efectos viscosos, concentración de tensoactivo y relación base:fase oleosa. Las emulsiones estables caracterizadas por efectos viscosos fueron aquellas donde la concentración de tensoactivo es igual o mayor al 6% en peso; estas emulsiones fueron elaboradas con NaOH y TEA. Emulsiones estables donde la concentración de tensoactivo fue del 5% p/v conservaron una relación tensoactivo/fase oleosa de 1:5 empleando NaOH, aminoras e incluso sin la adición de base alcalina. La relación de la base empleada en proporción con la fase oleosa para la obtención de emulsiones estables ocupando NaOH fue de 1:5, para MEA de 2:7, para DEA de 1:4 y para TEA de 1:3. Por ejemplo: La muestra ocho contiene 1.5% de tensoactivo y 7.5% de fase oleosa neutralizada con NaOH, la muestra cinco cuyas concentraciones de tensoactivo-fase oleosa son equivalentes a la muestra ocho resultaron en emulsiones estables, pero, en el segundo caso no se empleó base alcalina (Apéndice, Tabla 7.10).

Emulsificación directa

La técnica de emulsificación directa consiste en iniciar con la fase acuosa como fase continua y adicionar la fase oleosa directamente para obtener una emulsión aceite en agua. Con esta técnica se obtuvieron 10 emulsiones estables de 10 condiciones evaluadas. Estas pruebas se efectuaron empleando NaOH, MEA y TEA como bases alcalinas para neutralizar los grupos ácidos carboxílicos de la cera polietilénica oxidada, su funcionamiento fue evaluado en relación a la estabilidad mostrada. En la práctica se observó que la temperatura a la que se mantiene la fase acuosa y la velocidad de adición de la fase oleosa a la fase continua durante proceso son factores determinantes en la estabilidad final de la emulsión. Tomando estas consideraciones se seleccionó la cantidad específica de fase acuosa a emplear y el gasto requerido de la fase oleosa. El porcentaje del agente hidrótopo empleado en la fase acuosa se seleccionó en base a los estudios realizados del LSS con el tensoactivo (QS₂), la cantidad de base empleada se determinó en función del número de ácido *A* de la cera. Las emulsiones elaboradas se colocaron en probetas y se determinó visualmente la segregación de fases o separación, reportándolas como estables o inestables (Tabla 6.10). Las emulsiones evaluadas resultaron en emulsiones estables debido a que mantuvieron una estabilidad visual sin segregación, cremación o separación de fases por un tiempo mayor a 3 meses.

El proceso empleado para la emulsificación directa fue el siguiente: Se mezcló el LSS y el NaOH (dependiendo del sistema) con el agua total mediante agitación constante calentando hasta una temperatura de 90°C logrando una homogenización completa. Esta mezcla corresponde a la fase acuosa en todos los casos. La fase oleosa conformada por el tensoactivo (QS₂), la cera Luwax OA5 y la amina correspondiente se mezcló con agitación constante calentándose a una temperatura de 120°C para su posterior adición a la fase acuosa a un gasto de 4ml/min con una agitación constante con la propela de aspas planas durante 10 min con una velocidad de agitación de 600 rpm. Pasado este tiempo se concluye el calentamiento manteniendo la mezcla a una agitación de 300 rpm hasta llegar a una temperatura de 40°C (35 min aproximadamente).

Al agregar la amina en el sistema acuoso la solubilidad de el tensoactivo disminuye, por lo que para cada caso fue indispensable conocer la cantidad de LSS necesaria para mantener las condiciones de emulsificación donde el sistema tensoactivo-hidrótropo-amina se encontrara en una sola fase opalescente a 90°C durante la adición de la fase oleosa en todo intervalo de temperatura al realizar la emulsificación directa (Tabla 6.9). Para lo cual, se evaluó la cantidad requerida de LSS para obtener una fase homogénea a los 90°C en función de cada una de las concentraciones de tensoactivo/amina y tensoactivo/NaOH empleadas.

Emulsión número	% p/v de QS ₂	% p/v de Base	Base empleada	% p/v LSS total a 90°C
1	5	3.00	MEA	0.025
2	5	3.00	MEA	0.055
3	5	3.00	MEA	0.075
4	5	0.25	MEA	0.035
5	5	0.60	TEA	0.025
6	5	0.20	NaOH	0.025
7	5	0.25	MEA	0.030
8	4.1	0.60	TEA	0.160
9	4	0.70	TEA	0.160
10	4.1	0.60	TEA	0.130

Tabla 6.9. Concentración (%p/v) de QS₂, base y LSS empleados para cada emulsión.

Emulsión número	Base empleada	% de sólidos no acuosos	Estabilidad
1	MEA	23.62	Estable
2	MEA	23.05	Estable
3	MEA	26.07	Estable
4	MEA	23.28	Estable
5	TEA	23.62	Estable
6	NaOH	23.42	Estable
7	MEA	23.28	Estable
8	TEA	22.86	Estable
9	TEA	22.86	Estable
10	TEA	22.83	Estable

Tabla 6.10. Estabilidad, %p/v de sólidos no acuosos y base utilizada de las emulsiones elaboradas mediante emulsificación directa.

Diagrama ternario de las emulsiones elaboradas con QS₂

El ternario central en la Figura 6.8 tiene como base el componente oleoso (OxPEWax) junto con la base en turno (NaOH o amina). La fase acuosa esta constituida por agua, emulsificante (QS₂) e hidrótopo (LSS). Cada uno de estos tensoactivos se representa de manera independiente por ternarios; a la derecha en el ternario B se representa la concentración de emulsificante en las líneas paralelas a su propia base mientras que el ternario A indica en sus líneas paralelas la concentración de LSS. Todas las emulsiones mostradas fueron estables.

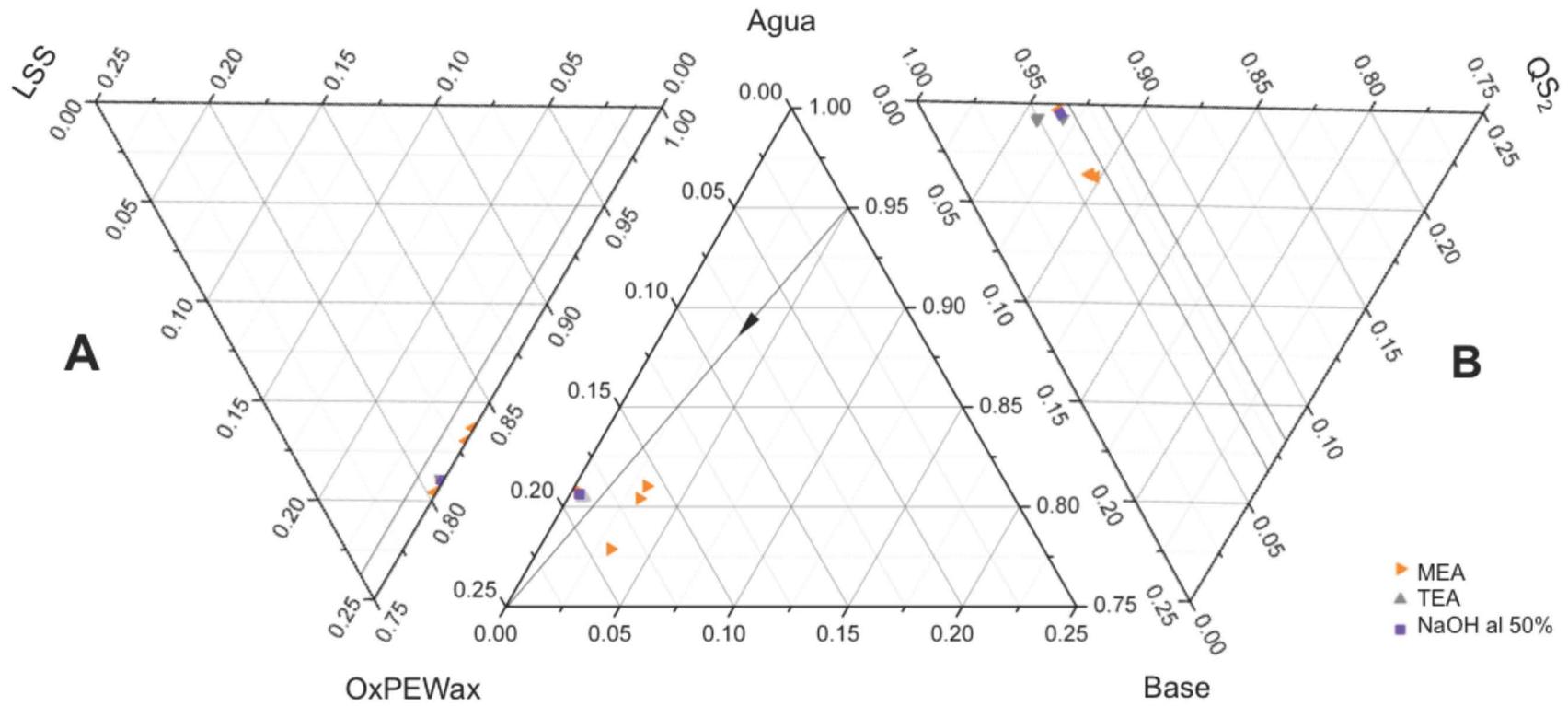


Figura 6.8. Diagrama ternario de los componentes:
 OxPEWax-Base-Agua (centro), OxPEWax-Agua-LSS (A), Agua-Base-QS₂ (B).

La concentración de tensoactivo empleada fue del 4% y 5% en p/v, cantidad cercana e igual al PCSI estimado para QS₂ respectivamente. Se empleó el 15% y 18% en p/v de cera como fase oleosa para la emulsión. La relación tensoactivo/OxPEWax suficiente para lograr la emulsificación de la cera en agua mediante la técnica de emulsificación directa es de 5:18 (QS₂:OxPEWax). La concentración de la base empleada se evaluó a partir de la concentración estequiométrica para neutralizar la cera en función de su número de ácido y al exceso para asegurar la neutralización de los grupos ácidos carboxílicos. Para las muestras dos y tres donde se empleó MEA como base en concentración en exceso (Apéndice, Tabla 7.11) se obtuvieron emulsiones amarillentas transparentes, lo que sugiere la presencia de microemulsiones donde se empleó el 15% y 18%p/v de OxPEWax y el 5% de QS₂ en ambos casos.

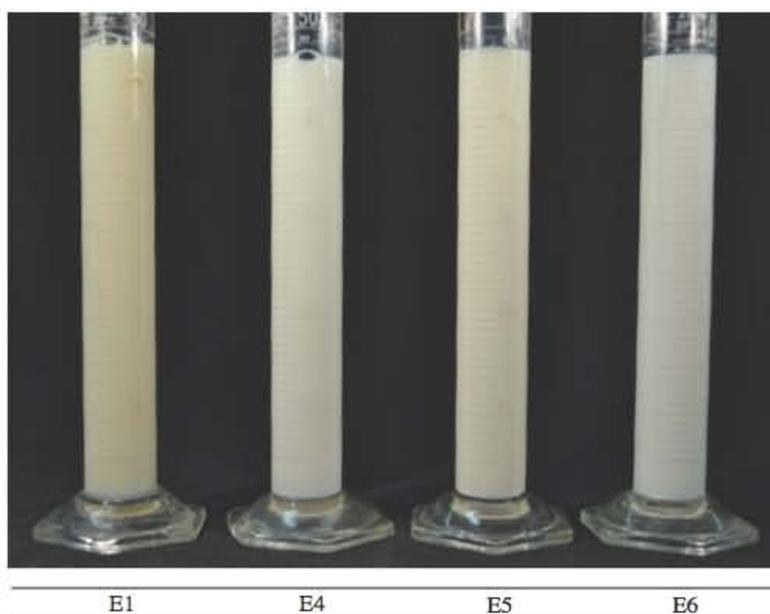


Figura 6.9. Emulsiones 1,4,5 y 6 producidas con QS₂ (Tabla 6.10).

Emulsiones lechosas estables.



Figura 6.10. Emulsiones 2 y 3 producidas con QS_2 (Tabla 6.10).
Microemulsiones estables.

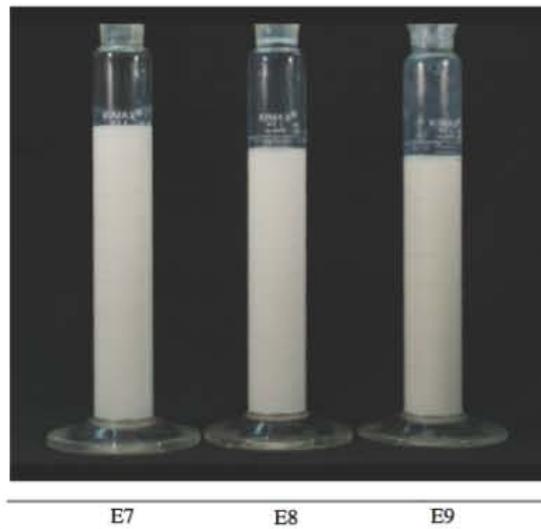


Figura 6.11. Emulsiones 7,8 y 9 producidas con QS_2 (Tabla 6.10).
Emulsiones lechosas estables.

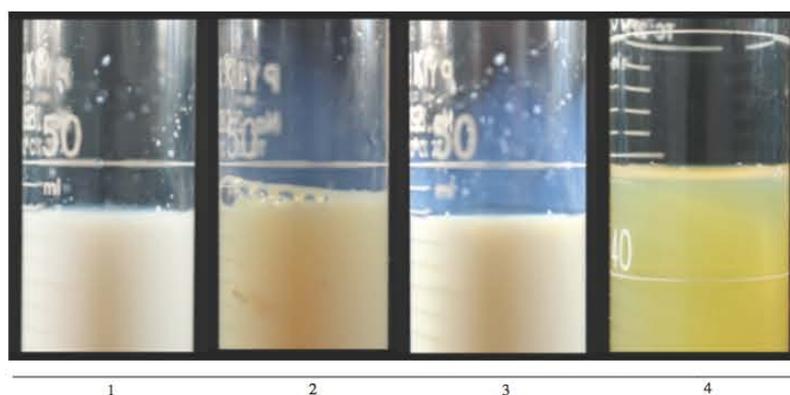


Figura 6.12. Las imágenes 1,2 y 3 muestran una capa opalescente producida por el tamaño de partícula de las emulsiones. La imagen 4 al ser una microemulsión la opalescencia es casi imperceptible.

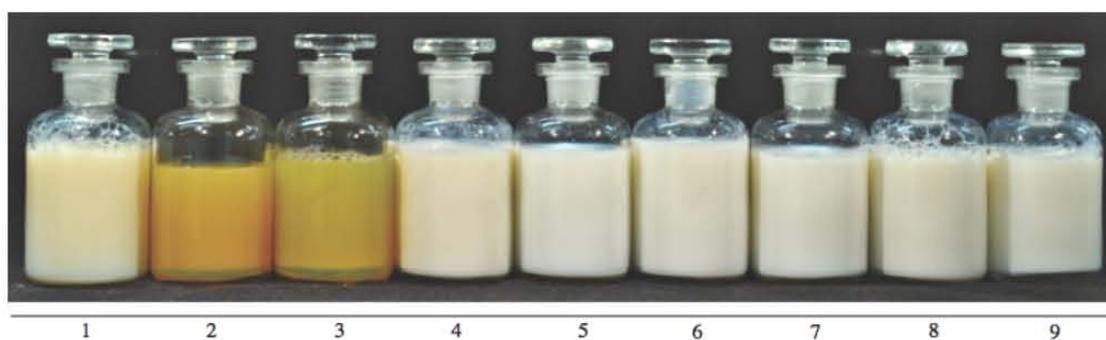


Figura 6.13. Las emulsiones producidas con QS₂ realizadas en el año 2010 continúan estables al año en curso 2013 (Tabla 6.10).

Conclusiones

El grado de oxidación de las ceras polietilénicas tiene como función aumentar la solubilidad de la cera cuando reacciona con un agente alcalino y formar la sal correspondiente de los grupos funcionales *reactantes*. El aceite mineral parafínico favorece la solubilización de la OxPEWax mejorando el proceso de emulsificación al actuar como soporte, plastificante y solvente.

El HLB calculado para los tensoactivos QS₁ y QS₂ (Ecuación 2.7) es de 11.6 y 12.3, respectivamente. Este tipo de tensoactivos no iónicos son empleados como emulsificantes O/W, *suprimiendo* la incompatibilidad que pudiera existir entre las cargas iónicas de los componentes que conforman la emulsión y las diferencias en los intervalos de pH presentes durante proceso.

El diagrama de equilibrio de fases Temperatura vs Composición del sistema agua-tensoactivo, indica un punto crítico de solubilidad inferior que asegura condiciones de operación en una sola fase, lo que permite seleccionar la composición adecuada del tensoactivo para el proceso de emulsificación. El sistema agua-QS₁ presenta un PCSI a 60°C, esta temperatura corresponde a una concentración de 6% p/v. El sistema agua-QS₂ no presentó un PCSI típico por lo que se consideró como concentración de referencia para el PCSI al 5% de tensoactivo en agua, concentración promedio en la cual el intervalo de opalescencia es el más amplio.

Las bases empleadas para neutralizar los grupos ácidos de las ceras polietilénicas oxidadas, promovieron la estabilidad de la emulsión al formar iones solubles en agua, derivados de los grupos ácidos y facilitando la emulsificación en conjunto con los demás componentes. Un exceso de base mejora la estabilidad de la emulsión, con la aparente formación de microemulsiones. Para el proceso vía inversión de fases, las emulsiones producidas con NaOH y TEA presentaron mayor estabilidad frente a las realizadas con MEA y DEA. En el proceso vía emulsificación directa, se obtuvieron emulsiones estables bajo las condiciones evaluadas con NaOH, MEA y TEA; con MEA en exceso se infiere la posible obtención de microemulsiones dada la apariencia física de las muestras.

El efecto hidrotópico del LSS con los tensoactivos no iónicos, favorece la estabilidad de la emulsión y del tensoactivo durante el proceso de emulsificación (diferentes gradientes de concentración y temperatura del sistema) al mantener en una sola fase al tensoactivo, cuya concentración se encuentra en las vecindades del PCSI. El promover su solubilización a altas temperaturas permite fijar un sistema donde el tensoactivo sea soluble a tensiones superficiales bajas a concentraciones suficientes de LSS, a 90°C la mezcla tensoactivo+LSS se mantiene opalescente justo antes de la segregación de fases. Este fenómeno permite evaluar la cantidad adecuada de tensoactivo no iónico apropiada para el proceso. La base empleada disminuye la solubilidad del tensoactivo en agua a diferentes concentraciones y temperaturas, por lo que es necesario evaluar experimentalmente la cantidad del agente hidrotópico para mantener en una sola fase la mezcla tensoactivo no iónico-base (Amina o NaOH) a la temperatura requerida. Las relaciones tensoactivo no ionio-LSS para ambos tensoactivos, donde las emulsiones resultantes fueron estables son: 1:87 para LSS-QS₁ y 1:80 para LSS-QS₂. La relación general de emulsificante (tensoactivo no iónico)/fase oleosa (cera polietilénica o cera

polietilénica+aceite mineral) para QS_1 y QS_2 fue de 5:18 donde las emulsiones resultantes fueron estables considerando la máxima cantidad de fase dispersa empleada. El tiempo de vida de las emulsiones con QS_1 y QS_2 es mayor después de tres meses de observación producidas tanto por vía inversión de fases, como emulsificación directa, respectivamente.

El calentamiento homogéneo evita la solidificación de la fase oleosa durante ambos procesos de emulsificación. En la emulsificación por inversión de fases (W/O a O/W), la cantidad de fase acuosa adicionada al inicio del proceso, necesita ser menor a la cantidad donde se encuentran las zonas de máxima viscosidad durante la inversión. Para lograr una homogenización completa a una velocidad de agitación de 300 rpm, las concentraciones necesitan sobrepasar la zona de máxima viscosidad de la inversión aumentando la agitación a 600 rpm, para homogenizar el sistema por completo antes de adicionar la fase acuosa restante; esto facilita el mezclado de las fases y mejora la estabilidad final de la emulsión siempre y cuando se mantenga una temperatura constante. En el proceso de emulsificación directa, la adición lenta y constante de la fase oleosa a la fase acuosa directamente en el vórtice de mezclado, promueve la incorporación de la mezcla en la fase continua a una velocidad de agitación de 600 rpm, evitando la formación de grumos.

El estudio de las propiedades de los componentes utilizados para este trabajo de investigación da a conocer los parámetros necesarios para la obtención de emulsiones estables con concentraciones variables de la fase dispersa. Al tener una fase oleosa conformada por una cera polietilénica oxidada con punto de fusión arriba del punto de ebullición del agua, se establecieron las temperaturas idóneas para su incorporación en la fase continua. Con estos datos obtenidos a nivel laboratorio, es posible extrapolar las condiciones a nivel industrial para la disminución de costos en materias primas, mejoras de proceso, control de calidad y aplicación de emulsiones con ceras polietilénicas, así como la posibilidad de intercambio del tensoactivo.

7.APÉNDICE

Tablas

	Análisis 1		Análisis 2		Análisis 3		Análisis 4	
% p/v	Temperatura de opalescencia	Temperatura de enturbiamiento	Temperatura de opalescencia	Temperatura de enturbiamiento	Temperatura de opalescencia	Temperatura de enturbiamiento	Temperatura de opalescencia	Temperatura de enturbiamiento
1	61.8	65.2	62.0	65.4	61.8	65.4	61.6	65.2
2	60.1	63.5	60.0	64.0	60.0	63.7	59.9	63.7
3	56.0	62.2	56.0	62.0	55.8	62.3	55.9	62.2
4	55.0	61.1	55.0	59.9	54.9	61.0	55.1	61.0
5	54.3	59.9	54.0	60.0	54.1	60.1	54.2	59.9
6	55.8	59.4	56.0	60.0	55.7	59.5	55.9	59.4
7	56.0	59.6	56.0	59.5	55.7	59.5	55.8	59.6
8	56.1	59.6	56.0	60.0	55.9	59.7	56.1	59.6
9	56.5	59.9	56.5	59.9	56.3	60.0	56.4	59.9
10	55.1	60.4	60.0	60.5	59.5	60.5	60.0	60.5

Tabla 7.1. Equilibrio de fases QS₁ en agua. Puntos de enturbiamiento.

	Análisis 1		Análisis 2		Análisis 3		Análisis 4	
% p/v	Temperatura de opalescencia	Temperatura de enturbiamiento						
0.5	62.9	63.4	63.1	63.5	61.0	63.5	62.0	63.5
1	61.5	63.0	61.0	63.1	60.9	63.0	61.0	63.2
2	57.5	63.2	60.0	63.3	58.0	63.1	60.0	63.2
3	56.3	63.3	56.5	63.2	54.5	62.5	54.5	63.0
4	55.5	63.3	55.5	63.3	55.7	63.3	56.2	63.5
5	55.0	63.8	55.4	63.6	55.7	63.6	55.8	63.5
6	55.0	63.8	55.0	63.5	54.0	63.6	55.0	63.8
7	55.5	63.8	55.5	63.7	54.5	63.8	55.0	63.8
8	56.8	63.8	56.5	64.0	54.0	64.0	55.5	63.7
9	57.4	64.1	57.5	64.1	55.0	64.5	55.0	64.1
10	57.7	64.5	57.4	64.3	56.1	64.1	56.1	64.5

Tabla 7.2. Equilibrio de fases QS₂ en agua. Puntos de enturbiamiento.

Datos ternario con QS₁

Datos parametrizados del ternario central

A	B	C
Base	Agua	OxPEWax
0.0006	0.9773	0.0221
0.0000	0.9722	0.0278
0.0000	0.9837	0.0163
0.0000	0.9784	0.0216
0.0000	0.9732	0.0268
0.0000	0.9680	0.0320
0.0005	0.9779	0.0216
0.0006	0.9726	0.0268
0.0005	0.9730	0.0265
0.0009	0.9723	0.0268
0.0005	0.9728	0.0266
0.0005	0.9731	0.0264
0.0005	0.9728	0.0267
0.0136	0.7828	0.2036
0.0096	0.8213	0.1691
0.0096	0.8112	0.1793
0.0104	0.7938	0.1957
0.0116	0.7737	0.2148
0.0496	0.7645	0.1859
0.0096	0.8109	0.1795
0.0005	0.9738	0.0257
0.0410	0.7789	0.1801
0.0429	0.7899	0.1672
0.0429	0.7899	0.1672
0.0214	0.8114	0.1672
0.0424	0.8024	0.1552
0.0415	0.8027	0.1558
0.0415	0.8131	0.1454
0.0415	0.8131	0.1454

0.0415	0.8339	0.1246
0.0415	0.8442	0.1142
0.0500	0.8400	0.1100
0.0435	0.8350	0.1215
0.0415	0.8339	0.1246
0.0017	0.8378	0.1605
0.0085	0.8326	0.1589

Tabla 7.3. Datos parametrizados para diagrama ternario central con los componentes:

Base - Agua - OxPEWax.

Datos parametrizados del ternario lateral izquierdo

A	B	C
Agua	LSS	OxPEWax
0.9779	0.0000	0.0221
0.9697	0.0025	0.0278
0.9814	0.0024	0.0162
0.9761	0.0024	0.0215
0.9709	0.0024	0.0267
0.9657	0.0023	0.0319
0.9761	0.0024	0.0215
0.9709	0.0024	0.0268
0.9712	0.0023	0.0265
0.9709	0.0024	0.0268
0.9718	0.0016	0.0266
0.9711	0.0025	0.0263
0.9710	0.0023	0.0266
0.7795	0.0178	0.2027
0.8169	0.0148	0.1683
0.8062	0.0157	0.1781
0.7779	0.0303	0.1918
0.7704	0.0157	0.2139
0.7908	0.0169	0.1923
0.8046	0.0172	0.1781

0.9721	0.0023	0.0256
0.7987	0.0166	0.1847
0.8189	0.0078	0.1733
0.8189	0.0078	0.1733
0.8228	0.0076	0.1696
0.8348	0.0038	0.1615
0.8312	0.0075	0.1613
0.8419	0.0075	0.1505
0.8419	0.0075	0.1505
0.8634	0.0075	0.1290
0.8742	0.0075	0.1183
0.8842	0.0000	0.1158
0.8709	0.0024	0.1267
0.8634	0.0075	0.1290
0.8390	0.0003	0.1607
0.8395	0.0003	0.1603

Tabla 7.4. Datos parametrizados para diagrama ternario lateral izquierdo con los componentes:
Agua- LSS -OxPEWax.

Datos parametrizados del ternario lateral derecho

A	B	C
Base	QS ₁	Agua
0.0006	0.0167	0.9828
0.0000	0.0174	0.9826
0.0000	0.0163	0.9837
0.0000	0.0163	0.9837
0.0000	0.0163	0.9837
0.0000	0.0163	0.9837
0.0005	0.0163	0.9832
0.0007	0.0163	0.9831
0.0005	0.0161	0.9834
0.0009	0.0163	0.9829
0.0005	0.0108	0.9886

0.0005	0.0160	0.9835
0.0005	0.0108	0.9886
0.0146	0.1456	0.8398
0.0102	0.1195	0.8703
0.0102	0.1271	0.8627
0.0103	0.2061	0.7836
0.0128	0.1319	0.8553
0.0508	0.1652	0.7839
0.0096	0.1795	0.8109
0.0005	0.0247	0.9748
0.0428	0.1446	0.8127
0.0478	0.0717	0.8805
0.0478	0.0717	0.8805
0.0239	0.0717	0.9044
0.0484	0.0354	0.9161
0.0474	0.0356	0.9170
0.0469	0.0352	0.9179
0.0469	0.0352	0.9179
0.0458	0.0344	0.9198
0.0453	0.0340	0.9207
0.0562	0.0000	0.9438
0.0490	0.0114	0.9396
0.0458	0.0344	0.9198
0.0019	0.0599	0.9382
0.0095	0.0593	0.9313

Tabla 7.5. Datos parametrizados para diagrama ternario lateral derecho con los componentes:
Base- QS₁-Agua.

Datos parametrizados del ternario inferior

A	B	C
OxPEWax	Aceite mineral	Base
0.3306	0.6612	0.0083
0.3271	0.6729	0.0000
0.2000	0.8000	0.0000
0.2667	0.7333	0.0000
0.3333	0.6667	0.0000
0.4000	0.6000	0.0000
0.2837	0.7092	0.0071
0.3307	0.6614	0.0079
0.3817	0.6107	0.0076
0.3298	0.6596	0.0106
0.3311	0.6623	0.0066
0.4132	0.5785	0.0083
0.3311	0.6623	0.0066
0.4839	0.4839	0.0323
0.9464	0.0000	0.0536
0.7212	0.2404	0.0385
0.7212	0.2404	0.0385
0.7550	0.2043	0.0407
0.6250	0.2083	0.1667
0.9494	0.0000	0.0506
0.9804	0.0000	0.0196
0.8146	0.0000	0.1854
0.7959	0.0000	0.2041
0.7959	0.0000	0.2041
0.8864	0.0000	0.1136
0.7853	0.0000	0.2147
0.7895	0.0000	0.2105
0.7778	0.0000	0.2222
0.7778	0.0000	0.2222
0.7500	0.0000	0.2500

0.7333	0.0000	0.2667
0.6875	0.0000	0.3125
0.7362	0.0000	0.2638
0.7500	0.0000	0.2500
0.9894	0.0000	0.0106
0.9494	0.0000	0.0506

Tabla 7.6. Datos parametrizados para diagrama ternario de los componentes:
OxPEWax- Aceite mineral- Base.

Datos ternario con QS₂

Datos parametrizados del ternario central

A	B	C
Base	Agua	OxPEWax
0.0316	0.8042	0.1643
0.0316	0.8104	0.1580
0.0316	0.7788	0.1896
0.0026	0.8078	0.1895
0.0063	0.8042	0.1895
0.0042	0.8063	0.1895
0.0026	0.8078	0.1895
0.0063	0.8057	0.1880
0.0073	0.8049	0.1878
0.0063	0.8058	0.1880

Tabla 7.7. Datos parametrizados para diagrama ternario central con los componentes:
Base - Agua - OxPEWax.

Datos parametrizados del ternario lateral izquierdo

A	B	C
Agua	LSS	OxPEW _{ax}
0.8302	0.0003	0.1696
0.8364	0.0006	0.1630
0.8035	0.0008	0.1957
0.8097	0.0004	0.1900
0.8091	0.0003	0.1907
0.8095	0.0003	0.1903
0.8097	0.0003	0.1900
0.8094	0.0017	0.1889
0.8094	0.0017	0.1889
0.8098	0.0014	0.1889

Tabla 7.8. Datos parametrizados para diagrama ternario de los componentes:
Agua -LSS - OxPEW_{ax}.

Datos parametrizados del ternario lateral derecho

A	B	C
Base	QS ₂	Agua
0.0356	0.0593	0.9052
0.0353	0.0589	0.9058
0.0366	0.0610	0.9023
0.0031	0.0610	0.9359
0.0073	0.0610	0.9317
0.0049	0.0610	0.9341
0.0030	0.0610	0.9360
0.0073	0.0501	0.9426
0.0086	0.0489	0.9426
0.0073	0.0501	0.9426

Tabla 7.9. Datos parametrizados para diagrama ternario lateral derecho con los componentes:
Base- QS₂ - Agua.

Emulsiones con QS₁

Número	Apariencia	Componente	Cantidad (g)	% sólidos	Estabilidad
1	Blanca lechosa	Aceite	4	11.55	Inestable
		Cera OA2	2		
		QS ₁	1.5		
		Urea	4		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	88.45		
2	Blanca lechosa	Aceite	5	15.15	Estable
		Cera OA2	2.43		
		QS ₁	1.5		
		LSS	0.22		
		Urea	6		
		Agua	84.85		
3	Blanca lechosa	Aceite	6	9.22	Estable
		Cera OA2	1.5		
		QS ₁	1.5		
		LSS	0.22		
		Agua	90.78		
		4	Blanca lechosa		
Cera OA2	2				
QS ₁	1.5				
LSS	0.22				
Agua	90.78				
5	Blanca lechosa			Aceite	5
		Cera OA2	2.5		
		QS ₁	1.5		
		LSS	0.22		
		Agua	90.78		
		6	Blanca lechosa	Aceite	4.5
Cera OA2	3				
QS ₁	1.5				
LSS	0.22				
Agua	90.78				

		Aceite	5		
		Cera OA2	2.5		
7	Blanca	QS ₁	1.5	9.27	Estable
	lechosa	LSS	0.22		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	90.73		
		Aceite	5		
		Cera OA2	2.5		
8	Blanca	QS ₁	1.5	9.28	Estable
	lechosa	LSS	0.22		
		NaOH al 50%	0.06		
		Agua	90.72		
		Aceite	4		
		Cera OA2	2.5		
9	Blanca	QS ₁	1.5	8.27	Estable
	lechosa	LSS	0.22		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	91.73		
		Aceite	5		
		Cera OA2	2.5		
10	Blanca	QS ₁	1.5	9.3	Estable
	lechosa	LSS	0.22		
		NaOH al 50%	0.08		
		Agua	90.7		
		Aceite	5		
	Blanca	Cera OA2	2.5		
	lechosa	QS ₁	1	8.7	Estable
11		LSS	0.15		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	91.3		
		Aceite	3.5		
		Cera OA2	2.5		
12	Blanca	QS ₁	1.5	7.79	Estable
	lechosa	LSS	0.24		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	92.21		

		Aceite	5		
		Cera OA2	2.5		
13	Blanca	QS ₁	1	8.77	Estable
	lechosa	LSS	0.22		
		NaOH al 50%	0.05		
		Agua	91.23		
		Aceite	15		
		Cera OA2	15		
14	Blanca	QS ₁	10	42.32	Estable
	lechosa	LSS	1.32		
		NaOH al 50%	1		
		Agua	57.68		
		Cera OA2	15		
		QS ₁	10		
15	Blanca	LSS	1.32	27.17	Estable
	lechosa	NaOH al 50%	0.85		
		Agua	72.83		
		Aceite	5		
		Cera OA2	15		
16	Blanca	QS ₁	10	32.12	Estable
	lechosa	LSS	1.32		
		NaOH al 50%	0.8		
		Agua	67.88		
		Aceite	5		
		Cera OA2	15		
17	Blanca	QS ₁	16	39.17	Estable
	lechosa	LSS	2.37		
		NaOH al 50%	0.8		
		Agua	60.83		
		Aceite	4.87		
		Cera OA2	18		
18	Blanca	QS ₁	10	35.16	Estable
	lechosa	LSS	1.32		
		NaOH al 50%	0.97		
		Agua	64.84		

		Aceite	5		
		Cera OA2	15		
19	Blanca	QS ₁	13	38.32	Estable
	lechosa	LSS	1.32		
		TEA	4		
		Agua	61.68		
		Cera OA 2	15		
		QS ₁	15		
20	Blanca	LSS	1.45	32.25	Inestable
	lechosa	NaOH al 50%	0.8		
		Agua	67.75		
		Cera OA5	2.5		
		QS ₁	2.4		
21	Blanca	LSS	0.22	5.17	Estable
	lechosa	NaOH al 50%	0.05		
		Agua	94.83		
		Cera OA5	15.6		
	Blanca	QS ₁	12		
22	lechosa	LSS	1.4	32.55	Estable
	amarillenta	TEA	3.55		
		Agua	67.45		
		Cera OA5	15.6		
	Blanca	QS ₁	6		
23	lechosa	LSS	0.7	26.3	Estable
	amarillenta	TEA	4		
		Agua	73.7		
		Cera OA5	15.6		
	Blanca	QS ₁	6		
24	lechosa	LSS	0.7	26.3	Estable
	amarillenta	TEA	4		
		Agua	73.7		

		Cera OA5	15.6		
	Blanca	QS ₁	6		
25	lechosa	LSS	0.7	24.3	Inestable
	amarillenta	MEA	2		
		Agua	75.7		
		Cera OA 5	15		
	Blanca	QS ₁	3		
26	lechosa	LSS	0.35	22.45	Inestable
	amarillenta	MEA	4.1		
		Agua	77.55		
		Cera OA5	15		
	Blanca	QS ₁	3		
27	lechosa	LSS	0.7	22.7	Inestable
	amarillenta	MEA	4		
		Agua	77.3		
		Cera OA5	14		
	Blanca	QS ₁	3		
28	lechosa	LSS	0.7	21.7	Inestable
	amarillenta	MEA	4		
		Agua	78.3		
		Cera OA5	14		
	Blanca	QS ₁	3		
29	lechosa	LSS	0.7	21.7	Inestable
	amarillenta	DEA	4		
		Agua	78.3		
		Cera OA5	12		
	Blanca	QS ₁	3		
30	lechosa	LSS	0.7	19.7	Inestable
	amarillenta	MEA	4		
		Agua	80.3		

		Cera OA5	11		
		QS ₁	3		
31	Blanca	LSS	0.7	18.7	Estable
	lechosa	MEA	4		
	amarillenta	Agua	81.3		
		Cera OA5	11		
		QS ₁	0		
32	Blanca	LSS	0	16	Inestable
	lechosa	MEA	5		
	amarillenta	Agua	84		
		Cera OA5	12		
		QS ₁	1		
33	Blanca	LSS	0.23	17.53	Inestable
	lechosa	MEA	4.3		
	amarillenta	Agua	82.47		
		Cera OA5	12		
		QS ₁	3		
34	Blanca	LSS	0.7	19.7	Estable
	lechosa	DEA	4		
	amarillenta	Agua	80.3		
		MEA	1.5		
		Cera OA5	15		
		QS ₁	5		
35	Blanca	LSS	0.025	21.685	Estable
	lechosa	NaOH al 50%	0.16		
	amarillenta	Agua	78.315		
		Cera OA5	15		
		TEA	0.6		
		QS ₁	5		
36	Blanca	LSS	0.025	21.425	Estable
	lechosa	NaOH al 50%	0.8		
	amarillenta	Agua	78.575		

Tabla 7.10. Tabla de emulsiones vía inversión de fases con QS₁ como emulsificante.

Emulsiones con QS₂

Número	Apariencia	Componente (g)	Cantidad %	% sólidos	Estabilidad
1	Blanca lechosa amarillenta	Cera OA5	15.6	23.625	Estable
		QS ₂	5		
		LSS	0.025		
		MEA	3		
		Agua	76.375		
2	Amarillenta transparente	Cera OA5	15	23.055	Estable
		QS ₂	5		
		MEA	3		
		LSS	0.055		
		Agua	76.945		
3	Amarillenta transparente	Cera OA5	18	26.075	Estable
		QS ₂	5		
		MEA	3		
		LSS	0.075		
		Agua	73.925		
4	Blanca lechosa amarillenta	Cera OA5	18	23.285	Estable
		QS ₂	5		
		MEA	0.25		
		LSS	0.035		
		Agua	76.715		
5	Blanca lechosa amarillenta	Cera OA5	18	23.625	Estable
		QS ₂	5		
		TEA	0.6		
		LSS	0.025		
		Agua	76.375		

6	Blanca lechosa	Cera OA5	18	23.425	Estable
		QS ₂	5		
		NaOH al 50%	0.4		
		LSS	0.025		
		Agua	76.575		
7	Blanca lechosa	Cera OA5	18	23.28	Estable
		QS ₂	5		
		MEA	0.25		
		LSS	0.03		
		Agua	76.72		
8	Blanca lechosa	Cera OA5	18	22.86	Estable
		QS ₂	4.1		
		TEA	0.6		
		LSS	0.16		
		Agua	77.14		
9	Blanca lechosa	Cera OA5	18	22.86	Estable
		QS ₂	4		
		TEA	0.7		
		LSS	0.16		
		Agua	77.14		
10	Blanca lechosa amarillenta	Cera OA5	18	22.83	Estable
		QS ₂	4.1		
		TEA	0.6		
		LSS	0.13		
		Agua	77.17		

Tabla 7.11. Tabla de emulsiones vía emulsificación directa con QS₂ como emulsificante.

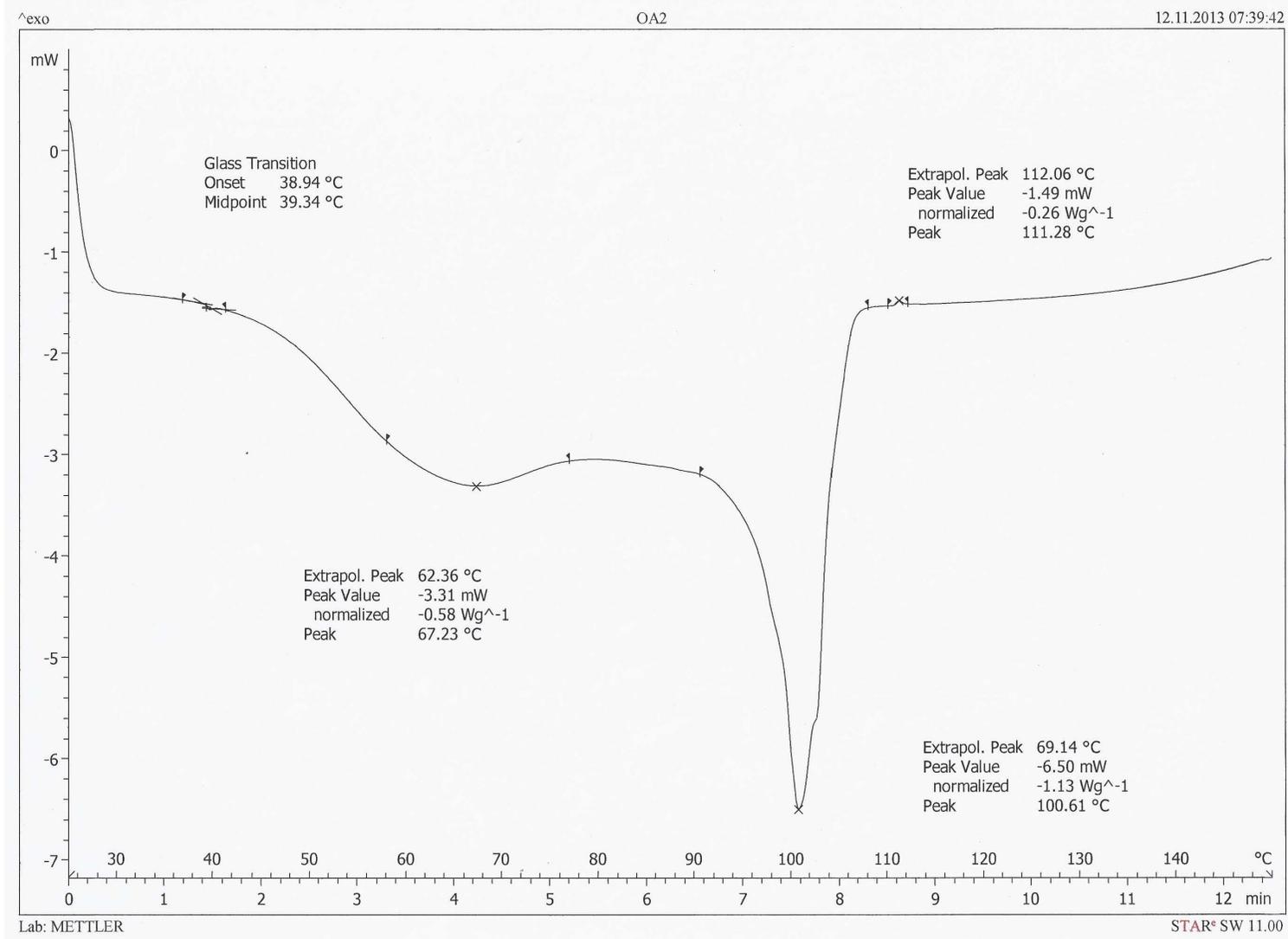
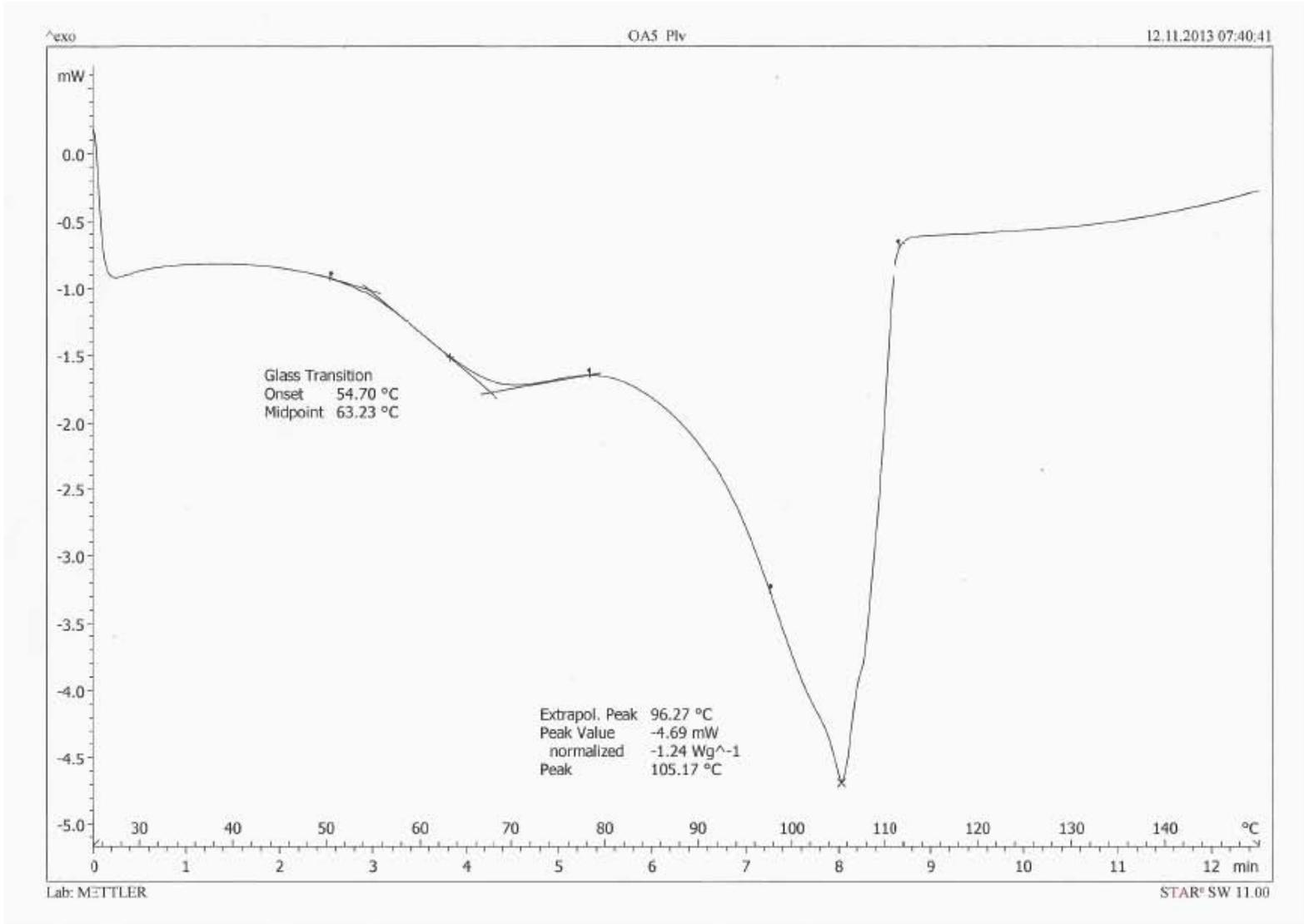


Figura 7.1. Termograma Cera OA2

Figura 7.2. Termograma Cera OA5



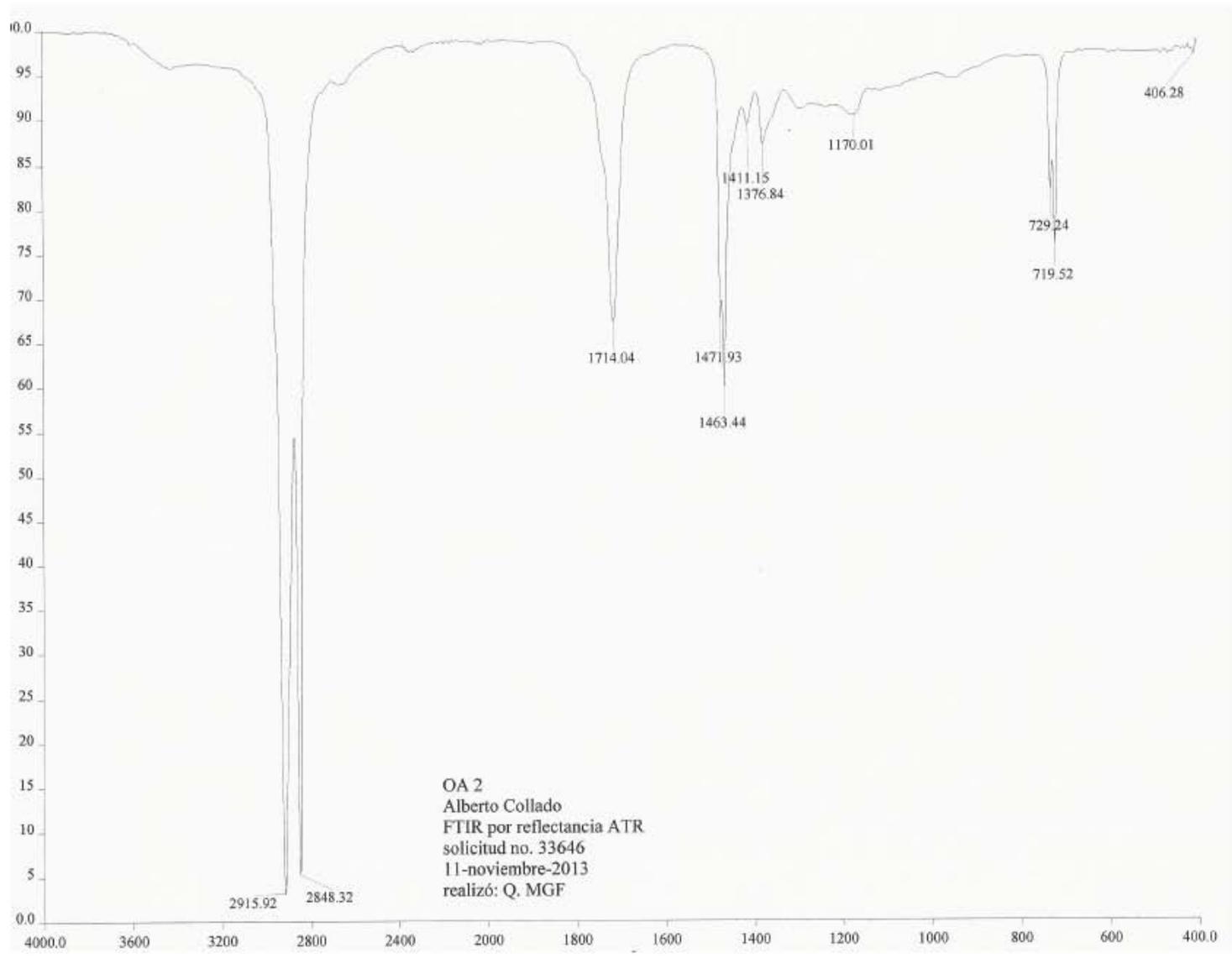


Figura 7.1. Infrarrojo OA2

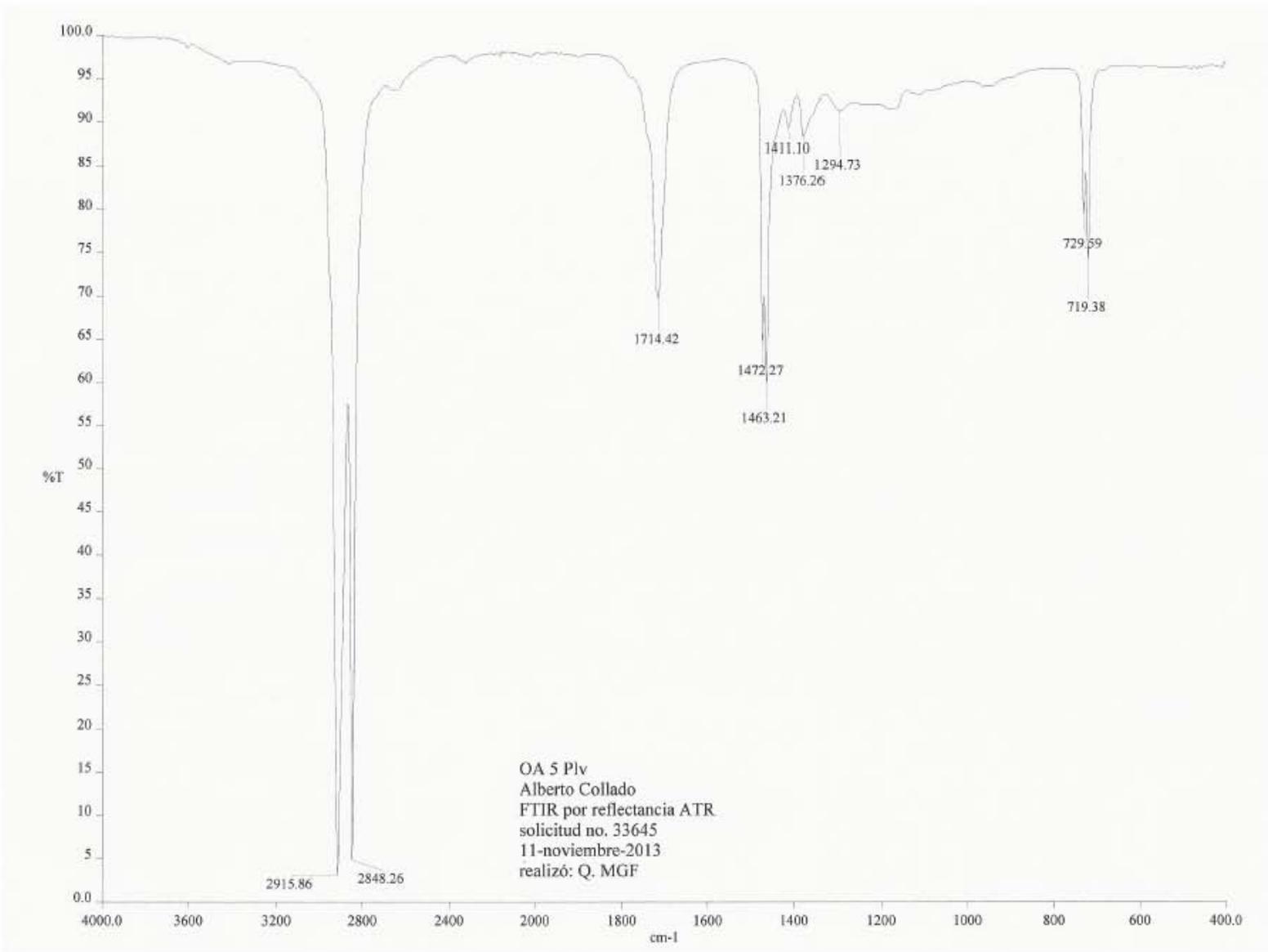


Figura 7.2. Infrarrojo OA5

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Yuhai Feng. Study on the Microemulsion Behavior of the Oxidized Paraffin Wax. Petroleum Science and Technology. Vol 20. Nos 9 & 10. pp. 973-981. 2002.
- 2 Hagenmaler Robert. Wax Microemulsions and Emulsions as Citrus Coatings. J. Agric. Food Chem.1994, 42. 899-902.
- 3 Mannheim, Chaim. Permeability of Different Wax Coatings and Their Effect on Citrus Fruit Quality. J. Agric. Food Chem.1996, 44. 919-923
- 4 Becher, Paul. Emulsiones teoría y práctica, Blume. Madrid 1972.
- 5 Shaw, Duncan J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry . London Butterworths publishers 1966.
- 6 Adamson, Arthur .W. Physical Chemistry of Surfaces, 4th ed, Jhon Wiley & Sons. New York 1982.
- 7 Atkins P.W. Physical Chemistry 9 th ed , New York : W.H. Freeman, 2010.
- 8 Callen, Herbert .B. Termodinámica : Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible / Herbert b. callen ; traducción Manuel Zamora Carranza 1981.
- 9 Castellán, Gilbert William. Fisicoquímica. 2ª Ed Addison Wesley Iberoamericana México. 2ª edición 1987
- 10 Toral, Maria Teresa. Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos. Bilbao. Ed Urmo,1973.
- 11 Myers, D. Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications. VCH Publishers Inc. 1991. para ecuación de Kelvin)
- 12 D.H. Everett, F.R.S. Basic Principles o Colloid Science. Royal Society of Chemistry Paperbacks. Royal Society oh Chemistry 1988. (Ripening Oswald)
- 13 P. W. Voorhees. The Theory of Ostwald Ripening. Journal of Statistical Physics. Vol 38, Nos. ½, 1985.
- 14 Kozo Shinoda and Hironobu Kunieda. Phase Propierties of Emulsions: PIT and HLB. Capitulo 5. Encyclopedia of emulsion technology. Volume 1 Basic theory. Pp 337-369
- 15 Rosario Castañón Ibarra y Pedro Simon Ortega Arjona. Surfactantes como agentes emulsificantes y su clasificación de acuerdo con su uso industrial. Trabajo monográfico de actualización mancomunado que para obtener el título de Ingeniero Químico UNAM, Facultad de Química. . México DF 1987.

- 16 William C. Griffin. Classification of Surface-active Agents by "HLB". Journal of the Society of Cosmetics Chemists. 1949. Pag 311-326.
- 17 The HLB System. A time-saving guide to emulsifier selection. ICI americans inc. Wilmington Delaware 19897. Marzo 1980.
- 18 Catálogo de tensoactivos y especialidades químicas. Oxiteno 012012.
- 19 Kozo Shinoda, Stig Friberg. Emulsions and Solubilization. A Wiley-Interscience Publication.USA.1986.
- 20 Bailey, A.E. Industrial Oil and Fat products. Vol 1. 2th edition. Wiley-Interscience Publishers, 1951.
- 21 ICI Americans Inc, The HLB SYSTEM-A Time Saving Guide to Emulsifier Selection, Wilmington, Delaware 19897. 1976.
- 22 http://www.formulation-technologies.basf.com/Documents/EMV/Range%20Charts/EN/fk_Formulation%20Technologies_08_120704e.pdf (Citado el 25 agosto de 2013)
- 23 Literatura técnica. Speciality Chemicals. Emulsifiers for Oil in Water. Edition by Imperial Chemical Industries.
- 24 Academic, J. Colloid Interface Sci.,24,4 (1967)]
- 25 Bowman, B.J., Ofner, C.M. & Schott, H. (2005) Colloidal dispersions. En Gennaro A.R. (Ed), Remington: The Science and Practice of Pharmacy, 21st ed., Lippincott-Williams, New York, 2005, pp. 293-318.
- 26 Hunter Robert J. Introduction to Modern Colloid Science. Oxford Science Publications. Oxford University Press Inc. 1993.
- 27 Guy Broze. Handbook of Detergents. Part A:Properties. Chapter 7.Emulsions.Colgate-Palmolive Reserch and Development,Inc. Milmort, Belgium. CRC Press,1999. pp 181-252. (Emulsiones, métodos y propiedades)
- 28 Lloyd I. Osipow. Surface chemistry. Theory and Industrial Applications. American chemical society Monograph series.1962 Reinhold Publishing corporation, new york. Library of congress catalog card number: 62-20782
- 29 Jin Zhao,Jianwen Zhang. Numerical Study on Particle Size Distribution in the Process of Preparing Ultrafine Particles by Reactive Precipitation. Chemical Engineering Journal. Vol 110, Issues 1-3, June 2005. Pp 19-29.
- 30 Kozo Shinoda & Haruhiko Arai. The Correlation Between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. The Journal of Physical Chemisrty. Vol 68, No 12, 1964.

- 31 Kozo Shinoda. Conceptual Progress in Surfactant Solutions. *Pure & Appl. Chem.*, Vol 52, pp 1195-1205. 1980
- 32 P. Izquiero, J. Esquena et al. Formation and Solubility of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method. *Langmuir* 2002, 18, 26-30.
- 33 Takeo Mtsui, Yasuhiko Machida and Fuminori Harusawa. An Application of the Phase-inversion-temperature Method to the Emulsification of Cosmetics. I. Factors Affecting the Phase-inversion Temperature. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Vol 3. 1970 No. 10 3044-3048
- 34 Tadros F.T. Imperial Chemical Industries. PLC, Ltd. Bracknell Berkshire. England. Emulsion stability. Capitulo 3. *Encyclopedia of emulsion technology*.
- 35 Taylor, P. Ostwald ripening in emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 75 (1998) 107-163.
- 36 Novelo Torres M, Gracia Fadrique J. Trayectorias en Diagramas Ternarios. *Educ. quím.*, 21(4), 300-305, 2010. Universidad Nacional Autónoma de México 2010.
- 37 Bennett, Harry, *Industrial waxes*. v.1. Natural & Synthetic Waxes. v.2. *Compounded Waxes & Technology*. 1895-New York : Chemical, 1975
- 38 Waxes by clariant. Production, Characteristics and Applications. Clariant gmbh. Division pigments and additives. Waxes. Ausburg germany may 2003.
- 39 Leo Baekeland and Beyond. In 100+ Years of Plastics. The History of Polyethylene. ACS Symposium Series. American Chemical Society. DC, 2011.
- 40 Enciclopedia del plástico 2000. tomo I. Instituto mexicano del Plástico Industrial. Centro empresarial del plástico S.A. de C.V. 1999.
- 41 V. T. Wallder, W. J. Clarke, J. B. Decoste, J. B. Howard. Weathering Studies on Polyethylene. Wire and cable applications. *J. Industrial and engineering chemistry*, 1950, 42 (11) pp 2320-2325.
- 42 Alexander y grosberg, Alexei R khokhloV. Giant Molecules here, there, and Everywhere. 2nd edition 201. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- 43 Dow introduces Hybrid Polyethylene. *C&en. Chem. Eng. News*, 1979, 57 (44), p 8
- 44 Sundar, L. Aggarwal, Orville J. Sweeting. Polyethylene : Preparation, Structure, and Properties. *Chem. Rev.* 1957, 54 (4) pp 665- 742.
- 45 Ali Durmus, Maybelle Woo, Ahmet kasgoz, Christopher W. Macosko, Michael Tsapatsis. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties. *European polymer journal* 2007, 43

- (9), 3737–3749
- 46 D. Nunteanu, F. Toma. Studies on Controlled Oxidation of Low Molecular Weight Polyethylenes. *Die angewandte makromolekulare chemie* 216 (1994) 67-85
 - 47 Arno de klerk† Continuous-mode Thermal Oxidation of Fischer-Tropsch Waxes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42 (25) 6545-6548
 - 48 Metal-containing Polyethylene Waxes. *Journal of macromoleculr science part a. Pure an applications chemistry.* A27(9-11),pp.1395-1404. (1990)
 - 49 David e. Bergbreiter, Justine G. Franchina, and Konrad Kabza. Hyperbranched Grafting on Oxidized Polyethylene Surfaces. *Macromolecules* 1999, 32, 4993-4998
 - 50 James R. Rasmussen, Erwin R. Stedronsky, and George m. Whitesides. Introduction, Modification, and Characterization of Functional Groups on the Surface of Low-density Polyethylene Film. *Journal of the American Chemical Society* 1977, 99 (14), pag 4736-4745
 - 51 I, Krupa, A.D Luyt. Physical Properties of Blends of LLDPE and a Oxidized Paraffin Wax. *Polymer* 2001 42(17), pag 7285-7289.
 - 52 Yuhai Feng, Benxian Shen, Jinsheng Gao. Study on the Microemulsion Behavior of the Oxidized Paraffin Wax, *Petroleum Science and Technology* , 2002 20 (9-10), pp. 973– 981.
 - 53 G. I. Olivas, G. V. Barbosa-Casanovas. Edible Coatings for Fresh-cut Fruits . *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45:657–670 (2005) Washington state university, pullman, USA.
 - 54 The fischer-tropsch synthesis: A Mechanistic Study Using Transient Isotopic Tracing. Eindhoven: technische universiteit eindhoven, 2001.
 - 55 Tehnical information. Luwax OA 2 Pastilles. Hard Emulsifiable Polyethylene Wax Used to Produce Finely Dispersed Wax Emulsions or Polishes and Many Other Products. BASF The Chemical Company. TI/ES1089 March 1991. Printed in Germany.
 - 56 Tehnical information. Luwax OA 5 Pastilles, Luwax OA 5 Powder. Oxidized Polyethylene Wax with High Hardness and a Low Acid Number. BASF The Chemical Company. TI/ES1421 January 1999. Printed in Germany.
 - 57 Waxes and wax emulsions for industrial applications. BASF The Chemical Company. EMV 05 2008 Edition.
 - 58 V.B. Feiman, S.V. Lylyk et al. Surface Tension Isotherms, Adsorption Dynamics and Dilational Visco-elasticity of Sodium Dodecyl Sulphate Solutions. *Colloids*

- 59 Velasco Medina, Andrés A. Propiedades superficiales de la familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico. UNAM Facultad de Química 2009.
- 60 Abascal González, Dulce María. Propiedades de superficie de caseinatos en medio acuoso. Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias. UNAM, Facultad de Química 2009.
- 61 Hernández J. Federico. Emulsificación de un líquido viscoso en agua. Tesis que para obtener el grado de Ingeniero Mecánico. UNAM Facultad de Ingeniería 2007.