

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

## DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS EMULSIONADOS SUBMICRÓNICOS DE SILICONA CON APLICACIÓN PARA EL CUIDADO DEL CABELLO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN FARMACIA

P R E S E N T A N:  
OSCAR ESCALONA RAYO  
PAULINA FUENTES VÁZQUEZ

ASESOR:  
DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Desarrollo y caracterización de sistemas emulsionados submicrónicos de silicona con aplicación para el cuidado del cabello**

Que presenta el pasante: Oscar Escalona Rayo

Con número de cuenta: 305234012 para obtener el Título de: Licenciado en Farmacia

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Noviembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.C. Marina Lucía Morales Galicia	
VOCAL	Dr. David Quintanar Guerrero	
SECRETARIO	MFC. Beatriz de Jesús Maya Monroy	
1er. SUPLENTE	MC. Ma. Guadalupe Nava Arzaluz	
2do. SUPLENTE	MC. Ma. Zaida Urban Morlán	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**

**M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Desarrollo y caracterización de sistemas emulsionados submicrónicos de silicona con aplicación para el cuidado del cabello**

Que presenta la pasante: Paulina Fuentes Vázquez

Con número de cuenta: 410084702 para obtener el Título de: Licenciada en Farmacia

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Noviembre de 2014.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	M.C. Marina Lucía Morales Galicia	
<b>VOCAL</b>	Dr. David Quintanar Guerrero	
<b>SECRETARIO</b>	MFC. Beatriz de Jesús Maya Monroy	
<b>1er. SUPLENTE</b>	MC. Ma. Guadalupe Nava Arzaluz	
<b>2do. SUPLENTE</b>	MC. Ma. Zaida Urban Morlán	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por la formación recibida durante nuestros estudios.

Al proyecto **PAPIIT-IT201914**, por el financiamiento otorgado durante la realización de este trabajo de investigación.

A nuestro asesor, el **Dr. David Quintanar Guerrero** por el apoyo y confianza que nos brindó al permitirnos realizar este trabajo, por el cual sentimos un profundo respeto y a quien consideramos un amigo y un ejemplo a seguir.

A los miembros de nuestro jurado: **M.C. Marina Lucía Morales Galicia, MFC. Beatriz de Jesús Maya Monroy, MC. Ma. Guadalupe Nava Arzaluz y MC. Ma. Zaida Urban Morlán** por sus valiosas aportaciones para enriquecer este trabajo.

Al **Dr. René Miranda Ruvalcaba** y al **Dr. Joel Omar Martínez** por el apoyo proporcionado en los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN).

A la **M. en IQ. Alicia del Real López** por el apoyo proporcionado en los estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB).

**“Por mi raza hablará el Espíritu”**

## DEDICATORIAS OSCAR

*Con todo mi cariño y amor dedico este trabajo a mi madre **Elisa Rayo Calderón** que ha sido mi motor para seguir adelante, y a mi padre **Sergio Escalona Gil** que a pesar de lo que hemos vivido nunca perderemos la fe y la esperanza.*

*A mis hermanos **Cristian** y **Elizabeth** que siempre estuvieron orientándome y que siguen a mi lado apoyándome en todo lo que necesito, los amo.*

*A todos mis compañeros de Farmacia en especial **Paulina** (todo mi respeto y admiración), **Alejandro, Omán, Aura, Ruby, Sol** y **Angie** que pasamos demasiadas horas juntos estudiando y compartiendo momentos inolvidables.*

*A mis compañeros del laboratorio: **Esteban, Marcos, David, Eduardo, Irene** y **Gil** quienes me enseñaron que existen más oportunidades de seguir incrementando el conocimiento después de la licenciatura.*

*A **Dios** que sin él nunca lograría nada en la vida.*

**“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece”**

**Filipenses 4:13**

## DEDICATORIAS PAULINA

*Con profundo amor dedico este trabajo a mis padres **Enrique Fuentes Sánchez** y **Araceli Vázquez Fragoso** quienes son mi pilar, me han apoyado en todo momento, y a quienes agradezco la paciencia, amor y todas las enseñanzas que me han brindado, porque sin ellos no hubiera llegado tan lejos. Sé que pasaron muchas noches de desvelo conmigo, pero al final valió la pena el esfuerzo, los amo con todo mi corazón.*

*A mis hermanos **Ara Paola** y **Enrique Eladio**, por ser mi más grande tesoro y bendición, agradezco todo el apoyo que me han brindado desde que éramos pequeños, y saben que siempre que me necesiten estaré a su lado, con ustedes mi próxima médica y psicólogo formaremos un gran equipo, los amo hermanitos.*

*A mis abuelas **Cleotilde Sánchez** y **Margarita Fragoso** por el valioso cariño y comprensión incondicional que siempre he recibido de su parte.*

*A mi cuñada **Lesly Stephanie** y mi sobrina **Grecia** por estar a mi lado en este momento, formar parte de esta familia y darnos tanta alegría.*

*A mis amigos y compañeros **Oscar**, **Raúl**, **Cynthia**, **Fabiola**, **Marisol**, **Angélica** y **Alejandro** porque crecimos y aprendimos juntos, gracias por formar parte de esta etapa, porque sin ustedes no habría sido igual este camino.*

*A **Dios** por permitirme estar presente en este momento tan importante de mi vida.*

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xvi
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>II. MARCO TEÓRICO</b> .....	3
2. 1. El Cabello.....	3
2.1.1 Definición.....	3
2.1.2 Composición.....	3
2.1.3 Funciones.....	5
2.1.4 Folículo piloso.....	6
2.1.5 Fibra.....	7
2.1.5.1 Médula.....	8
2.1.5.2 Corteza.....	8
2.1.5.3 Cutícula.....	9
2.1.6 Propiedades.....	11
2.1.7 Productos para el cuidado del cabello.....	12
2.2. Siliconas.....	13
2.2.1 Definición y propiedades.....	13
2.2.2 Síntesis.....	15
2.2.3 Clasificación.....	17
2.2.4 Métodos de cuantificación.....	17



2.3. Sistemas Dispersos.....	19
2.3.1. Tipos de sistemas dispersos.....	19
2.3.2. Estabilidad física de los coloides.....	20
2.3.2.1 Estabilidad de los sistemas liofóbicos.....	21
2.3.2.1.1. Fuerzas de repulsión entre las partículas.....	21
2.3.2.1.2. Fuerzas de atracción entre partículas.....	22
2.3.2.1.3. Energía potencial total de interacción.....	22
2.3.2.2. Estabilidad de los sistemas liofílicos.....	24
2.4. Emulsiones.....	24
2.4.1. Tipos de emulsiones.....	24
2.4.2. Tensioactivos.....	25
2.4.2.1.1. Clasificación de los tensioactivos.....	26
2.4.2.1.2. Propiedades de los tensioactivos en disolución.....	29
2.4.2.1.2.1. Estabilización por formación de una monocapa.....	29
2.4.2.1.2.2. Estabilización eléctrica.....	30
2.4.2.1.2.3. Estabilización estérica.....	31
2.4.2.1.2.4. Equilibrio Hidrófilo-lipófilo (HLB).....	32
2.4.3. Características de las emulsiones.....	33
2.4.3.1. Distribución y tamaño de gota.....	33
2.4.3.2. Potencial zeta.....	34
2.4.3.3. Tensión superficial e interfacial.....	35
2.4.3.4. Viscosidad.....	36

2.4.3.5. pH.....	37
2.4.3.6. Estabilidad de Emulsiones.....	37
2.4.3.6.1. Fenómenos de inestabilidad de las emulsiones.....	38
2.5. Nanoemulsiones.....	40
2.5.1. Composición de las nanoemulsiones.....	41
2.5.2. Métodos de Preparación de las Nanoemulsiones.....	43
2.5.2.1. Métodos de Alta Energía.....	43
2.5.2.1.1. Homogeneización a alta presión.....	45
2.5.2.1.2. Homogeneización con microfluidificación.....	45
2.5.2.1.3. Homogeneización con ultrasonicator.....	45
2.5.2.1.4. Dispositivos de alta velocidad.....	46
2.5.2.2. Métodos de Baja Energía.....	46
2.5.2.2.1. Emulsificación por membrana.....	46
2.5.2.2.2. Emulsificación espontánea.....	47
2.5.2.2.3. Desplazamiento de disolvente.....	47
2.5.2.2.4. Punto de inversión de la emulsión.....	48
2.5.2.2.5. El método de la temperatura de inversión de fase (PIT).....	49
2.5.2.3. Emulsificación-difusión desplazamiento directo de disolvente.....	49
<b>III. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>51</b>
<b>IV. HIPÓTESIS.....</b>	<b>53</b>
<b>V. OBJETIVOS.....</b>	<b>54</b>
<b>VI. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>55</b>

6.1. Selección de los materiales.....	55
6.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.....	56
6.3. ETAPA 1. Preparación de los sistemas emulsionados de silicona.....	57
6.3.1. Optimización para la preparación de los sistemas.....	57
6.3.1.1. Preparación de los sistemas.....	57
6.3.1.2. Diseño experimental.....	57
6.3.1.3. Aplicación del método de preparación de los sistemas emulsionados con diferentes siliconas.....	58
6.3.2. Caracterización de los sistemas emulsionados de siliconas.....	59
6.3.2.1. Tamaño de gota e Índice de Polidispersión.....	59
6.3.2.2. Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	59
6.3.2.3. pH.....	59
6.3.2.4. Estabilidad de los sistemas emulsionados de silicona.....	59
6.3.2.4.1. Estabilidad por Centrifugación.....	59
6.3.2.4.2. Estabilidad Acelerada.....	59
6.4. ETAPA 2. Evaluación de la funcionalidad de los sistemas emulsionados de siliconas en el cabello.....	60
6.4.1. Distribución de lotes de mechones de cabello.....	60
6.4.2. Tratamiento de baño a mechones de cabello.....	60
6.4.2.1. Preparación de tratamiento de lavado.....	60
6.4.2.2. Aplicación de tratamiento de lavado a mechones de cabello.....	60
6.4.3. Aplicación de tratamiento acondicionador a mechones de cabello.....	60
6.4.3.1. Cuantificación de la deposición de silicona en el cabello por RMN.....	60

6.4.3.2. Peinabilidad.....	61
6.4.3.3. Resistencia a la ruptura.....	62
6.4.3.4. Brillo.....	63
6.4.3.5. Frizz.....	63
6.4.3.6. Microscopía electrónica de barrido.....	63
<b>VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>64</b>
7.1. Etapa 1. Resultados de los sistemas.....	64
7.1.1. Preparación y optimización de los sistemas emulsionados de silicona.....	64
7.1.2. Aplicación del método de preparación en sistemas emulsionados con diferentes siliconas.....	67
7.1.3. Caracterización de las nanoemulsiones de siliconas.....	70
7.1.3.1. Tamaño de gota e Índice de Polidispersión.....	70
7.1.3.2. Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	71
7.1.3.3. pH.....	72
7.1.4. Estabilidad de los sistemas emulsionados de silicona.....	72
7.1.4.1. Estabilidad por Centrifugación.....	73
7.1.4.2. Estabilidad Acelerada.....	73
7.2. Etapa 2. Evaluación de la funcionalidad de los sistemas emulsionados de siliconas en cabello humano.....	76
7.2.1. Cuantificación de la deposición de silicona en cabello humano.....	77
7.2.2. Peinabilidad.....	79
7.2.3. Resistencia a la ruptura.....	83

---

7.2.4. Brillo.....	87
7.2.5. Frizz.....	90
7.2.6. Microscopía electrónica de barrido.....	91
<b>VIII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>93</b>
<b>IX. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>94</b>
<b>X. REFERENCIAS.....</b>	<b>95</b>
<b>XI. ANEXO.....</b>	<b>110</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del cabello (corte longitudinal).....	5
Figura 2. Representación gráfica de un folículo piloso.....	7
Figura 3. Esquema de la fibra del cabello.....	10
Figura 4. Estructura química del polidimetilsiloxano/dimeticona (PDMS).....	13
Figura 5. Esquema de la síntesis de siliconas.....	16
Figura 6. Clasificación de las siliconas.....	17
Figura 7. Espectro $^1\text{H}$ -RMN de polidimetilsiloxano (PDMS) extraído de un látex con hexano.....	18
Figura 8. Diagrama de la interacción entre dos esferas de radio (a) a una distancia de separación H, con distancia centro a centro de ( $R = H + 2^a$ ) utilizado en el cálculo de energías de interacción.....	22
Figura 9. Curva esquemática de la energía potencial total de interacción VT, en función de la distancia de separación, H, para dos partículas. $VT = VR + VA$ .....	23
Figura 10. Tipos de emulsiones.....	25
Figura 11. Micela de lauril sulfato de sodio.....	29
Figura 12. Efecto Gibbs-Maragoni.....	30
Figura 13. Doble capa eléctrica.....	31
Figura 14. Diagrama esquemático de moléculas de polímero en una superficie de una partícula líquida.....	32
Figura 15. Distribuciones del tamaño de gota de emulsiones.....	34
Figura 16. Doble capa eléctrica y distribución de potencial eléctrico alrededor de una gota en una emulsión.....	35
Figura 17. Fenómenos de inestabilidad de emulsiones.....	40

Figura 18. Tamaños de gota en macroemulsiones (emulsiones) y microemulsiones....	41
Figura 19. Métodos de preparación de nanoemulsiones. a) Homogeneización a alta presión, b) Sonicación y c) Microfluidificación.....	44
Figura 20. Método de preparación de nanoemulsiones por emulsificación por membrana.....	46
Figura 21. Método de preparación de nanoemulsiones por emulsificación espontánea.....	47
Figura 22. Método de preparación de nanoemulsiones por desplazamiento de disolvente.....	48
Figura 23. Método de preparación de nanoemulsiones por punto de inversión catastrófica de emulsión.....	48
Figura 24. Método de preparación de nanoemulsiones por temperatura de inversión de fase.....	49
Figura 25. Esquema del mecanismo propuesto de la formación de nanosistemas mediante el método de emulsificación-difusión basado en el desplazamiento de solvente por destilación. (a: emulsificación, b: evaporación).....	50
Figura 26. Gráfico típico de una curva de peinabilidad.....	61
Figura 27. Gráfico típico de una curva de resistencia a la ruptura.....	62
Figura 28. Influencia de los factores velocidad de agitación (VA) y porcentaje de Poloxámero 188 (P F-68) sobre 1) el tamaño de gota e 2) índice de polidispersión. Gráficas de superficie de respuesta estimada del 3) tamaño de gota y del 4) índice de polidispersión.....	67
Figura 29. Orientación “enrollada” (izquierda) y orientación “no enrollada” (derecha) de la estructura molecular de la dimeticona.....	69
Figura 30. Comparación de la distribución del tamaño de gota de emulsión de dimeticona EMDIM (rojo) y nanoemulsión de dimeticona NEDIM (negro).....	69

Figura 31. Distribución de tamaño de gota de las nanoemulsiones de silicona. EMDIM (azul cielo), NEDIM (verde), NEAMO (negro), NEFTM (azul fuerte) y NEDOH (rojo).....	71
Figura 32. Variación del tamaño de gota en función del tiempo.....	75
Figura 33. Variación del índice de polidispersión en función del tiempo.....	75
Figura 34. Deposición de dimeticona en el cabello a partir de emulsión y nanoemulsión.....	79
Figura 35. Carga promedio contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.....	80
Figura 36. Porcentaje de cambio de carga de peinabilidad contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.....	81
Figura 37. Comparación de carga de peinabilidad de nanoemulsión de dimeticona contra el resto de los tratamientos.....	82
Figura 38. Porcentajes de cambio de carga para peinabilidad de todos los tratamientos y lote blanco.....	83
Figura 39. Pico de carga promedio contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.....	84
Figura 40. Porcentaje de cambio de pico de carga contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.....	85
Figura 41. Comparación de resistencia a la ruptura de picos de carga promedio de nanoemulsión de dimeticona contra el resto de los tratamientos.....	86
Figura 42. Porcentajes de cambio de pico carga de todos los tratamientos.....	86
Figura 43. Comparación de brillo de nanoemulsión de dimeticona, emulsión de dimeticona y lote blanco.....	88
Figura 44. Comparación de porcentaje de cambio de brillo de nanoemulsión, emulsión de dimeticona y lote blanco.....	88



---

Figura 45. Comparación de brillo de todos los tratamientos y lote blanco.....	89
Figura 46. Porcentajes de cambio de brillo de todos los tratamientos.....	90
Figura 47. Comparación de “frizz” de todos los tratamientos contra el lote blanco.....	91
Figura 48. Micrografías del cabello tratado.....	92

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las especies químicas presentes en el cabello humano.....	4
Tabla 2. Las capas de la cutícula y sus detalles.....	10
Tabla 3. Propiedades del cabello.....	11
Tabla 4. Resumen de las propiedades características de los enlaces de Si y C.....	15
Tabla 5. Tipos de dispersiones.....	19
Tabla 6. Clasificación de los tensioactivos.....	28
Tabla 7. Escala HLB y sus usos recomendados.....	33
Tabla 8. Comparación de las propiedades de diferentes tipos de emulsiones que pueden ser preparadas de aceite, agua y emulsificantes.....	40
Tabla 9. Características físicas de las gotas de emulsiones. Las nanoemulsiones tienen tensión superficial de $\sigma = 10 \text{ dinas cm}^{-1}$ y una viscosidad de la fase continua de $\eta_c = 1 \text{ cP}$ a temperatura ambiente $T = 298.15 \text{ K}$ .....	41
Tabla 10. Componentes de formulaciones nanoemulsiones.....	43
Tabla 11. Variables independientes en el diseño experimental.....	58
Tabla 12. Preparación de los sistemas mediante el diseño experimental.....	58
Tabla 13. Resultados de los sistemas preparados en el diseño experimental.....	65
Tabla 14. ANOVA de los factores de estudio en el diseño experimental.....	66
Tabla 15. Caracterización de los sistemas emulsionados submicrónicos de siliconas.....	70
Tabla 16. Resultados del tamaño de gota e índice de polidispersión de las nanoemulsiones antes y después de la prueba de centrifugación.....	73
Tabla 17. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (tamaño de gota).....	74
Tabla 18. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (PDI).....	74

---

Tabla 19. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (potencial zeta).....	76
Tabla 20. Cuantificación de dimeticona en muestras: DIM, EMDIM y NEDIM.....	78
Tabla 21. Cuantificación de deposición de dimeticona en mechones de cabello.....	78
Tabla 22. Resultados de peinabilidad.....	80
Tabla 23. Resultados de resistencia ruptura.....	83
Tabla 24. Resultados de brillo.....	87

## I. INTRODUCCIÓN

El cabello es una característica distintiva de los seres humanos que juega un papel muy importante en la percepción visual, expresa nuestra personalidad debido a que puede ser modificado fácilmente en su longitud, color y forma para crear un estilo totalmente diferente [1]. Además tiene un gran significado social para los seres humanos [2]. El daño ocasionado al cabello por el uso de tintes químicos, tratamientos de ondulado permanente [3], estrés térmico [4], entre otros, afectan el mantenimiento y limpieza del mismo debido a que alteran muchas de sus propiedades, tales como: brillo, color, suavidad y en general su estética [5]. Para combatir el daño ocasionado al cabello, se deben considerar las propiedades físicas y químicas de este con el fin de desarrollar productos cosméticos como champús y acondicionadores [6]. Las siliconas se consideran excelentes agentes acondicionadores y se incluyen en estos productos para impartirle al cabello una sensación suave, sedosa y reparadora [7].

Los aceites de silicona se basan en el polímero polidimetilsiloxano (PDMS) [8], son una clase de polímeros orgánico/inorgánicos con estructuras lineares o cíclicas, los cuales además de ser empleados en cosméticos, presentan una amplia gama de aplicación en sistemas de entrega de fármacos, alimentos, textiles, entre otras [9]. Sus características y propiedades inusuales las diferencian de otros componentes. Las siliconas tienen una mayor flexibilidad estructural, mayor permeabilidad, alta lubricidad, además de excelentes propiedades de humectación y de formación de película, son inodoras, no tóxicas, repelentes al agua, resistentes a químicos y ataques de rayos UV [10]. Debido a que las siliconas son insolubles tanto en agua como en la mayoría de los hidrocarburos, un modo muy común de formularlas es en forma de emulsiones [9]. Una emulsión es un sistema que consiste en dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales es dispersada a lo largo de la otra en forma de gotas finas con tamaños en el rango de 1-100  $\mu\text{m}$ . Un tercer componente de las emulsiones es el agente emulsificante, el cual es necesario para estabilizar la emulsión [11]. Para la preparación de emulsiones de silicona se utilizan diferentes métodos tales como: homogeneización, ultrasonificación, y agitación mecánica. Las emulsiones de silicona obtenidas mediante estos métodos muestran distribuciones de tamaño amplias, esto provoca con el tiempo la formación progresiva de gotas más grandes que conducirán a la separación de las fases [7]. Una de las soluciones para incrementar la estabilidad y la deposición de las siliconas es la reducción del tamaño de gota a escalas submicrónicas. Las emulsiones submicrónicas o nanoemulsiones son

sistemas muy utilizados en el área de farmacia y cosmética debido a que presentan varias ventajas sobre las emulsiones como por ejemplo: mayor área superficial, son cinéticamente estables, son útiles como nanovehículos de fármacos y activos cosméticos, pueden ser formuladas en diferentes productos, etc [12].

El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de sistemas emulsionados submicrónicos de silicona (nanoemulsiones) mediante el método de emulsificación difusión por desplazamiento directo del disolvente, posteriormente su caracterización fisicoquímica (tamaño de gota, Índice de Polidispersión, potencial zeta y pH) y por último, se evalúa la funcionalidad de estos nanosistemas de silicona en las propiedades físicas del cabello, mediante pruebas tales como peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, “frizz”, microscopía electrónica de barrido y resonancia magnética nuclear.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. El Cabello

#### 2.1.1 Definición

El cabello humano es una fibra biológica [13-16], un biomaterial [17] definido como una extensión filamentosa derivada de la epidermis, primordialmente compuesto por queratina, una proteína fibrosa y estructural. [18-20]. Además es definido como un tejido complejo que consta de varios componentes morfológicos, los cuales a su vez consisten en diversas especies químicas [6].

#### 2.1.2 Composición

El cabello está compuesto por proteínas entre un 65-95% [2,5-6], las cuales son polímeros de condensación de aminoácidos. La queratina y sus proteínas asociadas (KAPs), son los principales componentes de la fibra del cabello, son proteínas estructurales y se pueden dividir en 2 subfamilias, que consisten en al menos de 4-9 distintos tipos I ácido (40-50 kDa) y de 4-6 miembros tipo II neutro/básico (55-65 kDa). Las proteínas asociadas se clasifican en proteínas altamente sulfuradas (10-20 kDa) y proteínas con alta tirosina (6-9 kDa) [21-23], proveen al cabello de fuerza y durabilidad, la queratina está compuesta por 18 aminoácidos, y entre estos los más abundantes en el cabello son la cisteína, que conforma a la cistina (~17.5%); y la serina (~11.7%) [24]. Los patrones de expresión de las queratinas tipo I y II, difieren dependiendo de su localización en la fibra del cabello. Las células que constituyen la fibra del cabello son conocidas como tricocitos. Los copolímeros de las queratinas tipo I y II componen los filamentos intermedios que se encuentran en los tricocitos. En la fibra del cabello las KAPs actúan vinculando los filamentos intermedios de queratina dentro de los tricocitos y son clasificadas de acuerdo a su composición química: KAPs altamente sulfuradas, KAPs ultra altamente sulfuradas y KAPs con alta glicina tirosina. La expresión mRNA de las KAPs humanas se localiza en la matriz celular de la corteza del cabello y en la corteza de la fibra del cabello, así como en la cutícula. En la corteza del cabello, las familias de genes KAP que son fuertemente expresadas son las KAP 1-4,7 y 8, mientras que en la cutícula uno puede encontrar las KAPs 5,10 y 12. Las familias de genes KAP que se encuentran en la región de la matriz de la corteza son la KAP8 y la KAP1J [23].

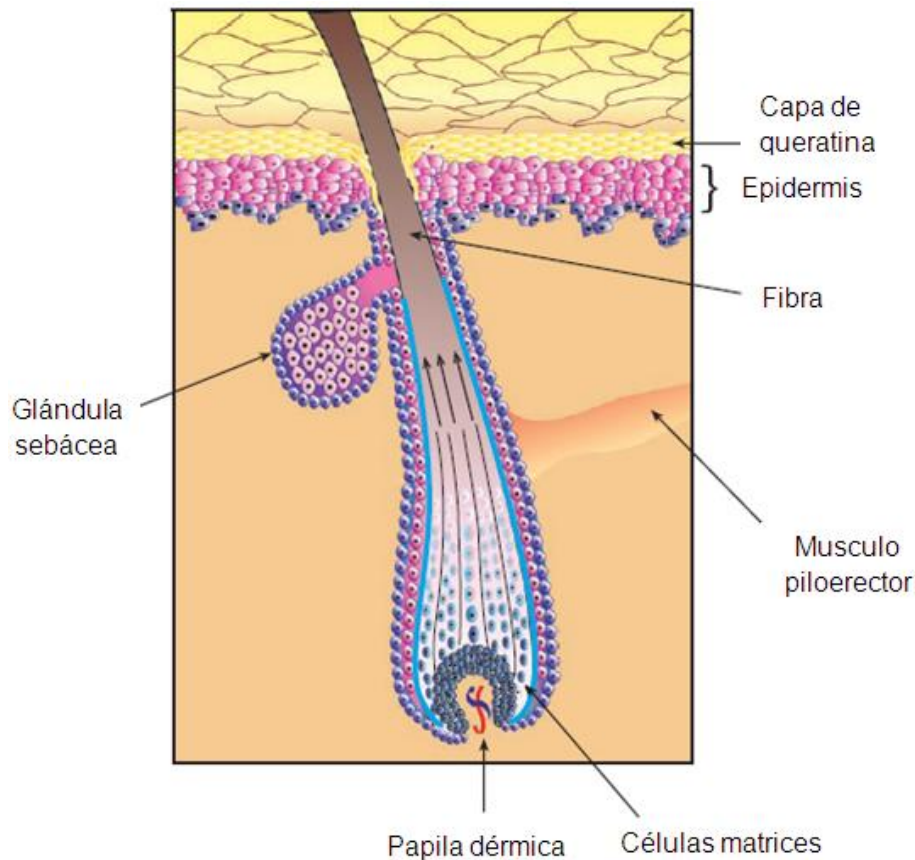
Los constituyentes restantes son agua que ocupa el 1.37% del peso del cabello y promueve el crecimiento normal y saludable de éste, lípidos (estructurales y libres) que están

compuestos de ácidos grasos como el ácido 18-metileicosanoico (18-MEA), fitoesfingosina, ceramida, colesterol, y sulfato de colesterol que le proporcionan brillo y resistencia a la ruptura, además pigmentos que brindan color al cabello, los cuales incluyen la melanina que es producida por los melanocitos y finalmente elementos traza como Ca, Mg, Sr, Cu, Fe, entre otros (Tabla 1) [5-6, 13, 24].

**Tabla 1. Resumen de las especies químicas presentes en el cabello humano [6].**

<b>Queratina (Proteína)</b>	<b>65-95%</b>
Aminoácidos	$\begin{array}{c} \oplus \text{NH}_3 - \text{CH} - \text{R} \\   \\ \ominus \text{CO}_2 \end{array} \quad (\text{R: functional group})$
Cistina	$\begin{array}{c} \oplus \text{NH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{NH}_3 \oplus \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \ominus \text{CO}_2 \qquad \qquad \qquad \ominus \text{CO}_2 \end{array}$
<b>Lípidos</b>	<b>Estructurales y libres</b>
Ácido 18-metileicosanoico (18-MEA)	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$
<b>Agua</b>	<b>1.37%</b>
<b>Pigmentos y elementos traza</b>	<b>Melanina</b>

El cabello puede ser dividido en 2 partes principales: el folículo piloso (una estructura tubular alargada en la piel) y la fibra del cabello (una parte alargada, que crece a partir de la dermis y sobresale por encima de la superficie de la piel). El sebo es producido por las glándulas sebáceas. El músculo piloerector se encuentra unido al folículo; cuando este se contrae, hace que el cabello se levante. La región por debajo del extremo inferior del folículo se llama papila dérmica o folicular, la cual contiene los vasos sanguíneos que alimentan el folículo piloso. Las partes principales que constituyen al cabello se muestran en la Figura 1. Cabe mencionar que todos los productos y procedimientos cosméticos solo afectan a la fibra del cabello [1, 25].



**Figura 1. Estructura del cabello (corte longitudinal) [25].**

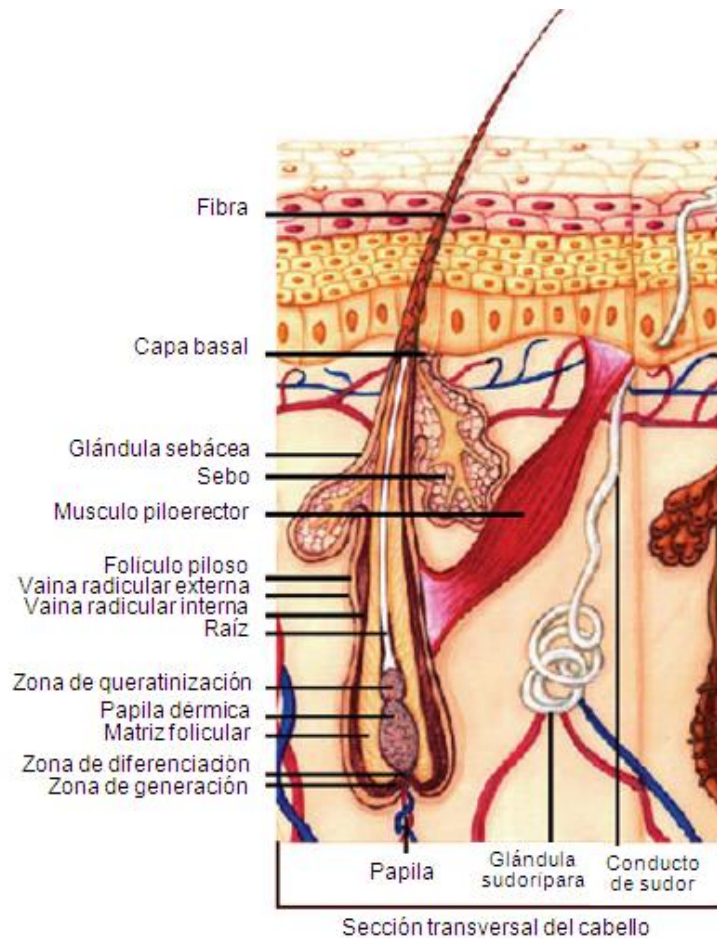
### 2.1.3 Funciones

El cabello es una característica importante en los mamíferos, cada ser humano presenta un número total estimado de 5 millones de folículos pilosos, de los cuales 80,000-150,000 están localizados en el cuero cabelludo [26]. El cabello humano tiene funciones sensoriales, protectoras y cosméticas, funge como un aislador térmico, protegiendo el cuero cabelludo de quemaduras producidas por el sol, otros efectos de la radiación de la luz y abrasión mecánica, así como del frío. Las cejas también inhiben el sudor y previenen que materias extrañas entren a los ojos. Al igual, las pestañas protegen los ojos de la luz solar y objetos extraños. Una función general del cabello es que actúa como receptor sensorial, ya que todos los cabellos presentan terminaciones nerviosas sensoriales. El receptor sensorial permite mejorar las propiedades protectoras del cabello [27-29]. En el ámbito social, un cabello abundante y de buena calidad, da signos de buena salud, y por el contrario un cabello escaso y quebradizo, indica signos de enfermedad [27].



#### 2.1.4 Folículo piloso

El folículo piloso es un sistema de regeneración biológica, cuya función principal es producir una fibra de cabello [30]. Los folículos se extienden desde la superficie de la piel a través del estrato córneo y la epidermis hacia el interior de la dermis [28]. El folículo del cabello se puede dividir en 3 componentes anatómicos: El infundíbulo, el itsmo y el segmento inferior. El folículo superior es permanente, mientras que el folículo inferior, se regenera con cada ciclo de crecimiento, el cual ocurre individualmente en cada folículo y puede ser dividido en la fase anágena o de crecimiento, con una duración de varios años en los folículos del cuero cabelludo; la fase catágena, un periodo de transición de unas pocas semanas; y finalmente la fase telógena o de reposo, que dura en promedio unos pocos meses y durante la cual el cabello se pierde. El infundíbulo se extiende desde la superficie de la piel hasta el conducto sebáceo. El itsmo, la porción central permanente, se extiende del conducto de la glándula sebácea al músculo pilo erector. El segmento inferior se compone de la zona suprabulbar y el bulbo del cabello. El bulbo consiste en una amplia proliferación de queratinocitos y melanocitos de la matriz del cabello que rodean a la papila dérmica, la cual contiene fibroblastos especializados (un tipo de células embebidas en una matriz extracelular que están separadas de los queratinocitos por una membrana basal) y determina el grosor y la longitud del cabello. Los queratinocitos de la matriz del cabello se mueven hacia arriba y se diferencian en la fibra del cabello, así como en la vaina radicular interna, la cual rodea el canal del folículo piloso y tiene funciones importantes relacionadas con la forma del cabello; los melanocitos transfieren pigmento en el desarrollo de los queratinocitos del cabello para brindarle su color. La porción epitelial del folículo capilar es separado de la dermis rodeada por el tejido conectivo perifolicular (o vaina dérmica). Este consiste en una membrana basal interna llamada hialina (o membrana vítrea) y en una vaina externa de tejido conectivo. Los principales compartimentos del folículo piloso son la fibra del cabello, la vaina radicular interna, la vaina radicular externa. Las células madre de los folículos así como una estricta interacción entre las células epiteliales y mesenquimales son necesarias para el mantenimiento y la regulación del ciclo del cabello [28, 31]. Las partes principales que constituyen el folículo piloso se muestran en la Figura 2.



**Figura 2. Representación gráfica de un folículo piloso [32].**

### 2.1.5 Fibra

La fibra del cabello es un tejido altamente queratinizado producido en el folículo piloso. Los mayores componentes estructurales de la fibra del cabello son la queratina y sus proteínas asociadas (KAPs). En los seres humanos su principal función es la apariencia [33].

Las fibras del cabello (de 50-100  $\mu\text{m}$  de diámetro) se componen de 3 capas: corteza y cutícula, y en ciertos casos de una médula en la región central (Figura 3). En el cabello recién crecido y no dañado, la corteza es envuelta por aproximadamente 9 capas de células de cutícula en forma de placa, las cuales forman una barrera que previene el ingreso de químicos a la corteza. Las 3 capas están compuestas de células muertas, las cuales contienen queratina. La queratina se caracteriza por tener un alto contenido de cisteína, un aminoácido que tiene la capacidad de entrecruzar la proteína al formar enlaces disulfuro intermoleculares [13, 3, 34-37].

Las diferencias en el contenido de cisteína entre las estructuras celulares del cabello, da como resultado diferencias significantes en sus propiedades físicas [5-6]. Además de enlaces disulfuro, el cabello es rico en enlaces peptídicos y los grupos –CO y –NH que se encuentran presentes abundantemente, aumentan los puentes de hidrógeno entre los grupos de las cadenas vecinas de las moléculas [5, 13].

#### **2.1.5.1 Médula**

Este elemento se encuentra en el centro de la corteza de la fibra del cabello. Como se mencionó anteriormente, la médula se encuentra ocasionalmente en el centro de la fibra del cabello, consiste en una columna de células queratinizadas poligonales con una apariencia esponjosa, conectadas débilmente. En el cabello terminal de los niños pequeños, la médula está ausente o fragmentada y en los vellos finos, la médula siempre está ausente. En los humanos su utilidad es secundaria, ya que representa sólo un pequeño porcentaje de la masa del cabello, y se cree que poco contribuye a las propiedades mecánicas de las fibras [2, 35, 38-39].

#### **2.1.5.2 Corteza**

La corteza se encuentra alrededor de la médula y representa la mayor masa de las 3 capas de la fibra del cabello, aproximadamente el 90% de su peso. Las células corticales tienen generalmente de 1-6  $\mu\text{m}$  de espesor y de 50-100  $\mu\text{m}$  de longitud, consisten en estructuras fibrosas en forma de huso llamadas macrofibrillas, estas son células fuertemente queratinizadas embebidas en una matriz rica en sulfuro y organizadas longitudinalmente, las cuales pasan a lo largo de la fibra del cabello, además contienen restos nucleares y melanosomas, los cuales determinan el color de la fibra del cabello. Los gránulos homogéneos ovalados de eumelanina y los gránulos lamelares de feomelanina, forman un amplio espectro para dar lugar a los tonos oscuros y claros del cabello. Cabe mencionar que la fuerza del cabello reside en la corteza [2, 28, 35, 40-42].

La corteza está compuesta de un sistema complejo y fibrilar multi-escala, el cual le brinda sus propiedades mecánicas, y se desglosa de la siguiente manera:

- La hélice- $\alpha$  de queratina es el elemento más pequeño de esta estructura con un diámetro de 10 Å.
- La combinación de 2 o 3  $\alpha$  hélices forman una protofibrilla.

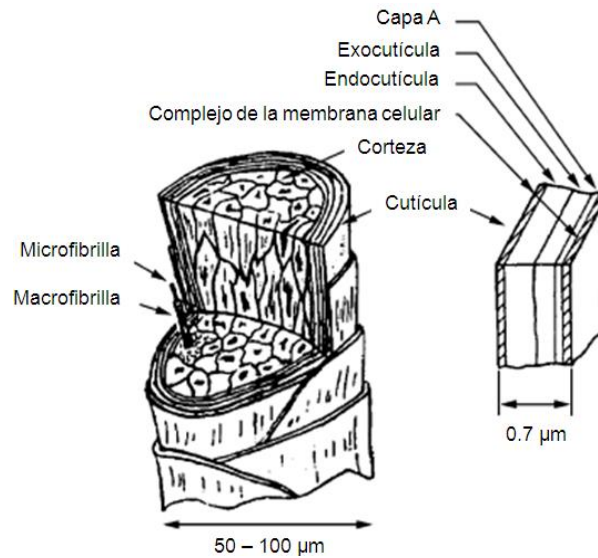
- 9 protofibrillas se unen para formar una microfibrilla.
- La macrofibrilla tiene una longitud de 100  $\mu\text{m}$  y un diámetro de 3-6  $\mu\text{m}$ , se forma por la combinación de muchas microfibrillas mediante enlaces covalentes con una matriz amorfa [2].

### 2.1.5.3 Cutícula

La cutícula es la capa más externa que protege a la corteza del medio ambiente y del daño causado por el tratamiento diario (luz solar y humedad), representa aproximadamente el 10 % del peso del cabello. La cutícula consiste en células compuestas de queratina en forma de láminas aplanadas superpuestas (como escamas), que se dirigen hacia la punta o extremo distal de la fibra. Cada célula de cutícula tiene un espesor de 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  y la longitud visible es en cualquier sitio entre 5-10  $\mu\text{m}$ . Cada célula de cutícula consiste en varias capas sublamelares (epicutícula, capa A, exocutícula, endocutícula y la capa interna) y el complejo de la membrana celular, las cuales se encuentran resumidas en la Tabla 2. Estas capas varían marcadamente en su contenido de cistina. La epicutícula es la membrana celular de las células de cutícula. La capa A y la exocutícula son ricas en cistina altamente reticulada y mecánicamente fuerte (30% y 15% respectivamente). La endocutícula es baja en contenido de cistina y mecánicamente débil (3%). El complejo de la membrana celular es el cemento intercelular que mantiene a las células de cutícula juntas. Este es de nuevo una estructura lamelar que consiste en la capa lipídica externa  $\beta$  (5 nm), la capa  $\delta$  (15 nm) y la capa lipídica interna  $\beta$  (5 nm). Junto a la epicutícula, o la capa más externa de la célula de cutícula, se encuentra la capa externa lipídica  $\beta$ , la cual es también parte del complejo de la membrana celular. Esta capa está compuesta de ácidos grasos, principalmente ácido 18-metileicosanoico (18-MEA, 50% p/p). Parece que el 18-MEA, actúa como un lubricante para disminuir la resistencia a la fricción en las fibras del cabello, reduciendo el enredo. Además, la cutícula es importante ya que le da lubricidad y una naturaleza hidrofóbica al cabello; debido a que es una capa delgada y translúcida, permite que la luz penetre a los pigmentos de la corteza, y es responsable de gran parte de la fuerza mecánica de la fibra del cabello. Como los cabellos crecen y se mueven uno con relación a otro, los bordes cuticulares que apuntan hacia afuera facilitan la remoción de partículas de suciedad atrapadas y células descamadas del cuero cabelludo. El daño químico o mecánico al cabello, da lugar a una sensación áspera en la superficie. El cabello típico humano posee de 6 a 8 capas de cutícula, y cada capa de cutícula es de alrededor de 10 escamas de espesor [2, 35, 43-47].

**Tabla 2. Las capas de la cutícula y sus detalles [14].**

Capa de cutícula	% componente de cistina	Detalles
Epicutícula	~ 12	La capa del lípido 18-MEA unida a la epicutícula exterior, contribuye a la lubricidad del cabello
Capa A	~ 30	Altamente reticulada
Exocutícula	~ 15	Mecánicamente fuerte Químicamente elástica
Endocutícula	~ 3	
Capa interna	-	
Complejo de la membrana celular (CMC)	~2	La estructura lamelar consiste en la capa externa $\beta$ , la capa $\delta$ y la capa interna $\beta$



**Figura 3. Esquema de la fibra del cabello [48].**

### 2.1.6 Propiedades

Las propiedades físicas del cabello incluyen propiedades mecánicas (propiedades de tensión, fuerza y elasticidad), térmicas, eléctricas, friccionales, de adsorción y comportamiento con el agua. Las propiedades físicas de las fibras del cabello humano dependen del contenido de humedad y temperatura y se enlistan en la Tabla 3 [49].

**Tabla 3. Propiedades del cabello [3, 48, 50-51].**

<b>Propiedad</b>	<b>Detalles</b>
<b>Resistencia a la ruptura</b>	Es una función del diámetro de la fibra y la condición de la corteza, la cual es afectada negativamente por tratamientos químicos.
<b>Elasticidad</b>	Es un atributo del cabello bajo la acción de una fuerza (longitudinal) y el regreso de la fibra a su estado original, cuando esta fuerza deja de actuar.
<b>Poder hidrofílico</b>	El cabello absorbe agua en forma líquida o vapor. La queratina puede absorber el 40 % de su peso en agua.
<b>Fricción</b>	La superficie de la cutícula posee un alto coeficiente de fricción debido a la forma de sus escamas y este depende de la geometría de la cutícula y el estado fisicoquímico del cabello.
<b>Carga estática</b>	Cuando el cabello está dañado su carga negativa incrementa haciéndolo más difícil de controlar.
<b>Punto isoeléctrico</b>	La cutícula tiene un punto eléctrico neutro a un pH=3.8.
<b>Brillo</b>	Está relacionado con la forma en la cual el cabello refleja y difunde el haz de luz incidente.
<b>Peinabilidad</b>	Se relaciona con las fuerzas que se oponen a la acción de peinado del cabello

### 2.1.7 Productos para el cuidado del cabello

El incremento de la demanda de los consumidores ha llevado a la industria cosmética a desarrollar diferentes rangos de productos del cuidado del cabello, para satisfacer necesidades específicas, como combatir el daño, resequedad, dar cuerpo y volumen, y lograr el máximo beneficio en los individuos. El desarrollo de productos para satisfacer dichas necesidades no es tarea fácil. Las categorías generales de productos del cuidado del cabello son: limpieza, acondicionamiento, tratamiento, coloramiento, decoloramiento, permanentes y suavizantes. Los champús se encuentran dentro de los productos de limpieza del cabello, actualmente se han formulado champús para cabello normal, graso, seco, y dañado. La palabra acondicionamiento en el cabello es relativamente un nuevo concepto en comparación con la limpieza o incluso el estilo del cabello. Los acondicionadores están diseñados para depositar algún material en la fibra del cabello particularmente en los bordes de la cutícula para reducir la fuerza de peinado, reducir la carga negativa, incrementar el volumen y adicionar brillo al cabello. Las mujeres y en menor medida los hombres, usan productos de fijado o estilizado del cabello para crear cambios temporales con el fin de lograr cambios en el volumen y estilo de su cabello, dentro de esta gama de productos se encuentran los geles, mousses y sprays. De igual forma los individuos gustan de dar color a su cabello por diversas razones como moda o para cubrir las canas, este tipo de productos pueden clasificarse como temporales, semipermanentes y permanentes, y dentro de estos se encuentran los tintes naturales vegetales, tintes metálicos y tintes de oxidación. Sin lugar a duda existe una amplia oferta de productos para el cuidado del cabello [3, 52].

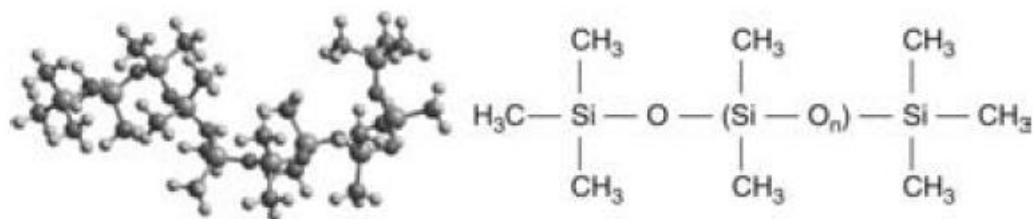
La versatilidad de las siliconas las hace idealmente adecuadas para una variedad de aplicaciones. El cuidado personal y los cosméticos son un importante mercado para éstas, debido a que han alcanzado un nivel alto en los últimos 25 años [53]. Es amplio el uso de siliconas como agentes lubricantes e hidrófobos en productos de cuidado del cabello, como champús, enjuagues, acondicionadores, sprays, espumas modeladoras, fijadores, tintes para el cabello, soluciones de rizado permanente, etc., por su habilidad para interactuar y colocarse sobre la superficie de la fibra de queratina del cabello, logrando una cobertura total de su superficie con una distribución determinada del grosor de la capa de aceite de silicona depositada. Además producen mejoras significativas en el desenredo y rendimiento en la peinabilidad del cabello, promueven el brillo, manejabilidad, suavidad y mejoran su sensación. Otro factor importante es que no son tóxicas ni irritantes, es decir, esencialmente

seguras [54-58]. Los polímeros de silicona más frecuentemente usados en champús son la amodimeticona, ciclometicona, dimeticona, dimeticona copoliol, entre otros, estos dos últimos aumentan el volumen del cabello [59-60].

## 2.2. Siliconas

### 2.2.1 Definición y propiedades

Las siliconas son polímeros orgánicos sintéticos que consisten en átomos de silicio y oxígeno covalentemente unidos como largas cadenas lineales de siloxanos inorgánicos [53,61-62] que presentan 2 radicales orgánicos unidos a cada átomo de silicio  $(\text{SiR}_2\text{-O})_n$  tienen diferentes grados de polimerización (n) y largas cadenas. El grupo lateral R es comúnmente el grupo metilo, el cual da lugar al polidimetilsiloxano (PDMS) (Figura 4). Otros grupos funcionales, como hidrógeno, alcoxi, amino, fenilo y también un gran número de grupos alquilo pueden ser introducidos tanto a un lado como en el grupo final de los aceites de silicona. Debido a la naturaleza dual de sus esqueletos otro nombre ampliamente usado para describir a los polímeros de silicona es poliorganosiloxanos [56, 63-65].



**Figura 4. Estructura química del polidimetilsiloxano/dimeticona (PDMS) [59,62].**

El esqueleto siloxano (Si-O) las hace químicamente diferentes de los típicos materiales poliméricos orgánicos, en los cuales su cadena principal consiste en átomos de carbono unidos entre sí. La energía del enlace Si-O es de 106.0 kcal/mol, la cual es mayor a la energía de enlace del enlace C-C de otros polímeros orgánicos (84.9 kcal/mol). El átomo de silicio se encuentra debajo del carbono en la tabla periódica, lo cual indica que es menos electronegativo que él, esto significa que sus enlaces con carbono y oxígeno son menos covalentes y parcialmente iónicos. Esta naturaleza polar de los enlaces, junto con el gran tamaño del átomo de silicio, puede explicar, en parte la gran libertad de movimiento y flexibilidad del enlace Si-O [60].



Los aceites de silicona se encuentran disponibles en un amplio rango de viscosidades. La viscosidad del compuesto depende de la longitud de la cadena y los grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio. Los aceites que poseen una viscosidad de 1000 cts o menos se caracterizan por un comportamiento newtoniano, mientras que para aceites con una viscosidad mayor que 1000 cts, el comportamiento newtoniano es exhibido por debajo de un cierto nivel de velocidad de cizalla, cuanto más alta sea la viscosidad inicial del aceite, menor será el nivel de velocidad de cizalla para el inicio de un comportamiento pseudoplástico. Además, los aceites de silicona poseen las ventajas importantes de ser químicamente inertes, transparentes y no tóxicas [60, 66-69]. El enlace Si-O en la cadena del polímero, es el responsable de la estabilidad térmica de las siliconas, su descomposición térmica comienza aproximadamente a los 300°C, en general los productos de descomposición no son corrosivos pero disminuyen la viscosidad de los aceites; por arriba de 200°C, la estabilidad de oxidación de los aceites de silicona es superior a la de los hidrocarburos, esteres y polialquenglicoles. Los enlaces Si-O también pueden ser rotos por un ataque hidrolítico, pero en contraste con los aceites éster silícicos, no hay formación de sílica o geles ácidos silícicos. La tensión superficial y tendencia de formación de espuma de los aceites de silicona son mucho menores que las de los aceites minerales, por lo tanto, son antiespumantes ideales para los hidrocarburos [70-72].

Los aceites de silicona son líquidos incluso a pesos moleculares arriba de 100,000 debido a sus bajas fuerzas intermoleculares. El esqueleto siloxano tiene una flexibilidad única que da lugar a una baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Esto puede ser explicado por la barrera rotacional del enlace Si-O-Si, que es de alrededor de  $7 \text{ kJmol}^{-1}$  comparado con  $18 \text{ kJmol}^{-1}$  en los enlaces C-C, además la extensión del enlace entre  $148^\circ$  en estado fundamental y  $180^\circ$  en estado de transición es de solo  $1 \text{ kJmol}^{-1}$ , esto por lo tanto hace a los siloxanos más flexibles que los polímeros carbonados. La naturaleza polar del enlace siloxano es debido a la magnitud de la diferencia de electronegatividades del enlace Si-O, (1.76), sin embargo, este enlace polar tiene poca influencia en la solubilidad de los aceites de silicona, ya que presentan una alta hidrofobicidad y pueden mojar muchas superficies. El enlace siloxano de igual forma exhibe una alta energía de disociación de  $445 \text{ kJ/mol}$  dando una mayor evidencia de su alta estabilidad térmica. La longitud del enlace Si-O es de  $0.165 \text{ nm}$  comparado con  $0.140 \text{ nm}$  del enlace C-C. El ángulo de enlace Si-O-Si de  $130^\circ \pm 10^\circ$  es más largo que el correspondiente al ángulo del enlace C-O-C de  $110^\circ$  en el dimetil éter. Las tensiones superficiales de los aceites de silicona dependen del peso molecular, incrementando de  $15.7 \text{ mN/m}$  para el hexametildisiloxano a aproximadamente 22

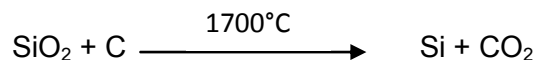
mN/m para polímeros y oligómeros de peso molecular alto y medio [56,73-76]. La Tabla 4 muestra las diferencias más significativas entre los enlaces carbonados y siloxanos.

**Tabla 4. Resumen de las propiedades características de los enlaces de Si y C [73-76].**

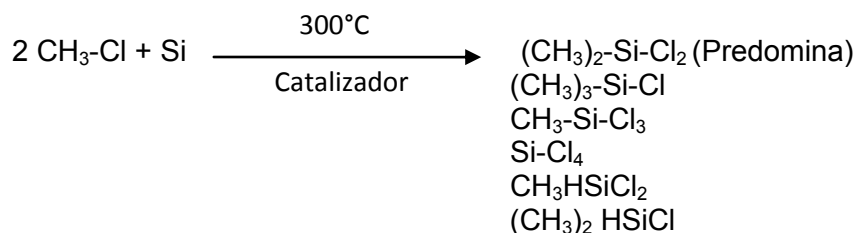
	C-C	C-O-C	Si-O	Si-O-Si
Longitud de enlace (nm)	0.140	-----	0.165	-----
Ángulo de enlace (°)	-----	110	-----	130
Barrera rotacional /Energía (kJmol <sup>-1</sup> )	18		-----	7

### 2.2.2 Síntesis

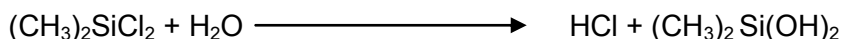
El silicio es obtenido por una reducción térmica del cuarzo (SiO<sub>2</sub>) con carbono. Esta reacción es llevada a cabo a muy altas temperaturas. La reacción es la siguiente:



Debido a que el silicio producido es un material sólido metálico, este es macerado en polvo hasta obtener un tamaño de partícula de entre 100-350 nm para poder ser utilizado en el proceso de Eugene G. Rochow [77-78], el padre de la química de las siliconas, en donde los intermediarios clorosilanos son producidos en un sólo paso:

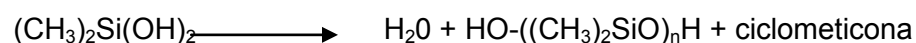


El material predominantemente obtenido es el dimetildiclorosilano (80%), el siguiente es el metiltriclorosilano (12%), seguido del trimetilclorosilano (4%) y metilhidrogendiclorosilano (3%). Este proceso hizo posible la comercialización de las siliconas, y permanece como estándar de la industria [77-78]. La síntesis de las siliconas comienza con el dimetildiclorosilano.

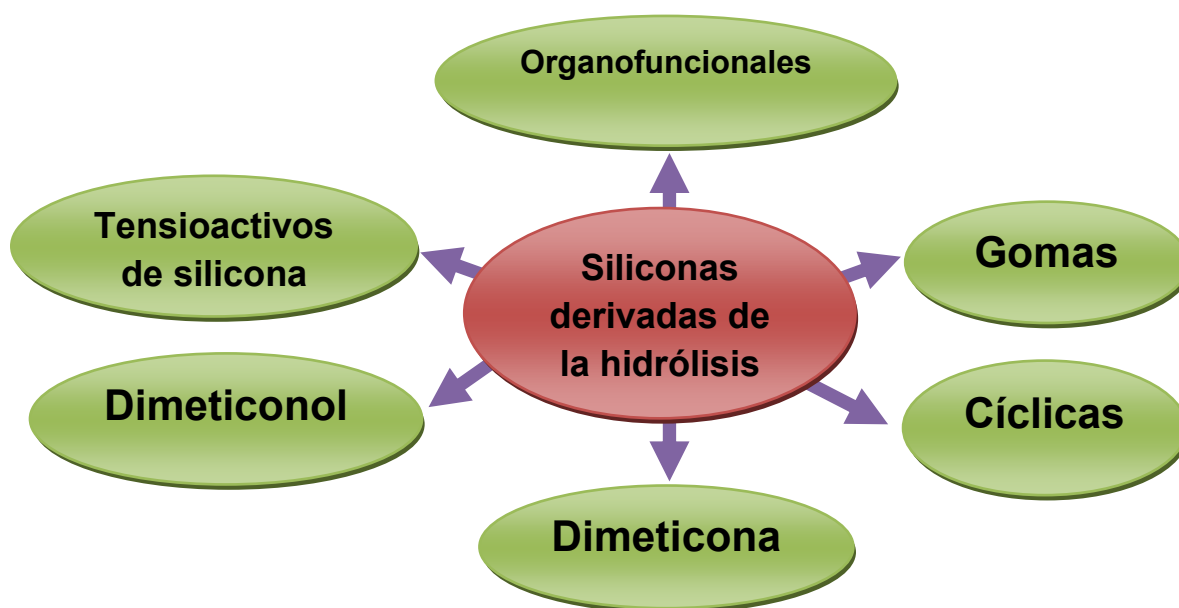


Este paso da como resultado la formación de ácido clorhídrico y siloxanediol.

La deshidratación del siloxanediol da como resultado 2 tipos de compuestos: el silanol (dimeticonol) y la ciclometicona. La ciclometicona es destilada de la mezcla [78].



Las siliconas derivadas del proceso de hidrólisis se resumen en la Figura 5.



**Figura 5. Esquema de la síntesis de siliconas.**

En la hidrólisis, también se puede obtener una mezcla de polidimetilsiloxanos largos y cortos y varios siloxanos cíclicos, entre otros [78-79].

La polimerización de apertura de anillo de siloxanos cíclicos, es particularmente útil para la síntesis de polisiloxanos lineales de alto peso molecular, con una mejor precisión que los métodos de policondensación. Es muy interesante que el PDMS es obtenido no sólo de la hidrólisis del  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , sino también de la polimerización de apertura de anillo del tetrámero cíclico  $(\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8)$  [80-82]. Por otro lado, los aminosilanos son preparados por la reacción de hidruros de silicio o clorosilanos con amoníaco u otras aminas en presencia de un solvente inerte. Estas reacciones de hidrosililación pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, con los productos de reacción siendo aislados por una simple separación de fase [76].

### 2.2.3 Clasificación

Principalmente las siguientes familias de siliconas son usadas en cosméticos y artículos de tocador en la industria de hoy en día (Figura 6).

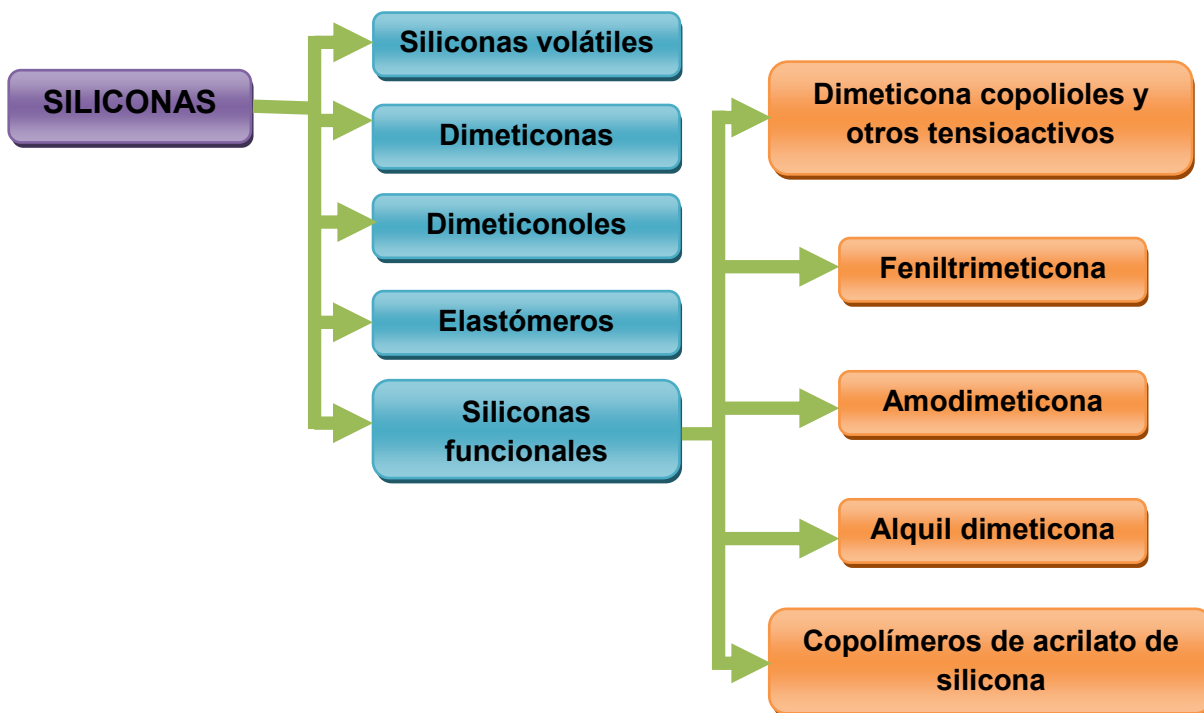


Figura 6. Clasificación de las siliconas [83-93].

### 2.2.4 Métodos de cuantificación

Han sido reportados diversos métodos para la determinación cuantitativa de Si en compuestos orgánicos como los aceites de silicona, entre ellos se encuentran espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), algunos métodos que combinan la separación por cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de fluido supercrítico (SFC) o la cromatografía de permeación en gel (GPC) con técnicas de cuantificación de alta sensibilidad elemental como espectroscopía de plasma (ICP-OES), espectroscopía de absorción atómica (AAS), detector de emisión atómica (AED), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), estos métodos también han sido empleados para el análisis de cantidades traza de siliconas y sus productos de degradación. Las técnicas para el análisis de trazas de silicona, frecuentemente envuelven una serie de pasos de preparación de la muestra, ya que están presentes en bajos niveles [56, 94].

La espectrometría UV no es una buena herramienta para identificar siliconas debido a su falta de absorción de la radiación UV, excepto por la presencia de sustituyentes aromáticos [95]. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es un método espectral donde los núcleos atómicos situados bajo la influencia de un campo magnético exterior de intensidad determinada absorben selectivamente energía del rango de radiofrecuencias pasando a un estado excitado. Al cesar el aporte energético externo, estos mismos núcleos devuelven la energía absorbida para regresar a su situación de equilibrio termodinámico, en un proceso de relajación que puede ser captado, medido y cuantificado permitiendo la identificación de la molécula donde se ubican, pues la liberación ocurre de forma característica según el tipo de átomos que los rodean y los enlaces establecidos con esos átomos. Además, en la señal de relajación pueden identificarse sus coordenadas espaciales de origen, lo que proporciona información morfológica de la estructura donde se ha originado. Es por definición una herramienta espectroscópica cuantitativa, ya que la intensidad de la línea de resonancia es directamente proporcional al número de núcleos resonantes (espines). Este hecho permite una determinación precisa de la cantidad de estructuras moleculares y, por lo tanto, de sustancias tanto en sólidos como en líquidos [96-97]. La ventaja de cuantificar siliconas por  $^1\text{H}$ -RMN es que brinda una señal específica y aislada para el grupo  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n$ . La mayoría de los protones metilo en los siloxanos lineales, así como en los cíclicos, dan una señal en aproximadamente 0 ppm (Figura 7) [98].

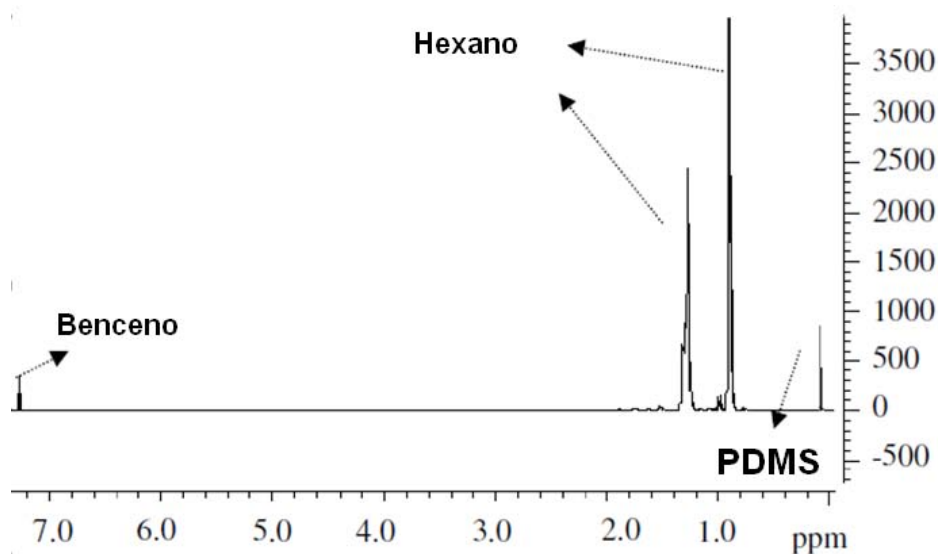


Figura 7. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de polidimetilsiloxano (PDMS) extraído de un látex con hexano [99].

## 2.3. Sistemas Dispersos

Un sistema disperso o dispersión coloidal puede ser definido como un sistema heterogéneo o polifásico en el que una fase está dispersa (con algún grado de uniformidad) en una segunda fase. El estado de la fase dispersa (gas, sólido o líquido) en el medio de dispersión define el sistema como una espuma, suspensión o emulsión [100]. Aunque la definición clásica de dispersiones coloidales especifica tamaños entre un nanómetro y un micrómetro, en aplicaciones prácticas el límite superior del tamaño es frecuentemente extendido a diez o incluso cientos de micrómetros. Existe una variedad de tipos de dispersiones coloidales, como se ilustra en la Tabla 5. Estas dispersiones son caracterizadas mediante la naturaleza de la fase continua y una fase dispersa [101].

**Tabla 5. Tipos de dispersiones [101].**

Fase Dispersa	Medio de Dispersión	Nombre
Líquido	Gas	Aerosol líquido
Sólido	Gas	Aerosol sólido
Gas	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Sólido	Líquido	Suspensión líquida
Gas	Sólido	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Suspensión sólida

### 2.3.1. Tipos de sistemas dispersos

Según su afinidad se pueden encontrar dos tipos de sistemas: liofóbicos (que no muestran afinidad por el disolvente) y liofílicos (que muestran afinidad por el disolvente). Los términos hidrofóbicos e hidrofílicos son utilizados cuando el disolvente es agua [102]. Los sistemas liofóbicos son dispersiones de partículas de tamaño coloidal. Estos sistemas son termodinámicamente inestables en lo que respecta a la formación de grandes agregados no coloidales. Si se trata de dos líquidos la condición inestable constaría de dos capas líquidas. Los sistemas liofílicos son disoluciones de macromoléculas o de micelas (agregados de moléculas más pequeñas) que tienen dimensiones de 0.01 a 0.1  $\mu\text{m}$  en el intervalo del tamaño coloidal. En estos sistemas hay fuerte atracción entre el medio y las partículas. Entre

los coloides liofílicos se encuentran varios polímeros naturales y sintéticos, sustancias como proteínas, ácidos nucleicos, entre otros [103]. Si no hay separación por sedimentación se habla de una disolución o una microemulsión. Al contrario, los sistemas que se separan por sedimentación (cualquiera que sea el tiempo requerido) no son estables y se llaman espumas, emulsiones o suspensiones. Si los fragmentos son de tamaño inferior a  $0.1 \mu\text{m}$  pero superior al tamaño de una molécula, las dispersiones se llaman coloides. En estas dispersiones el tamaño de partícula es tan pequeño que la velocidad de sedimentación (la cual es proporcional al cuadrado del radio según la ley de Stokes) es despreciable frente a la acción del movimiento Browniano, por tanto, un coloide no se separa bajo la acción de la gravedad natural [104-105].

### **2.3.2. Estabilidad física de los coloides**

En las dispersiones coloidales se producen encuentros frecuentes entre partículas debido al movimiento Browniano. Dependiendo de las fuerzas de interacción entre las partículas, estas colisiones pueden producir contactos permanentes entre las partículas (coagulación), con la destrucción final del sistema coloidal al sedimentar los grandes agregados que se forman, contactos temporales (floculación) o rebote de las partículas, que permanecen dispersas libremente (sistema coloidal estable). Estas fuerzas pueden dividirse en tres grupos: fuerzas eléctricas de repulsión (interacción en la dobles capas eléctricas), fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals) y fuerzas derivadas de la solvatación. Las dos primeras permiten explicar la estabilidad de sistemas liofóbicos y las tres intervienen en la estabilidad de las dispersiones liofílicas [102,106-107].

La solvatación es una interacción favorable y tiende a estabilizar el coloide ya que para flocular tendría que reducirse la superficie de la interfase, a costa de perder la alta energía de solvatación. Esto es importante en los coloides liofílicos, ya que en los liofóbicos no existen grupos afines al medio dispersante. La otra causa de estabilidad es la doble capa eléctrica que se forma en la interfase de la partícula, como consecuencia de la existencia de cargas eléctricas sobre ella. Estas pueden provenir de la propia disociación iónica de los grupos superficiales, lo que puede ocurrir por adsorción de iones desde el medio dispersante. Esta es selectiva, en el sentido de que no todos los iones se adsorben por igual, dependiendo de su naturaleza y de su concentración, como consecuencia aparecerá una carga neta de un determinado signo sobre la gota, que forma la doble capa correspondiente con los iones de la fase dispersa. Como todas las gotas son iguales, todas poseerán carga

del mismo signo, lo que impide su aproximación relativa y floculación (está es la causa de la estabilidad de los coloides liofóbicos en los que la solvatación no posee importancia) [105].

### 2.3.2.1. Estabilidad de los sistemas liofóbicos

Antes de comenzar a explicar la estabilidad de los sistemas coloidales, deben quedar claros los siguientes términos. La agregación significa reunión de partículas en grupos. La coagulación significa que las partículas se agregan íntimamente y cuesta mucho en volver a dispersarlas: un fenómeno mínimo primario de la teoría DLVO. En la floculación, los agregados tienen una estructura abierta en la que las partículas se mantienen en una pequeña distancia unas con otras (Fenómeno mínimo secundario o ser una consecuencia de la formación de puentes por un polímero o un polielectrolito).

La teoría DLVO. Al estudiar las interacciones entre dos partículas coloidales, Derjaguin y Landau, y por otro lado, Verwey y Overbeek idearon en la década de 1940 un método cuantitativo para valorar la estabilidad de los coloides hidrofóbicos. En lo que se conoce como la teoría DLVO de la estabilidad de los coloides, estos autores asumían que las únicas interacciones que intervienen son la repulsión eléctrica  $V_R$ , la atracción de Van der Waals  $V_A$ , la energía potencial total de interacción  $V_T$ :

$$V_T = V_A + V_R \dots \dots \dots [\text{Ecu. 1}]$$

#### 2.3.2.1.1. Fuerzas de repulsión entre las partículas

La repulsión entre las partículas se debe al efecto osmótico que produce el aumento del número de materiales cargados sobre el solapamiento de las partes difusas de la doble capa eléctrica. Se puede demostrar la energía de repulsión que existe entre dos esferas de potencial superficial idéntico, pero reducido:

$$V_R = 2\pi\epsilon a w_0^2 \exp(-kH) \dots \dots \dots [\text{Ecu. 2}]$$

Donde  $\epsilon$  es la permisividad del líquido polar,  $a$  es el radio de la partícula esférica de potencial superficial  $w_0$ ,  $k$  la longitud recíproca de Debye-Huckel y  $H$  la distancia entre partículas. La energía potencial es una función exponencial de la distancia entre las partículas y tiene una magnitud similar al espesor de la doble capa.

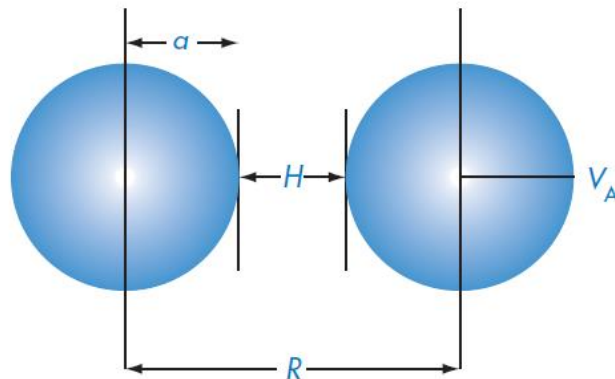


### 2.3.2.1.2. Fuerzas de atracción entre partículas

La energía de atracción  $V_A$ , deriva de las fuerzas de atracción universales de Van der Waals, conocidas como fuerzas de dispersión, cuya principal contribución son las atracciones electromagnéticas, descritas por London en 1930. En un conjunto de moléculas, las fuerzas de atracción tienen un efecto aditivo y su suma da lugar a la atracción a larga distancia entre partículas coloidales. Gracias a los trabajos de De Boer y Hamaker en 1936, las interacciones de atracción entre esferas del mismo radio  $a$ , son aproximadamente:

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \dots\dots\dots[\text{Ecu. 3}]$$

Donde  $A$  es la constante de Hamaker para ese material, obtenida a partir de las fuerzas de dispersión de London (Figura 8). La ecuación anterior demuestra que la energía de atracción es inversamente proporcional a la distancia entre las partículas.



**Figura 8. Diagrama de la interacción entre dos esferas de radio ( $a$ ) a una distancia de separación  $H$ , con distancia centro a centro de ( $R = H + 2a$ ) utilizado en el cálculo de energías de interacción [101].**

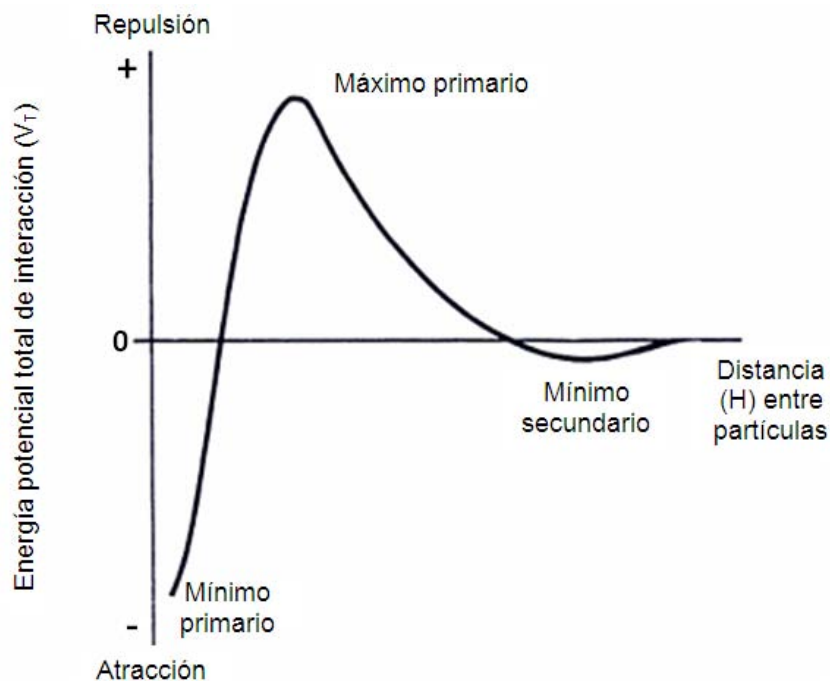
La carga eléctrica en las partículas es debida ya sea a la ionización de los grupos superficiales o a la adsorción de iones que le confieren su carga a la superficie.

### 2.3.2.1.3. Energía potencial total de interacción

Si consideramos la curva de la energía potencial total de interacción ( $V_T$ ) en función de la distancia entre partículas ( $H$ ) (Figura 9), a distancias cortas predomina la atracción, de ahí el mínimo primario tan profundo. La atracción a grandes distancias entre las partículas

que produce el mínimo secundario se debe a que la energía de repulsión disminuye con la distancia más rápidamente que la energía de atracción. A distancias intermedias puede predominar la repulsión de la doble capa, produciendo un máximo primario en la curva. Si este máximo es mayor que la energía térmica (constante de Boltzmann por la temperatura)  $K_B T$  de las partículas, el sistema coloidal debería ser estable, es decir, las partículas deberían permanecer dispersadas. En caso contrario, las partículas interactivas alcanzarán la profundidad de energía del mínimo primario y se producirá una agregación irreversible (coagulación). Si el mínimo secundario es menor que  $K_B T$ , las partículas no se agregarán sino que se repelerán siempre; pero si es significativamente mayor que  $K_B T$  se formará una unión laxa de las partículas que se podrá deshacer fácilmente mediante agitación (floculación).

La profundidad del mínimo secundario depende del tamaño de las partículas y puede que éstas necesiten un radio de  $1 \mu\text{m}$  o más para que las fuerzas de atracción sean suficientemente intensas y se produzca la floculación. La altura de la barrera de energía máxima primaria contra la coagulación depende de la magnitud de  $V_R$ , que a su vez depende de  $W_0$  y, por consiguiente, del potencial zeta. También depende de la concentración electrolítica a través de  $k$ , la longitud recíproca de Debye-Huckel [101-102,108].



**Figura 9. Curva esquemática de la energía potencial total de interacción  $V_T$ , en función de la distancia de separación,  $H$ , para dos partículas.  $V_T = V_R + V_A$  [102].**

### **2.3.2.2. Estabilidad de los sistemas liofílicos**

Las disoluciones de macromoléculas, o dispersiones coloidales liofílicas, se estabilizan por una combinación de la solvatación y la interacción de la doble capa eléctrica, y hay que debilitar convenientemente estos dos factores para conseguir que predomine la atracción y se coagulen las partículas coloidales. Los coloides hidrofílicos no se ven afectados por las pequeñas cantidades de electrolitos añadidos que hacen que coagulen los coloides hidrofóbicos, sin embargo, cuando aumenta la concentración de electrolito, especialmente si sus iones se hidratan intensamente, el material coloidal cede su agua de solvatación a esos iones y se coagula, es decir, se produce un efecto de precipitación. Las variaciones en el grado de solvatación de diferentes coloides hidrofílicos modifican la concentración de electrolito soluble que se necesita para conseguir su coagulación y precipitación [101].

## **2.4. Emulsiones**

Una emulsión es un sistema que consiste en dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se encuentra dispersa a lo largo de la otra en forma de gotas finas. El líquido que está disperso en pequeñas gotas se denomina fase dispersa, fase interna, o fase discontinua. El otro líquido es el medio de dispersión, fase externa, o fase continua [109]. Muchas emulsiones tienen tamaño de gota típicamente de 1 a 100  $\mu\text{m}$  (que puede ser extendido en algunos casos de 0.5 a 500  $\mu\text{m}$ ). En este rango, las gotas son en general suficientemente grandes para someterse a la influencia de la gravedad. Estas dispersiones son sistemas termodinámicamente inestables resultando en un decremento en la energía libre [110] por lo que es necesaria la adición de sustancias que impidan la aproximación y coalescencia de las gotas. Estos compuestos, conocidos como emulsionantes, emulgentes o emulsificantes, son normalmente sustancias tensioactivas [111].

### **2.4.1. Tipos de emulsiones**

Una de estas fases es de naturaleza polar y suele identificarse con el agua (W= water), mientras que la otra es de naturaleza no polar o poco polar y suele identificarse con el aceite (O= oil) (Figura 10). Aunque las emulsiones pueden o no estar constituidas por estos líquidos concretos, son los que se utilizan para clasificar las emulsiones. De esta manera, según la naturaleza de la fase dispersa y la fase continua las emulsiones se clasifican:

- Emulsiones aceite-en-agua (O/W)
- Emulsiones agua-en-aceite (W/O)
- Emulsiones dobles o múltiples (W/O/W ó O/W/O) [108].

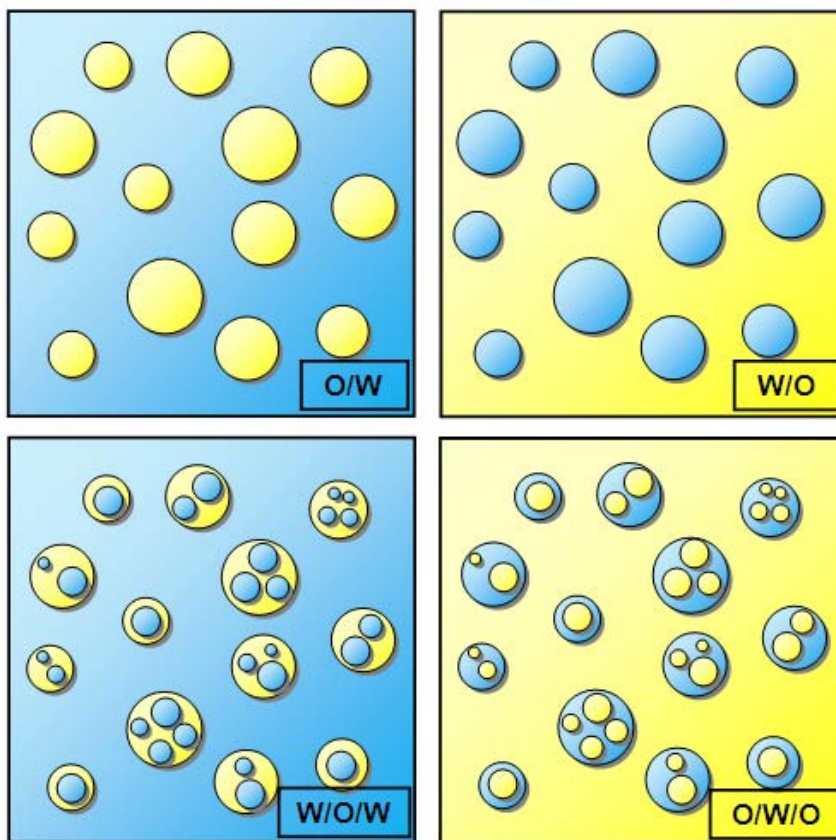


Figura 10. Tipos de emulsiones

### 2.4.2. Tensioactivos

Un surfactante (contracción del término agente activo de superficie en inglés *surface-active agent*) es una sustancia que, cuando se presenta a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en las superficies o interfases del sistema y de alterar significativamente las energías libres superficiales o interfaciales. El término interfase indica el límite entre dos fases inmiscibles; el término superficie denota una interfase con una de las fases gaseosa, usualmente aire.

La energía libre interfacial es la mínima cantidad de trabajo requerido para crear la interfase. La energía libre interfacial por unidad de área es lo que medimos cuando determinamos la tensión interfacial entre dos fases. Es la cantidad mínima de trabajo requerido para crear una unidad de área de la interfase o para expandirla por unidad de

área. Cuando se mide la tensión superficial de un líquido, medimos la energía libre interfacial por unidad de área del límite entre el líquido y el aire. Cuando expandimos una interfase, por lo tanto, el trabajo mínimo ( $W_{min}$ ) requerido para crear la cantidad adimensional de que la interfase es el producto de la tensión interfacial  $\gamma_l$  y el incremento en el área ( $\Delta$ ) de la interfase dado por la siguiente ecuación:

$$W_{min} = \gamma_l \times \Delta \text{ área interfacial} \dots \dots \dots [\text{Ecu. 4}]$$

Un tensioactivo es por lo tanto una sustancia que a baja concentración se adsorbe en algo o en la mayoría de la interfase del sistema y significativamente cambia la cantidad de trabajo requerido para expandir esa interfase. Los tensioactivos usualmente actúan reduciendo la energía libre interfacial antes que incrementarla, ya que hay ocasiones que son utilizados para incrementarla.

Los tensioactivos tienen una estructura molecular característica que consiste de un grupo estructural liofóbico, junto con un grupo liofílico. Esto se conoce como una estructura anfifílica. Cuando una molécula con estructura anfifílica es disuelta en un disolvente, los grupos liofóbicos pueden distorsionar la estructura del disolvente, incrementando la energía libre del sistema. Cuando esto ocurre, el sistema responde de cierta manera con el fin de minimizar el contacto entre el grupo liofóbico y el disolvente. En el caso de un tensioactivo disuelto en un medio acuoso, el grupo liofóbico (hidrofóbico) distorsiona la estructura del agua. Como resultado de la distorsión, algunas moléculas de tensioactivo son expulsadas a la interfase del sistema, con su grupo hidrofóbico orientado de manera que se minimice el contacto con las moléculas de agua. La superficie del agua se cubre con una monocapa de moléculas de tensioactivo con sus grupos hidrofóbicos orientados predominantemente hacia el aire. La presencia de grupos hidrofílicos impide que el tensioactivo sea expulsado completamente del disolvente como una fase separada, ya que ello requerirá la deshidratación del grupo hidrofílico. La estructura anfifílica del tensioactivo por lo tanto no solo causa la reducción de la tensión superficial e interfacial, sino también la orientación de la molécula a la superficie con su grupo hidrofílico en la fase acuosa y su grupo hidrofóbico orientado lejos de él [112].

#### **2.4.2.1.1. Clasificación de los tensioactivos**

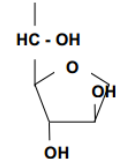
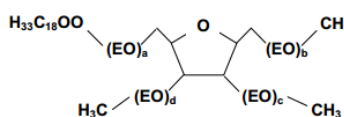
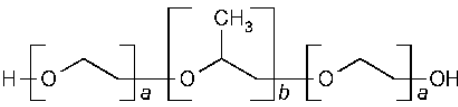
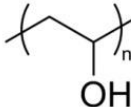
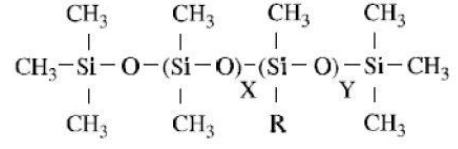
La porción del tensioactivo donde se encuentra el grupo hidrofílico se denomina cabeza, y la porción que contiene al grupo hidrofóbico se llama cola. Numerosas variaciones

son posibles en los tipos de estos grupos. La cabeza puede tener carga o puede ser de tamaño pequeña y compacta o ser una cadena oligomérica. El grupo de la cola puede ser un hidrocarburo, fluorocarbono, o un siloxano. Puede contener cadenas lineales, ramificadas o estructuras cíclicas, cadenas múltiples, etc. También existen moléculas de tensioactivo con dos grupos en la cabeza (tensioactivos bola) [113] y tensioactivos diméricos con dos grupos en la cabeza y dos grupos en la cola con enlaces covalentes conectados a estos (tensioactivos Gemini) [114]. Por otro lado, los grupos de la cabeza y la cola pueden ser de carácter polimérico, como en el caso de copolímeros en bloque. Esta variedad en la estructura molecular de los tensioactivos permiten una extensa variación en disolución y propiedades interfaciales y en sus aplicaciones prácticas [115-116].

La clasificación más común de los tensioactivos es en base a los grupos cargados presentes en su cabeza. Un tensioactivo no iónico no tiene ningún grupo cargado. La cabeza de un tensioactivo iónico lleva una carga neta (Tabla 6).

- a) **Tensioactivos Aniónicos**: En disolución, la cabeza se carga negativamente. Estos tensioactivos son los más ampliamente utilizados para preparar champús debido a sus excelentes propiedades de limpieza y por sus altos efectos acondicionadores del cabello.
- b) **Tensioactivos Catiónicos**: En disolución, la cabeza se carga positivamente. Estos tensioactivos se componen de amonio cuaternario y son más utilizados por sus propiedades desinfectantes y preservativas ya que tienen buenas propiedades bactericidas.
- c) **Tensioactivos No Iónicos**: Estos tensioactivos no tienen carga eléctrica. Son menos irritantes que los iónicos. La parte hidrofílica contiene polioxietileno, polioxipropileno o derivados de poliol. La parte hidrofóbica contiene ácidos o alcoholes grasos saturados o insaturados. Son excelentes removedores de grasas/aceites y emulsificantes. Pueden ser clasificados como ésteres de poliol, ésteres de polioxietileno, poloxámeros.
- d) **Tensioactivos Anfotéricos/Zwitteriónicos**: Estos tensioactivos en disolución pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos, dependiendo del pH del agua. Pueden contener dos grupos cargados de diferente signo. Mientras la carga positiva es casi siempre amonio, el origen de la carga negativa puede variar (carboxilato, sulfato, sulfonato). Son frecuentemente utilizados en champús y otros productos cosméticos, y también en jabones líquidos para manos debido a sus propiedades de formación de espuma [117-118].

**Tabla 6. Clasificación de los tensioactivos [119-120].**

Clase	Ejemplos	Estructura
Aniónicos	Estearato de sodio Dodecil sulfato de sodio Dodecil benceno sulfato de Sodio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Catiónicos	Cloruro de laurilamina Cloruro de trimetil dodecilamonio Bromuro de cetil trimetilamonio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
No iónicos	Alcohol polioxietileno Alquilfenol etoxilado  Monoestearato de sorbitán (Span 60)  Monooleato de sorbitán etoxilado (Tween 80) A+B+C+D=20	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ $\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{C}_{17}\text{H}_{35})$  
Zwitteriónicos (anfóteros)	Dodecil betaína Lauramidopropil betaína Cocoamido-2-hidroxi-propil sulfobetaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
Polímeros	Poloxámero  Polivinil alcohol  PEG 12-dimeticona R= - $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$	  

### 2.4.2.1.2. Propiedades de los tensioactivos en disolución

Los tensioactivos en disolución tienen la capacidad para ubicarse en una interfase (adsorción) y asociarse formando estructuras de agregación (micelas). Estas dos características determinan su comportamiento.

La adsorción del tensioactivo en la interfase es un fenómeno espontáneo que permite satisfacer su doble afinidad y, aunque se trata de un equilibrio (también hay desorción), éste se encuentra muy desplazado hacia la adsorción, por lo que la interfase no tarda en saturarse de tensioactivo, formándose una monocapa en la que la parte polar está orientada hacia el fluido o sólido con mayor polaridad. Cuando se ha formado esta capa y sigue aumentando la concentración de tensioactivo, las moléculas tienden a asociarse en forma de micelas (Figura 11). En estas estructuras (con frecuencia esféricas), las moléculas se orientan de manera que los grupos hidrofóbicos quedan aislados de la disolución acuosa. Esto sucede a partir de una determinada concentración de tensioactivo, denominada concentración micelar crítica (CMC). Debido a la presencia de estos grupos hidrofóbicos, las disoluciones micelares permiten solubilizar sustancias no polares o anfifílicas, lo que es fundamental para la preparación de emulsiones [121-122].

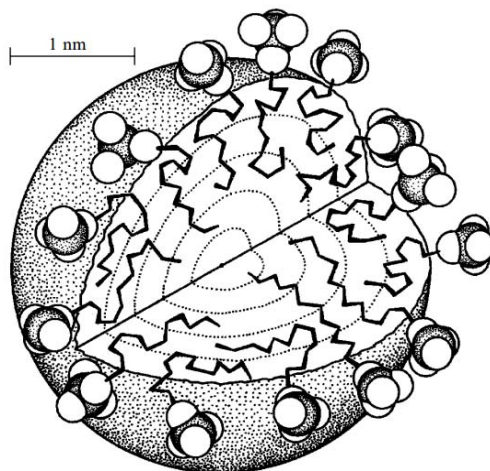


Figura 11. Micela de lauril sulfato de sodio [122].

#### 2.4.2.1.2.1. Estabilización por formación de una monocapa

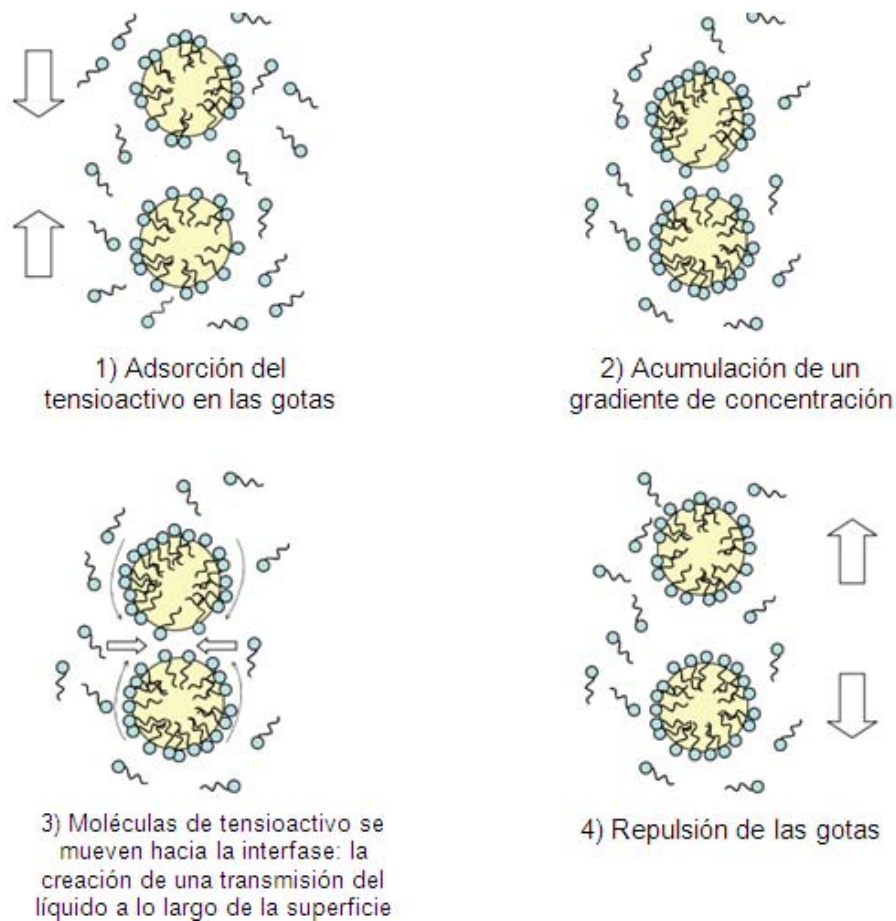
Los tensioactivos reducen la tensión interfacial por lo tanto favorecen la formación de interfases. Una vez que las gotitas son formadas, las moléculas de tensioactivos las



estabilizan mediante la formación de una monocapa en la interfase. Esta membrana puede prevenir la coalescencia debido a dos efectos estáticos:

- La reducción de la tensión interfacial causada por el tensioactivo con la subsecuente disminución en la unidad termodinámica que conduce a la coalescencia.
- La barrera física que imponen las capas adsorbidas: fuerte y lo suficientemente elástica para mantener la emulsión y prevenir la coalescencia de las gotas dispersas [123].

El efecto Gibbs-Marangoni descrito en la Figura 12 es un efecto dinámico auto-estabilizador. Este mecanismo sólo es válido si el tensioactivo está en la fase continua [124].

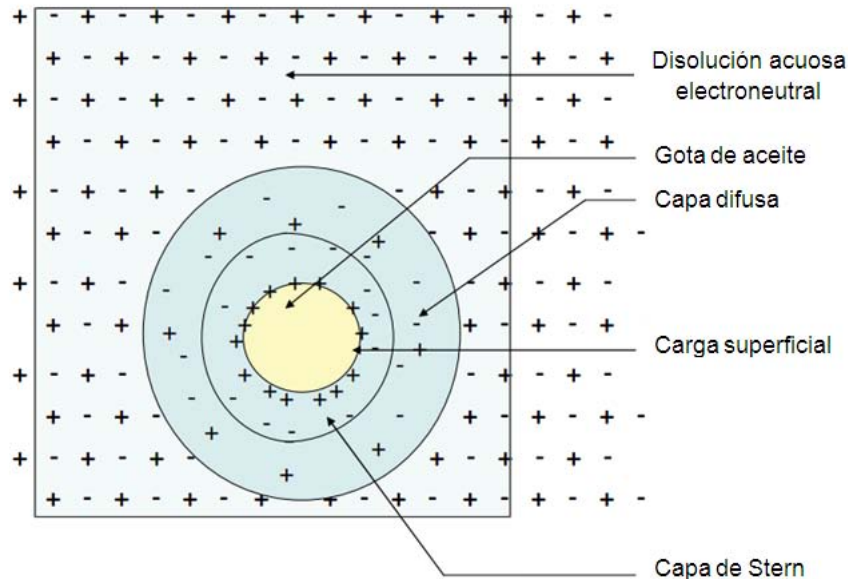


**Figura 12. Efecto Gibbs-Maragoni [124].**

#### **2.4.2.1.2.2. Estabilización eléctrica**

Muchos tensioactivos utilizados para estabilizar emulsiones son ionizables. Esto resulta en una carga eléctrica llevada a las superficies de las gotas de la emulsión. En

emulsiones O/W, la presencia de tales cargas superficiales conducen a la formación de una doble capa eléctrica alrededor de las gotas, está compuesta de la capa de Stern (una capa sencilla de iones con carga opuesta (contraiones) de tamaño finito adyacente a la superficie) y la capa difusa (que se extiende de la capa de Stern) donde el balance entre las cargas opuestas y los iones cargados decrece con la distancia de la interfase hasta que un balance es alcanzado (Figura 13) [123].



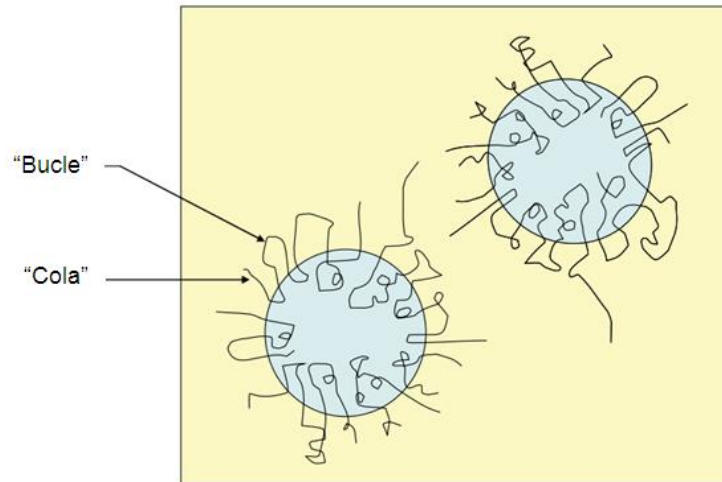
**Figura 13. Doble capa eléctrica [123].**

El potencial zeta da el valor del potencial en el límite entre la capa de Stern y la capa difusa. Un alto potencial zeta revela una fuerte repulsión Coulómbica entre las partículas. Por lo tanto, contrarresta el impacto de las fuerzas de Van der Waals las que resultan de la atracción entre dipolos eléctricos [125]. Si la concentración de iones en la fase acuosa se incrementa, el espesor efectivo de la capa difusa disminuye por la compensación de la carga superficial que ocurre más rápido. Emulsiones O/W son más estables cuando la concentración de iones en la fase acuosa es baja. Por el contrario, la agregación puede ocurrir debido a la adición de sales [123].

#### **2.4.2.1.2.3. Estabilización estérica**

Otro mecanismo de estabilización se basa cuando el tensioactivo es polimérico. El polímero forma “bucles” (loops) y colas en las dos fases. Esto promueve la formación de una

capa estabilizante (Figura 14). La estabilización estérica puede ser efectiva en dispersiones no acuosas donde la estabilización por cargas no puede ser utilizada [123].



**Figura 14. Diagrama esquemático de moléculas de polímero en una superficie de una partícula líquida [126].**

#### **2.3.2.1.2.4. Equilibrio hidrófilo-liófilo (HLB)**

La naturaleza del tensioactivo determina el tipo de sistema que se puede formar, según la denominada regla de Bancroft, que afirma que el líquido en el que el tensioactivo sea más soluble formará la fase continua. No obstante, esta regla deja de cumplirse cuando hay elevadas proporciones de fase interna [127].

La actividad de tensioactivos emulsificantes es a menudo cuantificada a través de la escala de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) (Tabla 7). Este concepto fue introducido por Griffin [128-129] como una medida de la predicción del tipo de emulsión a partir de la composición molecular del tensioactivo. Los valores de HLB pueden ser evaluados experimentalmente con un número de ensayos de estabilidad de emulsiones o calculados utilizando ecuaciones empíricas basadas en la fórmula molecular de algunos tensioactivos. Entre más hidrofílica sea la molécula, mayor será su HLB [130].

Con el fin de preparar y estabilizar emulsiones W/O, el valor de HLB debe estar entre 3.5 y 6, mientras que en emulsiones O/W un valor de HLB entre 8 y 18 es deseable. Muchos de los tensioactivos comunes quedan fuera de esos rangos, por lo tanto, tienen poca utilidad como emulsificantes o se utilizan una mezcla de tensioactivos con HLB bajos y altos [131].

**Tabla 7. Escala HLB y usos recomendados [132].**

<b>Rango de HLB</b>	<b>Usos</b>
4-6	Emulsificantes W/O
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes O/W
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

### **2.4.3. Características de las emulsiones**

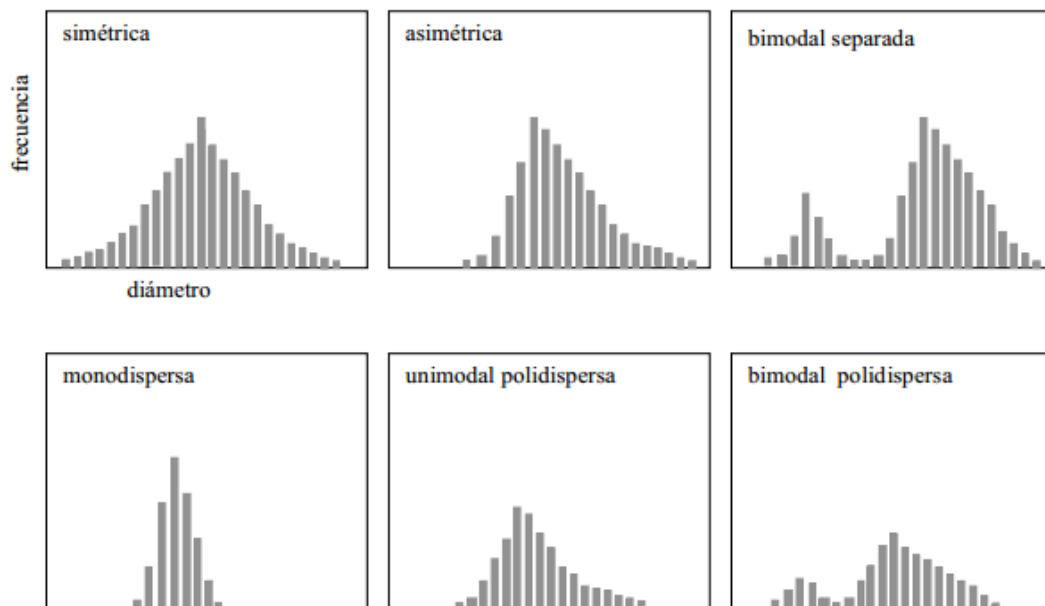
En general, una emulsión exhibe las características de su fase continua. Varios métodos son avalados para identificar el tipo de emulsión. Las pruebas de dilución están basadas en el hecho de que la emulsión es solamente miscible con el líquido que forma la fase continua. Medidas de conductividad se basan en la pobre conductividad de un aceite comparado con agua, y proporcionan valores bajos en emulsiones W/O donde el aceite es la fase continua. Pruebas de tinción en las que un colorante soluble en agua es colocado en la superficie de la emulsión indicando la naturaleza de la fase continua, con una emulsión O/W hay una rápida incorporación del colorante en el sistema mientras que en una emulsión W/O el colorante forma agregados microscópicamente visibles. Ocurre lo contrario en la adición de un colorante soluble en aceite. Estas pruebas identifican esencialmente la fase continua y no indican si se ha producido una emulsión múltiple. En este caso, se puede resolver mediante microscopía [133].

#### **2.4.3.1. Distribución y tamaño de gota**

El tamaño de gota y la distribución de tamaño son parámetros importantes en la caracterización de emulsiones ya que tienen efecto sobre las propiedades tales como la estabilidad, viscosidad, textura y sensación [134]. La floculación, cremación, coalescencia, y fenómeno de Ostwald pueden ser evaluados mediante el monitoreo de los cambios en la distribución de tamaño de gota de la emulsión [135-136].

La distribución de tamaño provee información sobre la eficiencia del proceso de emulsificación, y el monitoreo de algunos cambios en la distribución de tamaño como la edad de las emulsiones dan información de la estabilidad del sistema. Estas medidas del tamaño de gota pueden ser parte de una operación de control de calidad [137]. Para emulsiones

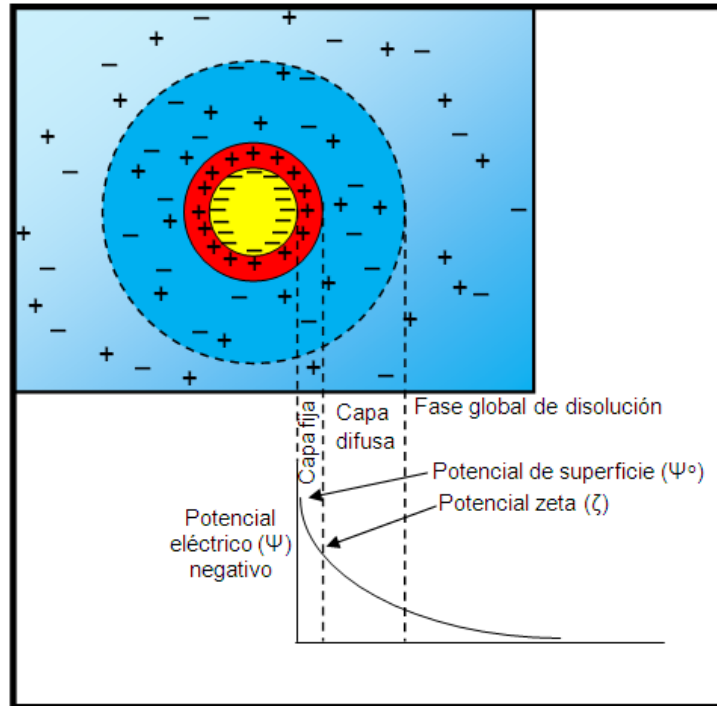
comunes la distribución de tamaño es raramente normal o distribución Gaussiana. En su mayoría son una distribución log-normal donde la distribución de frecuencias de varios tamaños, representados por el logaritmo del tamaño (generalmente el diámetro), es Gaussiana (Figura 15). Técnicas especiales pueden ser utilizadas para formar emulsiones donde todas las gotas son del mismo tamaño, o más precisamente, tienen una muy estrecha distribución de tamaño: estas son denominadas emulsiones monodispersas. En las emulsiones polidispersas las gotas tienden a crecer por maduración de Ostwald [138].



**Figura 15. Distribuciones del tamaño de gota de emulsiones [139].**

#### **2.4.3.2. Potencial zeta**

En una emulsión, los tensioactivos proporcionan a las gotas de la fase dispersa una carga superficial que influyen en gran medida sobre la distribución de los iones a su alrededor. Este exceso de carga en la interfase genera una diferencia de potencial a ambos lados de la misma, lo que provoca la atracción de iones de signo opuesto (contra-iones) y su consiguiente adhesión a la interfase, dando lugar a una capa denominada capa fija o de Stern. En la parte exterior de esta capa se sitúan contra-iones e iones de igual signo (co-iones), dando lugar a la capa difusa. Estas dos capas constituyen la doble capa eléctrica, Figura 16, donde también se muestra la distribución de potencial eléctrico para una interfase plana líquido-líquido.



**Figura 16. Doble capa eléctrica y distribución de potencial eléctrico alrededor de una gota en una emulsión [140].**

Debido a la naturaleza de esta doble capa, cuando una gota se desplaza en la fase continua arrastra consigo la capa fija, provocando un corte en su plano exterior. El potencial eléctrico en este plano entre la capa fija y la difusa se conoce como potencial zeta ( $\zeta$ ). El potencial zeta permite medir las fuerzas netas entre las gotas y, por tanto, proporciona información sobre la estabilidad de la emulsión [140].

### **2.4.3.3. Tensión superficial e interfacial**

Las moléculas de un líquido se atraen entre sí y, en el seno del mismo, las fuerzas atractivas son iguales en todas direcciones. Sin embargo, esto no sucede en la superficie del líquido, ya que no hay moléculas de líquido en la parte superior que ejerzan su fuerza atractiva, por lo que tiene lugar una situación de falta de equilibrio que provoca la existencia de una energía libre de superficie. Como se mencionó anteriormente, este exceso de energía en la interfase entre dos fluidos se puede expresar como una fuerza por unidad de longitud, denominada tensión superficial, si uno de los fluidos es gas, y tensión interfacial, si ambos son fluidos líquidos. La tensión superficial o interfacial permite cuantificar la energía de cohesión en una interfase. Por tanto, cualquier factor que haga disminuir la fuerza de

interacción entre moléculas de un líquido en una interfase reducirá la tensión superficial o interfacial. Existen diversos factores capaces de alterar la tensión superficial o interfacial, como la temperatura y los tensioactivos [141].

#### 2.4.3.4. Viscosidad

La viscosidad es una medida de las propiedades de flujo de un fluido. Es la relación de la fuerza de cizallamiento aplicada y la cantidad de la deformación resultante. La deformación del fluido se expresa como la tasa de cizallamiento. Por lo tanto, la viscosidad es la relación entre la tensión de cizallamiento y la velocidad de cizallamiento. La ciencia que se encarga del estudio de la deformación y flujo de los materiales bajo la influencia de una fuerza aplicada se denomina reología [137]. El concepto de viscosidad se produjo con el postulado de Newton que; una tensión de cizallamiento ( $\sigma$ ) está relacionada con el gradiente de velocidad o velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) a través de la ecuación:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \dots \dots \dots [\text{Ecu. 5}]$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad. En los casos más simples, como agua o soluciones acuosas, el esfuerzo de cizallamiento es directamente proporcional a la tasa de cizallamiento. La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de viscosidad. Si en un fluido el esfuerzo cortante y la velocidad de cizallamiento guardan una relación lineal, el fluido se denomina newtoniano y su viscosidad es independiente del esfuerzo cortante. Sin embargo, existen muchos fluidos para los que la viscosidad varía con el esfuerzo aplicado (comportamiento no newtoniano). En este sentido, las emulsiones suelen presentar un comportamiento pseudoplástico, que se caracteriza porque la viscosidad dinámica disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento [142-145]. La viscosidad de las emulsiones depende de varios factores como son: la viscosidad de la fases dispersa y continua, la fracción de volumen de la fase dispersa, las interacciones gota-gota y tamaño de gota. En general, la viscosidad de una emulsión puede ser descrita mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = f(\eta_1, \eta_2, \Phi, r, w(h), t) \dots \dots \dots [\text{Ecu. 6}]$$

Donde  $\eta_1$  es la viscosidad de la fase continua,  $\eta_2$  es la viscosidad de la fase dispersa,  $\Phi$  es la fracción de volumen de la fase dispersa,  $r$  es el radio de la gota,  $w(h)$  es el potencial de interacción gota-gota, y  $t$  es la fuerza de cizallamiento aplicada [146].

#### **2.4.3.5. pH**

El cambio de pH o la presencia de iones en una emulsión puede tener como consecuencia un impacto muy complejo en la estabilidad. El pH es un parámetro fisicoquímico importante para ser monitoreado cuidadosamente para asegurar la estabilidad de una emulsión [147-148].

La constante dieléctrica de la fase oleosa de una emulsión no es bastante elevada para permitir que una especie química ionizable se disocie a cierto grado, y ya se ha visto que esto reduce la influencia estabilizadora de cualquier doble capa eléctrica cuando la fase continua es aceite. La disociación es un factor importante en las emulsiones O/W, no solo a causa de la influencia en los emulsificantes iónicos, sino también debido a los efectos de otras especies ionizables solubles en la disolución, incluyendo iones hidrógeno e hidroxilo. El valor pH de las emulsiones es un parámetro que frecuentemente se trata por varias razones, y no lo es menos por sus efectos sobre la estabilidad. Sin embargo, es necesario recordar que el pH es una medida de la actividad del ion hidrógeno en un medio acuoso. Que el término se deba aplicar estrictamente a una emulsión O/W es una cuestión discutible, pues la influencia de la fase oleosa y emulsificantes en la actividad del ión hidrógeno es probablemente desconocida. No obstante, la influencia de la concentración del ión hidrógeno en las emulsiones O/W es espectacular cuando se utiliza un sistema emulsificante ionizable a causa del cambio de sustancias que puede originarse. Además, el potencial zeta decae conforme se añade más electrolito, y esto disminuye la estabilidad de la emulsión. Aún a concentraciones relativamente elevadas de electrolito y potencial zeta próximos a cero, muchas emulsiones se mantienen estables. Esto puede ser debido a la estabilización estérica y a la barrera mecánica reforzada por una buena película interfacial [149].

#### **2.4.3.6. Estabilidad de Emulsiones**

En una emulsión estable se considera que las gotitas dispersas conservan su carácter inicial y permanecen uniformemente distribuidas a lo largo de la fase continua para la vida útil deseada. No debe haber cambios en las fases o contaminación microbiana en su almacenamiento, y la emulsión debe mantener (elegancia) con respecto a olor, color y consistencia. Inestabilidades físicas y químicas pueden ocurrir en formulaciones en emulsión. Las químicas, tales como el desarrollo de rancidez en aceites naturales debido a la oxidación por el oxígeno de la atmósfera, la despolarización por hidrólisis de emulsificantes macromoleculares, o la degradación microbiana pueden ser minimizados mediante la adición



de antioxidantes y conservadores adecuados [133]. La separación de una emulsión en sus fases constituyentes se denomina agrietamiento o ruptura. De ello se deduce que cualquier agente que destruya la película interfacial agrietará la emulsión. Algunos de los factores que causa la grieta en una emulsión son:

- La adición de un compuesto químico que es incompatible con el agente emulsificante, anulando así su capacidad emulsificante. Ejemplos incluyen tensioactivos con carga iónica opuesta, la adición de iones grandes con carga iónica opuesta y la adición de electrolitos.
- Crecimiento bacteriano: proteínas y tensioactivos no iónicos son excelentes medios para el crecimiento bacteriano.
- Cambios de temperatura: emulsificantes protéicos pueden ser desnaturalizados y la solubilidad de emulsificantes no iónicos cambia con un aumento en la temperatura, calentar por encima de 70 °C destruye muchas emulsiones. El congelamiento también agrietará una emulsión; esto puede ser debido al hielo formado desorganizando la película interfacial alrededor de las gotas [150-151].

#### **2.4.3.6.1. Fenómenos de inestabilidad física de las emulsiones**

Hay cuatro caminos básicos para la inestabilidad física de las emulsiones. Cada uno de esos caminos conduce a la pérdida de la homogeneidad en la distribución de las gotas (Figura 17).

**Floculación.** Las interacciones hidrofílicas-hidrofóbicas resultan en fuerzas atractivas entre las gotas dispersas. La floculación describe una débil asociación reversible entre las gotas de la emulsión separadas por películas ligeras de fase continua. Las gotitas individuales conservan sus propiedades, pero cada flóculo o (racimo) de gotitas se comportan físicamente como una sola unidad. La asociación se origina de la interacción de fuerzas atractivas o repulsivas entre las gotitas y es reversible en el sentido de que generalmente puede ser regenerada la dispersión original mediante una leve agitación. La floculación es generalmente considerada como precursora de procesos de coalescencia irreversibles, aunque a veces la escala de tiempo entre la floculación y la coalescencia pueda ser extendida casi indefinidamente por la adsorción de un emulsificante, dando una emulsión cinéticamente estable.

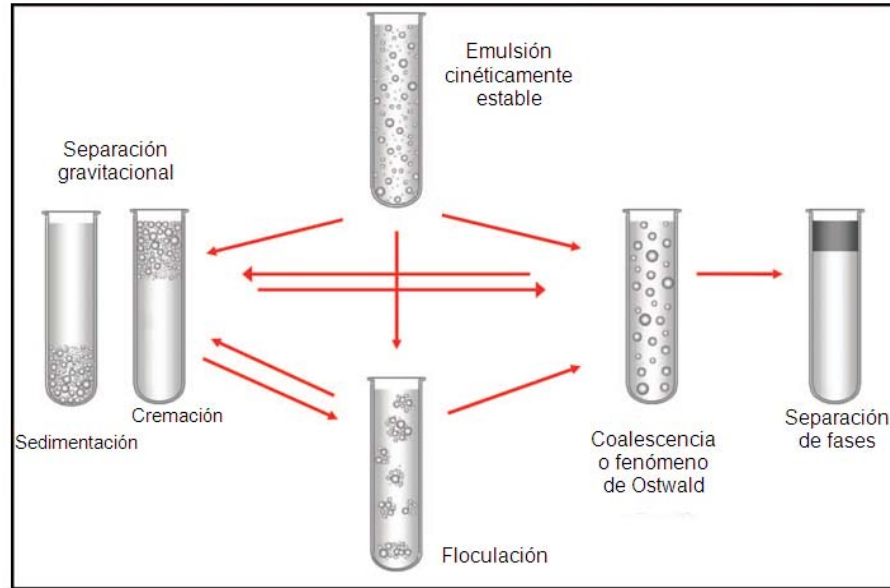
**Coalescencia.** Es el proceso en el cual dos gotas se fusionan y forman una más grande. La película de líquido que separa las gotas llega a alcanzar un espesor de 200 Å, y es susceptible a romperse, llevando a una separación de fases en la emulsión. Este proceso es por lo tanto irreversible.

**Fenómeno de Ostwald.** Es el proceso causado por el crecimiento de gotas más grandes a expensas de gotas más pequeñas. Como las gotas más grandes tienen una superficie inferior a la proporción de volumen que las gotas más pequeñas, el fenómeno de Ostwald ocurre con una reducción en la energía interfacial y por lo tanto es energéticamente favorable. Este es el principal proceso de destrucción para las emulsiones [152-155].

**Cremación y Sedimentación.** La cremación ocurre cuando las gotas dispersas o flóculos se separan bajo la influencia de la gravedad para formar una capa de mayor concentración de emulsión, “la crema”. Generalmente una emulsión con cremación puede ser restaurada en su estado original mediante una ligera agitación. En estos procesos, que inevitablemente ocurren en algunas emulsiones diluidas si existe una diferencia de densidades entre las fases como una consecuencia de la ley de Stokes, no se debe confundir con la floculación que es debida a interacciones entre partículas resultado del balance de fuerzas atractivas y repulsivas. Muchos aceites son menos densos que el agua de modo que las gotas de aceite en emulsiones O/W suben a la superficie para formar una capa superior de crema. El fenómeno opuesto a la cremación es denominado sedimentación. Durante la sedimentación, la fase dispersa se concentra en el fondo del recipiente debido a su mayor densidad en comparación con la fase continua. De acuerdo con la ley de Stokes, la tasa de cremación o sedimentación puede ser minimizada mediante la reducción del tamaño de gota y/o espesando la fase continua [143]. El ajuste de las densidades de las dos fases ha recibido poca atención:

$$V_s = \frac{d^2 \Delta \rho g}{18 \eta_c} \dots\dots\dots[\text{Ecu. 7}]$$

Donde: D es el diámetro de gota, G es la aceleración debido a la gravedad, Δρ la diferencia de densidades entre las fases dispersa y continua, η<sub>c</sub> la viscosidad de la fase continua y V<sub>s</sub> la velocidad de sedimentación o cremación.



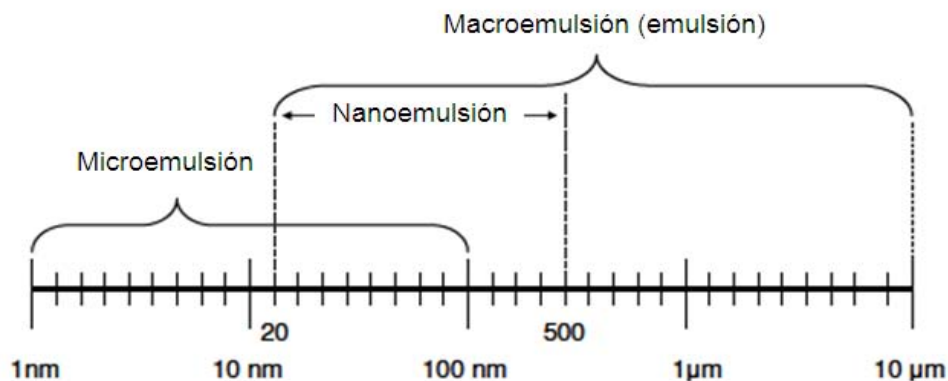
**Figura 17. Fenómenos de inestabilidad de emulsiones [156].**

## 2.5. Nanoemulsiones

Las emulsiones con tamaño de gota en la escala nanométrica (típicamente en el rango de 20-200 nm) son a menudo referenciadas en la literatura como miniemulsiones, nanoemulsiones, emulsiones ultrafinas, emulsiones submicrónicas, etc (Tabla 8). El término nanoemulsión es preferido ya que en adición brinda una idea del rango de tamaño nanométrico de la gotas, es conciso y evita una mala interpretación con el término microemulsión (las cuales son sistemas termodinámicamente estables) (Figura 18). Debido a su tamaño característico, las nanoemulsiones parecen transparentes o blancas azuladas a simple vista y poseen estabilidad contra la sedimentación o cremación. Estas propiedades hacen que las nanoemulsiones sean de interés fundamental para estudios y para aplicaciones prácticas [157].

**Tabla 8. Comparación de las propiedades de diferentes tipos de emulsiones que pueden ser preparadas de aceite, agua y emulsificantes [156].**

Tipo de emulsión	Rango de radio	Estabilidad	Surface-to-mass ratio/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Apariencia
Emulsión	200 nm – 100 µm	Metaestable	0.07 – 70	Turbio/opaca
Nanoemulsión	50 – 200 nm	Metaestable	70 – 330	Transparente/azul
Microemulsión	2 – 50 nm	Estable	130 – 1300	Transparente



**Figura 18. Tamaños de gota en macroemulsiones (emulsiones) y microemulsiones [126].**

Las nanoemulsiones son dispersiones metaestables de gotas submicrónicas que tienen una tensión superficial significativa, que se forma solamente cuando se aplica cizalla para fragmentar las gotas fuertemente, son estables. Aunque las nanoemulsiones tienen presiones de Laplace extremas, las gotas pueden permanecer estables contra el fenómeno de Ostwald si el líquido dentro tiene muy baja solubilidad en la fase continua (Tabla 9). El fuerte movimiento Browniano de las diminutas gotas en las nanoemulsiones hace que la cremación gravitacional puede ser prevenida para asegurar larga vida útil o media [158-160].

**Tabla 9. Características físicas de las gotas de emulsiones. Nanoemulsiones tienen tensión superficial de  $\sigma = 10 \text{ dinas cm}^{-1}$  y una viscosidad de la fase continua de  $\eta_c = 1 \text{ cP}$  a temperatura ambiente  $T = 298.15 \text{ K}$  [161].**

Radio a (nm)	Volumen V (L)	Presión de Laplace $\Pi_L = 2\sigma/a$ (atm)	Velocidad de ruptura por cizalla $\dot{\gamma} \approx \sigma / (a\eta_c) (\text{s}^{-1})$	Escala de energía térmica $K_B T / V$ (dinas $\text{cm}^{-2}$ )
10	$4 \times 10^{-21}$	20	$10^9$	$10^4$
100	$4 \times 10^{-18}$	2	$10^8$	$10^1$
1 000	$4 \times 10^{-15}$	0.2	$10^7$	$10^{-2}$
10 000	$4 \times 10^{-12}$	0.02	$10^6$	$10^{-5}$

### 2.5.1. Composición de las nanoemulsiones

**Fase oleosa.** La fase oleosa utilizada para preparar nanoemulsiones puede estar compuesta de varios componentes no polares, incluyendo triacilgliceroles, diacilgliceroles,

monoacilglicerolos, ácidos grasos libres, aceites esenciales, aceites minerales, ceras, vitaminas liposolubles, carotenoides, curcuminas, fitoesteroles, coenzima Q, etc. La formación, estabilidad y las propiedades de las nanoemulsiones a menudo dependen de las características fisicoquímicas de la fase oleosa, ejemplo, polaridad, solubilidad en agua, tensión interfacial, índice de refracción, viscosidad, densidad, comportamiento de fase, y estabilidad química [156].

**Fase acuosa.** La fase acuosa utilizada para preparar nanoemulsiones típicamente consiste principalmente de agua, pero puede también contener una variedad de otros componentes polares, incluyendo codisolventes (alcoholes y polioles), vitaminas, proteínas, minerales, ácidos y bases. El tipo y concentración de estos componentes determinan la polaridad, tensión interfacial, índice de refracción, reología, densidad, comportamiento de fase, pH y fuerza iónica de la fase acuosa, lo que impactará en la formación, estabilidad, y propiedades fisicoquímicas de la nanoemulsión producida. El control cuidadoso de la composición de la fase acuosa puede optimizar la formación o mejorar la estabilidad de la nanoemulsión [156].

**Emulsificantes.** Si solamente una fase oleosa y una fase acuosa son homogeneizadas juntas, el sistema, generalmente se romperá rápidamente a través de los diferentes mecanismos, incluyendo floculación de las gotas, coalescencia, fenómeno de Ostwald, y separación gravitacional. Por esta razón es necesaria la adición de diferentes tipos de estabilizantes para mejorar su estabilidad a largo tiempo. La selección de un emulsificante apropiado (o combinación de emulsificantes) es uno de los factores más importantes a considerar para el diseño adecuado de una nanoemulsión [156]. Un emulsificante ideal debe mostrar tres propiedades (Tabla 10):

- Rápida adsorción en la interface aceite/agua.
- Reducir la tensión interfacial.
- Estabilizar la nanoemulsión mediante interacciones estéricas o electrostáticas [162].

**Tabla 10. Componentes de formulaciones nanoemulsiones [163].**

Aceites	Emulsificantes	Aditivos
Aceite de castor, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de onagra, aceite de pescado, aceite de jojoba, aceite de linasa, aceite mineral, aceite de oliva, aceite de cacahuate, PEG-vegetable, perfluorocarbonos, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soya, escualeno, girasol, etc.	Lecitinas naturales de plantas o animales, fosfolípidos, PEG-fosfolípidos, poloxámeros (ej F-68), polisorbatos, aceite de castor polioxietileno derivados, glicertidos poliglicolizados, estearilaminas, oleilaminas	Antioxidantes (alfa tocoferol, ácido ascórbico), modificadores de la tonicidad (glicerol, sorbitol, xilitol), agentes de ajuste de pH (NaOH o HCl), preservativos (parabenos, fenoxietanol)

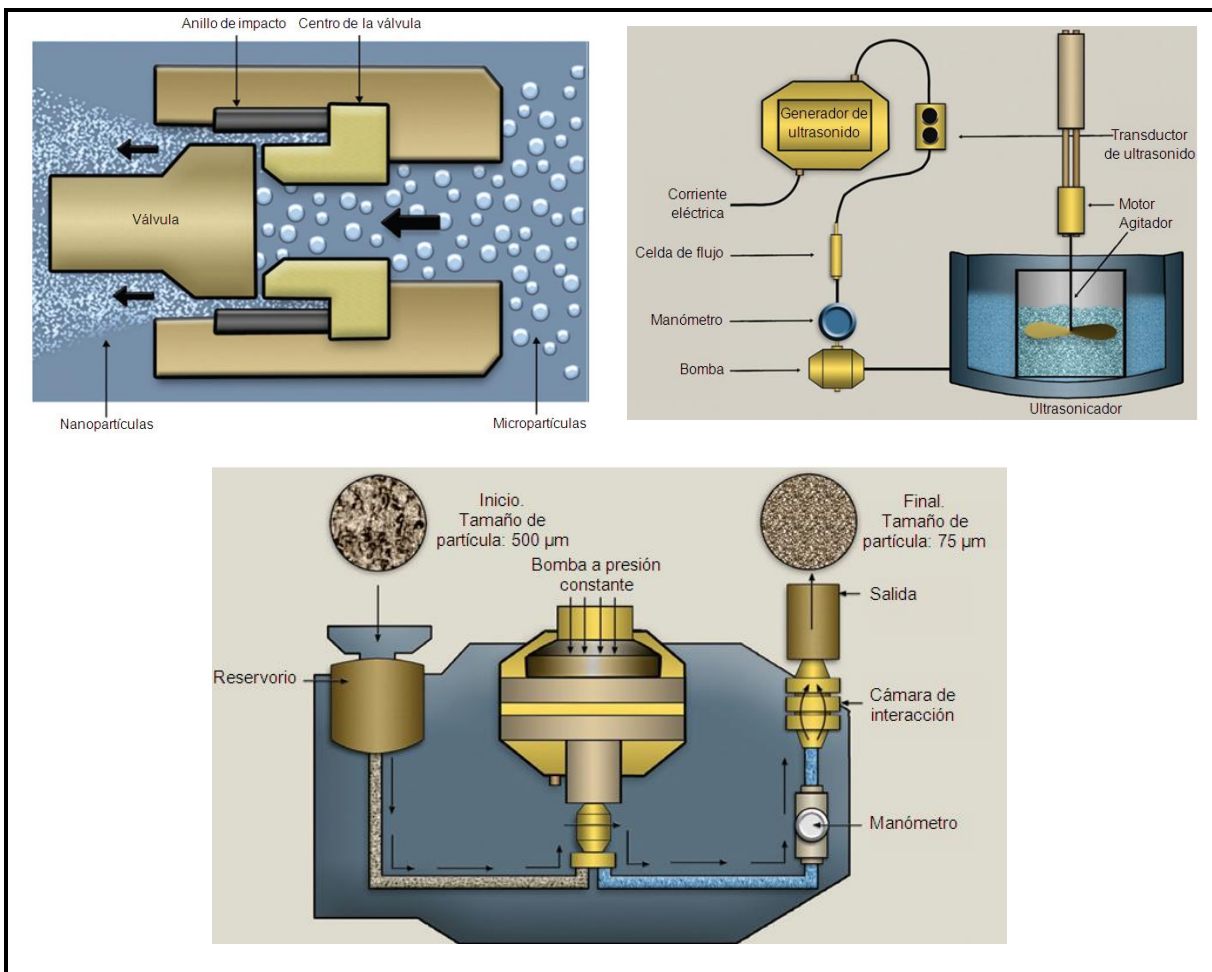
## 2.5.2. Métodos de preparación de nanoemulsiones

Las nanoemulsiones, son sistemas en no-equilibrio, que no pueden ser formadas espontáneamente [157,159]. La formación de estos sistemas requiere de grandes cantidades de energía. Esta energía puede ser obtenida mediante equipos mecánicos o por potenciales químicos inherentes de los componentes [164]. Las nanoemulsiones pueden ser preparadas utilizando una variedad de enfoques, que son típicamente categorizados como de alta energía o de baja energía [165].

### 2.5.2.1. Métodos de alta energía

En general, el tamaño de partícula producido por métodos de alta energía se rige por un equilibrio entre dos procesos opuestos que ocurren dentro del homogeneizador: la interrupción de la gotita y coalescencia de las gotitas. Sólo los dispositivos mecánicos que son capaces de generar intensas fuerzas disruptivas son capaces de producir las pequeñas gotas requeridas para formar nanoemulsiones. La razón de que se necesitan energías tan intensas es que las fuerzas perturbadoras generadas por el homogeneizador deben exceder

las fuerzas de recuperación que sostienen las gotitas en formas esféricas. Estas fuerzas restauradoras se determinan por la presión de Laplace:  $P = \gamma / 2r$ , que aumenta con la disminución del radio de las gotitas ( $r$ ) y el aumento de la tensión interfacial ( $\gamma$ ). Por lo tanto, como el radio de las gotitas se vuelve cada vez más pequeño dentro de un homogeneizador, se hace cada vez más difícil separarlos. El tamaño de la gota más pequeña que puede ser producido por un dispositivo de alta energía particular depende del diseño del homogeneizador (por ejemplo, el flujo y perfiles de la fuerza), condiciones de funcionamiento del homogeneizador (por ejemplo, la intensidad energética, duración), las condiciones ambientales (por ejemplo, temperatura), de la composición de la muestra (por ejemplo, el tipo de aceite, el tipo de emulsificante, las concentraciones), y las propiedades fisicoquímicas de los componentes (Figura 19) [163].



**Figura 19. Métodos de preparación de nanoemulsiones. a) Homogeneización a alta presión, b) Sonicación y c) Microfluidización [165].**

### **2.5.2.1.1. Homogeneización a alta presión**

Son más eficaces en la reducción del tamaño de las gotitas en las emulsiones gruesas pre-existentes, que en la creación de emulsiones directamente a partir de dos líquidos separados. Una emulsión gruesa se produce generalmente utilizando un mezclador de alto cizallamiento y después se alimenta directamente en la entrada de la válvula de homogeneizador de alta presión. A medida que la emulsión gruesa pasa por la válvula experimenta una combinación de intensas fuerzas destructivas que causan que las gotas más grandes disminuyan su tamaño. El tamaño de gota producido usando un homogeneizador de válvula de alta presión generalmente disminuye a medida que el número de pasos y/o la presión de homogeneización aumenta. Finalmente, es importante tener suficiente emulsificante presente para cubrir todas las nuevas superficies de gotitas formadas durante la homogeneización [165].

### **2.5.2.1.2. Homogeneización con microfluidificación**

Un microfluidificador es algo similar en diseño a un homogeneizador de alta presión, ya que implica el uso de altas presiones para forzar una emulsión preformada a través de un orificio estrecho para facilitar la ruptura de las gotitas. Sin embargo, el diseño de los canales a través del cual fluye la emulsión dentro del homogeneizador es diferente. El microfluidificador funciona en el principio de dividir una emulsión que fluye a través de un canal en dos corrientes, pasando cada flujo a través de un canal separado, y luego la dirección de las dos corrientes se juntan en una cámara de interacción. Fuerzas perturbadoras intensas se generan dentro de la cámara de interacción cuando las dos corrientes de movimiento rápido de la emulsión inciden uno sobre el otro, lo que conduce a la disminución del tamaño de las gotas [164].

### **2.5.2.1.3. Homogeneización con ultrasonificador**

Homogeneizadores por ultrasonido utilizan ondas ultrasónicas de alta intensidad para crear las intensas fuerzas disruptivas necesarias para la ruptura de gotas de aceite y agua en gotitas muy pequeñas. La entrada de energía la proporciona el uso de sondas que contienen cristales de cuarzo piezoeléctrico que se expanden y contraen en respuesta a una tensión eléctrica alterna. La punta de la sonda de ultrasonidos se coloca dentro de los líquidos, donde se generan vibraciones mecánicas intensas que conducen a efectos de cavitación, es decir, la formación, el crecimiento y colapso de las pequeñas burbujas en el



líquido. El colapso de las microburbujas formadas por la cavitación genera intensas fuerzas disruptivas en la vecindad inmediata de la sonda de ultrasonidos que lleva a la ruptura de gotitas. Para la homogeneización eficaz y uniforme es importante asegurar que la emulsión pase el tiempo suficiente dentro de la región donde se produce la ruptura de las gotas [164].

#### **2.5.2.1.4. Dispositivos de alta velocidad**

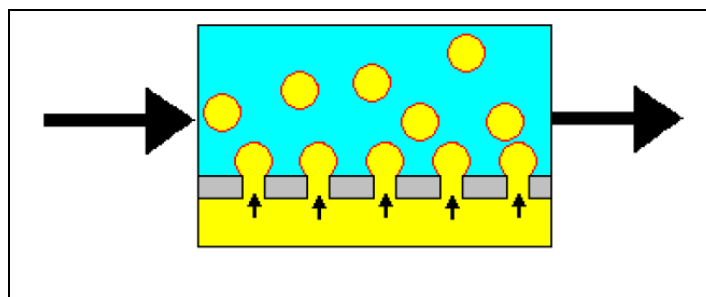
Dispositivos de rotor/estator (como Ultraturax®) cuando se comparan con otros enfoques de alta energía no proveen una buena dispersión en términos de tamaños de gota. Con la energía introducida en su mayoría disipada, generando calor [166].

#### **2.5.2.2. Métodos de baja energía**

Es bien sabido que, mediante el aprovechamiento de las propiedades fisicoquímicas del sistema, las dispersiones pueden ser producidas casi espontáneamente. Esto es el caso con la condensación o métodos de emulsificación de baja energía que hacen uso de la transición de fases que ocurren durante los procesos de emulsificación [157]. Los métodos más utilizados se presentan a continuación:

##### **2.5.2.2.1. Emulsificación por membrana**

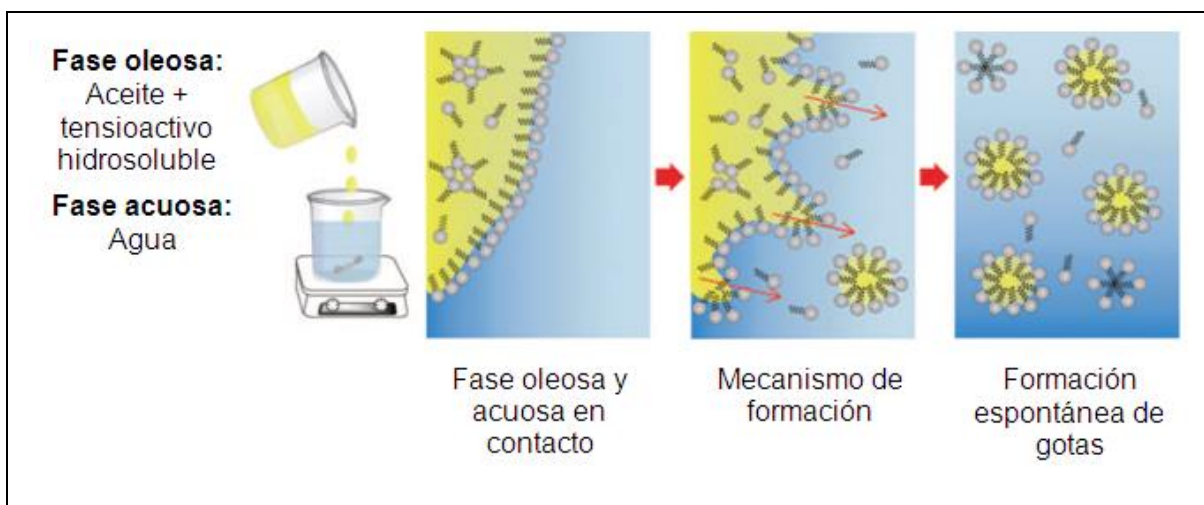
Es un proceso de baja energía que requiere poco tensioactivo (en comparación con métodos de alta energía) y produce emulsiones con distribuciones de tamaños de gota estrechas. Este método involucra el paso de una fase dispersa (gotas) a través de una membrana dentro de una fase continua. Sin embargo, este método tiene como limitación el bajo flujo de la fase dispersa a través de la membrana, siendo un tema de importancia durante la etapa de escalamiento (Figura 20).



**Figura 20. Método de preparación de nanoemulsiones por emulsificación por membrana.**

### 2.5.2.2. Emulsificación espontánea

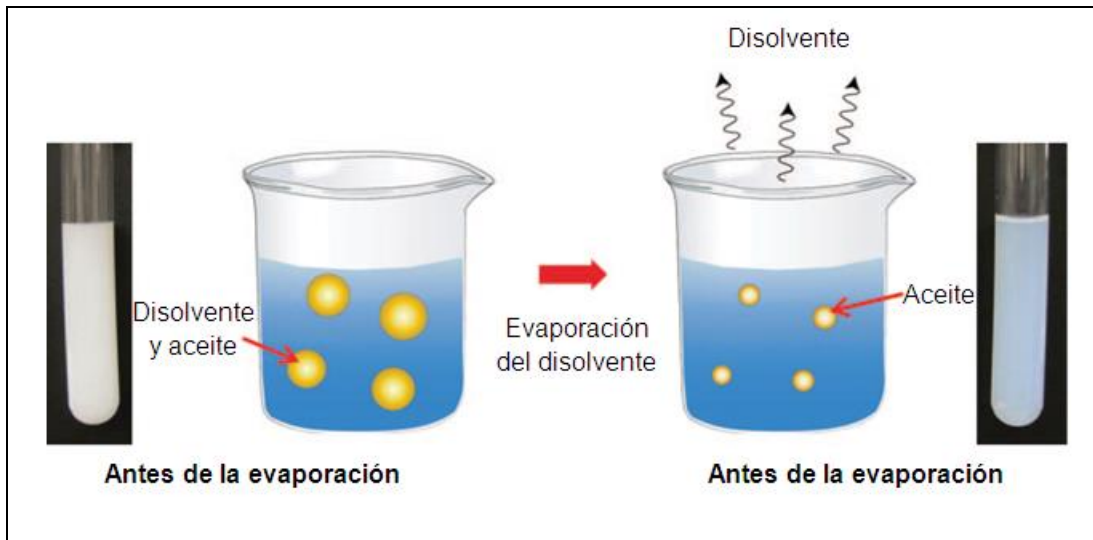
Este mecanismo ocurre cuando una fase orgánica y una fase acuosa son mezclados, la fase orgánica es una disolución homogénea de aceite, tensioactivo lipofílico y un disolvente miscible en agua, la fase acuosa consiste en agua y un tensioactivo hidrofílico. Las características espontáneas de este método resultan en el inicio de estados de no-equilibrio de dos líquidos cuando son puestos en contacto sin agitación. Es solamente bajo condiciones específicas que ocurre la emulsificación espontánea. Esta es producida mediante diferentes mecanismos (e.j. difusión de solutos entre las dos fases, turbulencia interfacial, gradiente de tensión superficial, mecanismos de dispersión, mecanismos de condensación) que parecen ser afectados por la composición de los sistemas y sus características fisicoquímicas así como las propiedades físicas de la fase oleosa y la naturaleza de los tensioactivos. Estos procesos por si mismos incrementan la entropía y así decrece la energía libre de Gibbs del sistema (Figura 21).



**Figura 21. Método de preparación de nanoemulsiones por emulsificación espontánea.**

### 2.5.2.2.3. Desplazamiento de disolvente

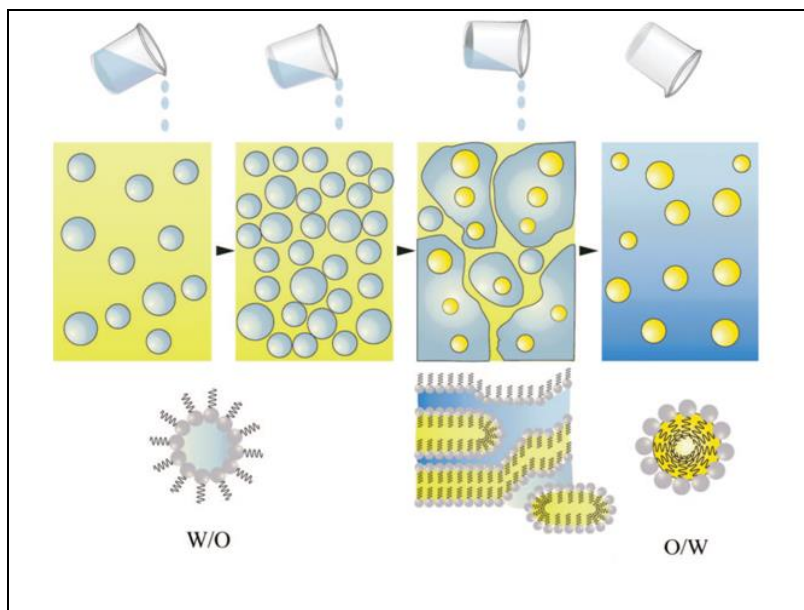
Este método consiste en la mezcla de un disolvente orgánico que contiene a los componentes funcionales lipofílicos y en una fase acuosa que contiene un tensioactivo. La rápida difusión del disolvente orgánico en la fase acuosa promueve la formación de las nanoemulsiones. Finalmente, el disolvente orgánico es removido de la nanodispersión bajo presión reducida (Figura 22).



**Figura 22. Método de preparación de nanoemulsiones por desplazamiento de disolvente.**

#### 2.5.2.2.4. Punto de inversión de la emulsión

Este método consiste en variar la composición de los sistemas a una temperatura constante. Las estructuras son formadas a través de una dilución progresiva con agua o aceite con el fin de crear nanoemulsiones cinéticamente estables (Figura 23).



**Figura 23. Método de preparación de nanoemulsiones por punto de inversión catastrófica de emulsión.**

### 2.5.2.2.5. El método de la temperatura de inversión de fase (PIT por sus siglas en inglés)

Introducido por Shinoda y Satio es entre todos los métodos, el más utilizado en la industria. Se basa en los cambios de solubilidad de emulsificantes no iónicos de tipo polióxido de etileno con respecto a la temperatura (Figura 24). Estos tipos de emulsificantes se convierten en lipofílicos con el incremento de la temperatura debido a la deshidratación de las cadenas de polioxietileno. Usando el concepto de diferencia de afinidad del tensioactivo (SAD) se pueden manipular otras variables durante el proceso de emulsificación tales como la concentración de sal, alcohol, pH, etc. y producir las transiciones de fases que hacen posible la formación de emulsiones de tamaño submicrónico [159].

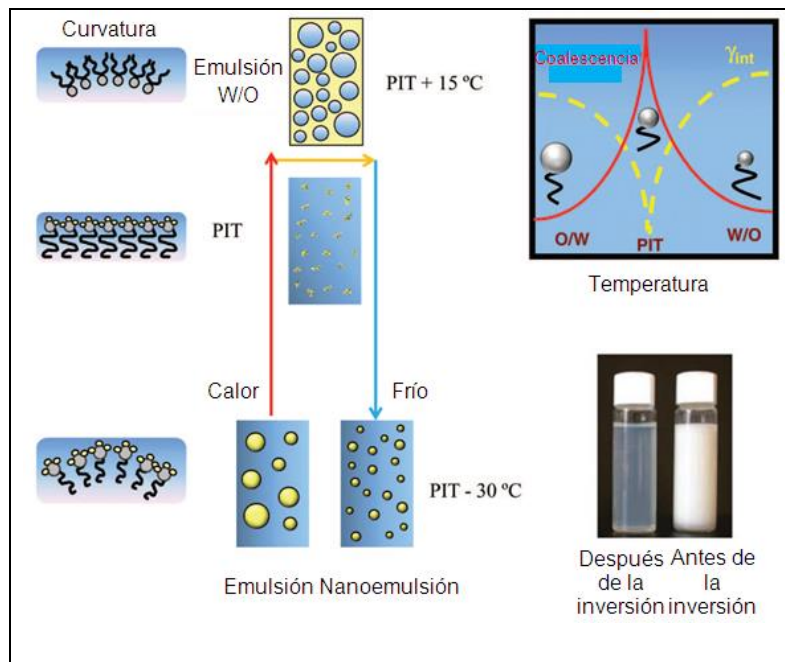
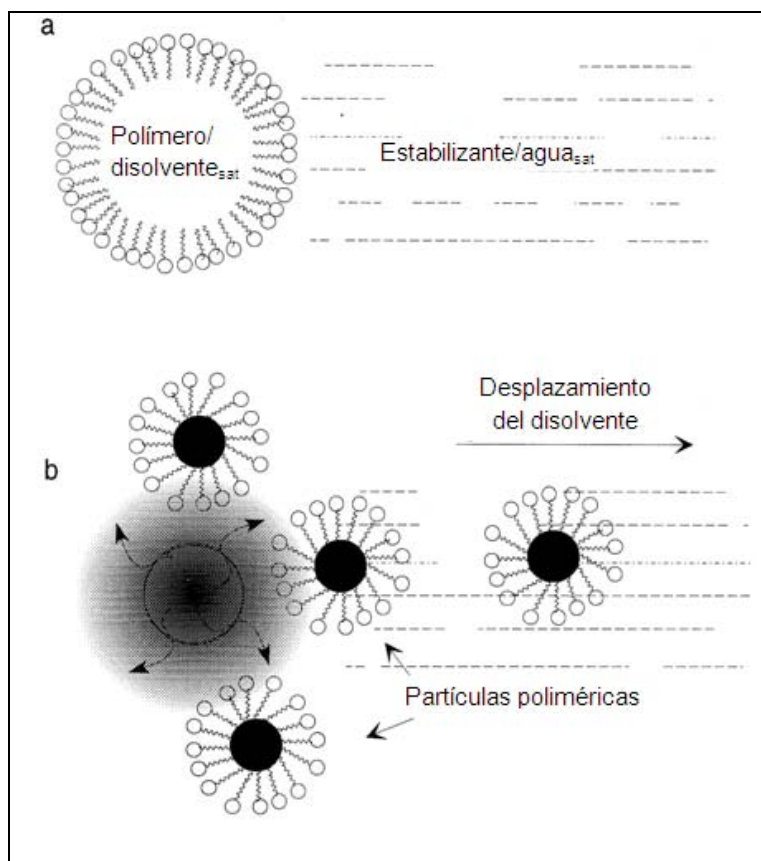


Figura 24. Método de preparación de nanoemulsiones por temperatura de inversión de fase [159].

### 2.5.2.3. Emulsificación-difusión desplazamiento directo de disolvente

Este método ha sido propuesto para preparar nanopartículas; nanoesferas nanocápsulas y nanoemulsiones. Esta técnica involucra la emulsificación de un disolvente parcialmente miscible en agua (previamente saturado con agua), conteniendo el polímero o aceite, en una fase acuosa (previamente saturada con el disolvente), conteniendo un estabilizante. La subsecuente adición de agua al sistema causa la difusión del disolvente a la

fase externa, resultando en la formación de los nanosistemas (Figura 25). Es altamente eficiente y fácil para el escalamiento. Sin embargo, para obtener una alta concentración de polímero en la dispersión final, es necesario remover el disolvente y una considerable cantidad de agua [167].



**Figura 25. Esquema del mecanismo propuesto de la formación de nanosistemas mediante el método de emulsificación-difusión basado en el desplazamiento de solvente por destilación. (a: emulsificación, b: evaporación) [167].**

### III. JUSTIFICACIÓN

En la preparación de emulsiones de silicona se utilizan diferentes métodos tales como: homogeneización, ultrasonificación, y agitación mecánica. Las emulsiones de silicona obtenidas mediante estos métodos muestran distribuciones de tamaño amplias, esto provoca con el tiempo la formación progresiva de gotas más grandes que conducirán a la separación de las fases [7].

Para incrementar la estabilidad de las emulsiones de silicona, se han empleado diferentes emulsificantes: no iónicos [168], iónicos [169], emulsificantes de silicona [170], polímeros [171], biopolímeros [172], estabilizantes [173], suspensiones electrolíticas [174], etc. Sin embargo, aún sigue siendo un problema la estabilidad. Por otro lado, en algunos casos se utilizan cantidades en exceso de emulsificantes [175] o emulsificantes derivados de alquilfenoles [176] lo que no es recomendado para aplicaciones en el cuidado personal. Estos pueden causar resequedad en el cabello y la piel, irritación, inflamación y reacciones alérgicas [177], además de su considerable repercusión en la contaminación del ambiente [178].

Recientemente, emulsiones de silicona con tamaño de gota homogéneo se han convertido en sistemas prometedores para superar las limitaciones existentes en las formulaciones convencionales. Estos sistemas se basan en la preparación de emulsiones de silicona mediante emulsificación con membranas porosas de vidrio (SPG ME por sus siglas en inglés). Esta técnica permite producir emulsiones con distribuciones de tamaño de gota estrechas sin el uso de grandes cantidades de emulsificantes y/o estabilizadores. Estas emulsiones presentan diferentes diámetros de gota; 1.4-40  $\mu\text{m}$  [179]. Sin embargo, hay pocos reportes en la literatura de la preparación de emulsiones de silicona con tamaño de gota submicrónico (nanoemulsiones), que en comparación con macroemulsiones, las nanoemulsiones mejoran la deposición y consecuente formación de la película de silicona en la superficie del cabello [175].

Existen diferentes métodos que se utilizan para la preparación de sistemas nanométricos de este tipo, los cuales tienen en común el uso de una disolución orgánica que contiene a los componentes hidrofóbicos, que a su vez, es emulsificada, bajo una agitación vigorosa, en una disolución acuosa que contiene una baja cantidad de agente estabilizante. La subsecuente adición de agua al sistema causa la difusión del disolvente en la fase acuosa lo que promueve la formación de estos sistemas [180]. El disolvente orgánico es removido

mediante evaporación a presión reducida o por filtración de flujo cruzado [181]. Estos métodos han demostrado ser eficaces para la preparación de nanoesferas, nanocápsulas y nanoemulsiones con diámetros de partícula en el rango de 10-1000 nm y distribuciones de tamaño estrechas [182].

En el presente trabajo se propone la preparación de sistemas emulsionados submicrónicos de silicona con aplicación para el cuidado del cabello con la finalidad de llevar a cabo la evaluación la peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, “frizz”, apariencia de las fibras del cabello por microscopía electrónica de barrido (MEB), para ser comparados entre ellos y con emulsiones convencionales de silicona, además de cuantificar la deposición de la silicona mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

## IV. HIPÓTESIS

La preparación de sistemas emulsionados submicrónicos de distintos tipos de aceite silicona mediante el método de emulsificación-difusión, con una tamaño de gota, Índice de Polidispersión, potencial Zeta ( $\zeta$ ), pH y estabilidad adecuados, permitirá emplearlos como tratamientos con aplicación para el cuidado del cabello y será posible evaluar su funcionalidad en mechones de cabello estándar, mediante evaluaciones de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, “frizz” y microscopía electrónica de barrido, además de cuantificar la deposición de la silicona mediante resonancia magnética nuclear.



## V. OBJETIVOS

### 5.1 General

Obtener y caracterizar sistemas emulsionados submicrónicos de silicona con aplicación para el cuidado del cabello mediante el método de emulsificación-difusión, para evaluar su funcionalidad en mechones de cabello estándar, a través evaluaciones de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, “frizz” y microscopía electrónica de barrido (MEB) y comparar los resultados obtenidos entre los sistemas preparados y con emulsiones convencionales, así como analizar la deposición de la silicona mediante su cuantificación por resonancia magnética nuclear (RMN).

### 5.2 Particulares

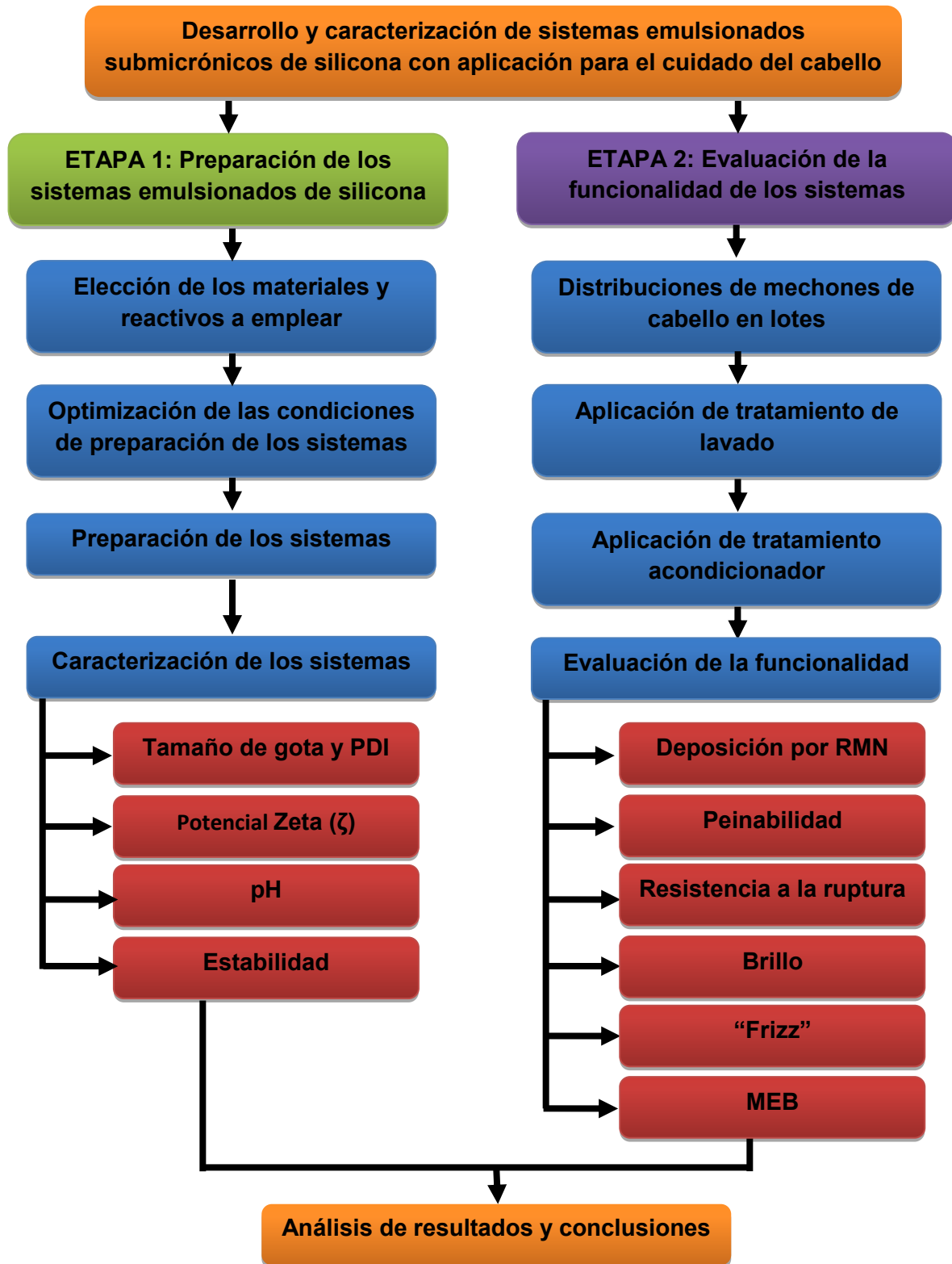
- Seleccionar los aceites de silicona a emplear para elaborar los sistemas emulsionados submicrónicos de silicona, y optimizar las condiciones de preparación mediante un diseño experimental factorial multinivel  $3^2$ .
- Preparar los sistemas mediante el método de emulsificación-difusión y caracterizarlos mediante evaluaciones como: tamaño de gota, Índice de Polidispersión, potencial Zeta ( $\zeta$ ), pH y estabilidad.
- Evaluar la funcionalidad de los sistemas preparados como tratamientos para el cuidado del cabello, comparándolos entre sí y con emulsiones convencionales, a través de pruebas de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, “frizz” y microscopía electrónica de barrido, además de cuantificar la deposición de la silicona por resonancia magnética nuclear (RMN).

## VI. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.1. Selección de los materiales

Materiales y Reactivos	Equipos empleados
<b>Polímeros</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Dimeticona (Dimethyl Silicone Oil KCC)</li><li>• Amodimeticona (Amino Silicone Oil KCC)</li><li>• Feniltrimeticona (Silicon Brillo Fenil trimeticona Droguería Cosmopolita)</li><li>• Silicon Ciclopentasiloxano/Dimeticonol (Droguería Cosmopolita)</li><li>• Poloxámero 188 (Pluronic F-68)</li><li>• Lauril sulfato de sodio (HYCEL)</li><li>• Polyquaternium-6 (Merquat™ 100 Polymer)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Agitador magnético multiplaza (Barnstead 509C international, EUA)</li><li>• Balanza analítica (Boeco® BBC32, Alemania)</li><li>• Brillómetro Glossmeter (KSJ MG268-F2,</li><li>• Centrifuga EBA 12</li><li>• Contador submicrónico de partículas (Coulter® N4 Plus, EUA)</li><li>• Estufa</li><li>• Espectrómetro RMN VARIAN Mercury-300</li><li>• Microscopio electrónico (SEM JSM-5600 LV)</li><li>• Potenciómetro (Corning pH-meter 430,</li><li>• Rotaevaporador (Laborota® Heidolph 4000, Alemania)</li><li>• Texturómetro (Brookfield CT3 Texture Analyzer,</li><li>• Ultraturrax® (IKA Labortechnik, T18 Basic, EUA)</li><li>• Zetasizer® (Malvern Instruments, Reino Unido)</li></ul>
<b>Reactivos y Disolventes</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Acetato de Etilo grado analítico (Fermont, México)</li><li>• Agua destilada de RiOs™ distiller (EMD Millipore)</li><li>• Agua Ultrapura de Simplicity UV® (Millipore)</li><li>• Cloroformo Deuterado</li><li>• 1,4-Dinitrobenceno (Fluka)</li></ul>	
<b>Mechones estandarizados de cabello virgen</b> <p>Virgin European Brown Clipped Tresses de 18 cm, de aprox. 3 g, obtenidos de International Hair Importers</p>	

## 6.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental



## **6.3. ETAPA 1. Preparación de los sistemas emulsionados de silicona**

### **6.3.1. Optimización para la preparación de los sistemas**

En esta primera etapa se realizó la optimización de las condiciones de preparación de los sistemas emulsionados de silicona, siendo necesario realizar ensayos preliminares para seleccionar los factores y los niveles para llevar a cabo la optimización. Los materiales seleccionados en la preparación de los sistemas fueron dimeticona (silicona), acetato de etilo (disolvente orgánico) y Poloxámero 188 (tensioactivo).

#### **6.3.1.1. Preparación de los sistemas**

Los sistemas emulsionados de silicona fueron preparados mediante el método de emulsificación-difusión, el cual involucra el desplazamiento directo del disolvente mediante presión reducida, conforme a lo reportado por Quintanar-Guerrero et al (1999). Para su preparación el disolvente orgánico parcialmente soluble (acetato de etilo) y agua destilada fueron saturados mutuamente durante 20 minutos antes de su uso para asegurar el equilibrio termodinámico de las fases. En seguida, 10 g de silicona (dimeticona) fueron disueltos en 50 mL del disolvente orgánico previamente saturado, la disolución orgánica anterior se emulsificó en 120 mL de una disolución acuosa de Poloxámero 188 (concentración 1, 2 y 3 %). La emulsificación se realizó empleando un agitador de alta cizalla Ultraturrax® T18 a diferentes velocidades de agitación (3500, 7000 y 15500 rpm). La emulsión aceite-en-agua (O/W) formada se colocó en el rotavapor para inducir el desplazamiento directo del disolvente bajo presión reducida.

#### **6.3.1.2. Diseño Experimental**

Se evaluó el efecto de dos variables independientes  $X_1$  (velocidad de agitación) y  $X_2$  (porcentaje de Poloxámero 188), sobre las variables de respuestas;  $Y_1$  (tamaño de gota) e  $Y_2$  (Índice de Polidispersión). Los efectos fueron evaluados empleando un diseño factorial multinivel de  $3^2$ . En la Tabla 11 se muestran las variables independientes utilizadas en el diseño experimental. Todos los experimentos se realizaron por triplicado en forma aleatoria con la finalidad de disminuir la variabilidad de los resultados por efectos externos (Tabla 12).

**Tabla 11. Variables independientes en el diseño experimental.**

Variables Independientes		Niveles		
		-1	0	1
X <sub>1</sub>	Velocidad de Agitación (rpm)	3500	7000	15500
X <sub>2</sub>	% de Poloxámero 188	1	3	5

**Tabla 12. Preparación de los sistemas mediante el diseño experimental.**

Sistema	Vel. De Agitación (rpm)	% de Poloxámero 188
1	3500	1
2	3500	3
3	3500	5
4	7000	1
5	7000	3
6	7000	5
7	15500	1
8	15500	3
9	15500	5

La estimación de las condiciones óptimas para la preparación de los sistemas a partir del modelo se llevó a cabo utilizando el software STATGRAPHICS centurión XV, considerando como las respuestas más importantes; el tamaño de gota y el Índice de Poldispersión (PDI).

### **6.3.1.3. Aplicación del método de preparación en sistemas emulsionados con diferentes siliconas**

Una vez establecidas las condiciones de preparación de los sistemas, se procedió a la preparación de sistemas con diferentes siliconas (dimeticona, amodimeticona, feniltrimeticona y dimeticonol), los experimentos se realizaron por triplicado.

## **6.3.2. Caracterización de los sistemas emulsionados de siliconas**

### **6.3.2.1. Tamaño de gota e Índice de Polidispersión (PDI)**

El tamaño de gota promedio de los sistemas y su Índice de Polidispersión se determinaron por la técnica dispersión dinámica de la luz mediante el uso de un contador submicrónico (Nanosizer N4 Plus) de rayos láser a un ángulo de 90° por 180 segundos y a una temperatura de 25°C. Se diluyeron 50 µL del sistema correspondiente en 25 mL de agua desionizada. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

### **6.3.2.2. Potencial Zeta ( $\zeta$ )**

El potencial zeta se determinó mediante micro-electroforesis láser Doppler y análisis de fase de dispersión de luz en un equipo Malvern Zetasizer Nano HS, el cual emplea un láser de He/Ne de longitud de onda de 633 nm y 4 mW. Se realizaron un promedio de 50 lecturas empleando como disolvente agua ultrapura a una temperatura de 25°C. Las lecturas se realizaron por triplicado por cada sistema.

### **6.3.2.3. pH**

El pH de los sistemas diluidos (1:10) se midió con el potenciómetro Corning pH-meter 340. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

## **6.3.2.4. Estabilidad de los sistemas emulsionados de silicona**

### **6.3.2.4.1. Estabilidad por Centrifugación**

Esta prueba se realizó con la centrifuga EBA 12 utilizando tubos para centrífuga. Las muestras se sometieron a 3000 rpm por un periodo de 30 minutos. Se reportó si existió cremación o separación de fases. También, se reportó la variación del tamaño de gota e Índice de Polidispersión.

### **6.3.2.4.2. Estabilidad Acelerada**

Los estudios de estabilidad acelerada de los sistemas se realizaron bajo condiciones descritas en la norma oficial mexicana NOM-073-SSA1-2005, "Estabilidad de fármacos y medicamentos". Las condiciones de almacenamiento de los sistemas fueron 40 °C  $\pm$  2 °C y 75 %  $\pm$  5 % de humedad relativa. La frecuencia de análisis fue a 0, 1, 2, 3,

4, 8, y 12 semanas. Las variables de respuesta a analizar fueron: tamaño de gota y PDI. El Potencial zeta se determinó a tiempo 0 y a las 12 semanas.

## **6.4. Etapa 2. Evaluación de la funcionalidad de los sistemas emulsionados de silicona en el cabello**

### **6.4.1. Distribución de lotes de mechones de cabello**

Se pesaron por separado cada uno de los mechones de cabello (28 en total) y se distribuyeron en 7 lotes (en total 4 mechones por lote).

### **6.4.2. Tratamiento de baño a mechones de cabello**

#### **6.4.2.1. Preparación de tratamiento de lavado**

Se preparó una disolución de 100 mL de Lauril Sulfato de Sodio al 3% (p/v).

#### **6.4.2.2. Aplicación de tratamiento de lavado a mechones de cabello**

Se humedeció cada mechón con 20 mL de agua destilada, se le aplicó a cada uno 2 mL de tratamiento de lavado, se dejaron reposar por aproximadamente 2 min y se enjuagó cada uno con 20 mL de agua destilada.

### **6.4.3. Aplicación de tratamiento acondicionador a mechones de cabello**

De acuerdo al lote al que pertenecían (excepto a los del lote blanco), se aplicó por mechón de cabello 2 mL de tratamiento acondicionador (equivalente a 200 mg de silicona) o 2 mL de una disolución de Polyquaternium-6 al 10 % para el lote control. Se dejaron reposar 30 minutos y posteriormente se enjuagó cada uno con 20 mL de agua destilada.

Se dejaron secar por 6 horas y se realizaron las siguientes evaluaciones:

#### **6.4.3.1. Cuantificación de la deposición de silicona en el cabello por resonancia magnética nuclear**

El agua del enjuague después de haber tratado los mechones de cabello con emulsión y nanoemulsión de silicona, se recogió por separado en un vaso de precipitado de 100 mL. Cada muestra se llevó a sequedad en una estufa a 40°C, posteriormente se

agregaron 2 mL de cloroformo deuterado y 20 mg de 1,4-dinitrobenzeno como estándar interno, se agitó hasta disolución. Los espectros RMN <sup>1</sup>H de las muestras fueron registrados en un espectrómetro VARIAN modelo Mercury-300, a 300 MHz, ajustando 4 <sup>1</sup>H a aproximadamente 8 ppm. Para obtener los datos de la cuantificación se emplearon las siguientes fórmulas:

$$\text{cantidad dimeticona en muestra} = \frac{\frac{\text{Integral muestra}}{\text{Protones unidad de dimeticona}}}{\frac{\text{Integral estándar}}{\text{Protones estándar}}} \times \frac{\text{mg estándar}}{\text{PM. estándar}} \times \text{PM. unidad de dimeticona} \dots [\text{Ecu. 8}]$$

$$\text{cantidad dimeticona en cabello} = \frac{(\text{dimeticona aplicada} \times \% \text{dimeticona en sistema} - \text{mg dimeticona})}{\text{peso del mechón}} \dots \dots \dots [\text{Ecu. 9}]$$

### 6.4.3.2. Peinabilidad

La peinabilidad de los mechones de cabello se midió en el Texturómetro Brookfield CT3 Texture Analyzer. Se registraron los resultados de carga a objetivo (g) así como las curvas de peinabilidad: carga (g) vs tiempo (s).

Los datos de esta operación pueden brindarnos un gráfico de la carga (g) en función de la posición del peine a través de lo largo del mechón de cabello, o en función del tiempo de la prueba. Estas gráficas son llamadas “Curvas de peinado”, un gráfico típico de este tipo “carga vs tiempo” se muestra en la Figura 26, donde los picos indican los enredos presentes en el cabello y el área debajo de cada curva, se refiere a la energía requerida para peinar el cabello a un tiempo definido, un último pico se muestra al final, al desenredar las puntas [183-185].

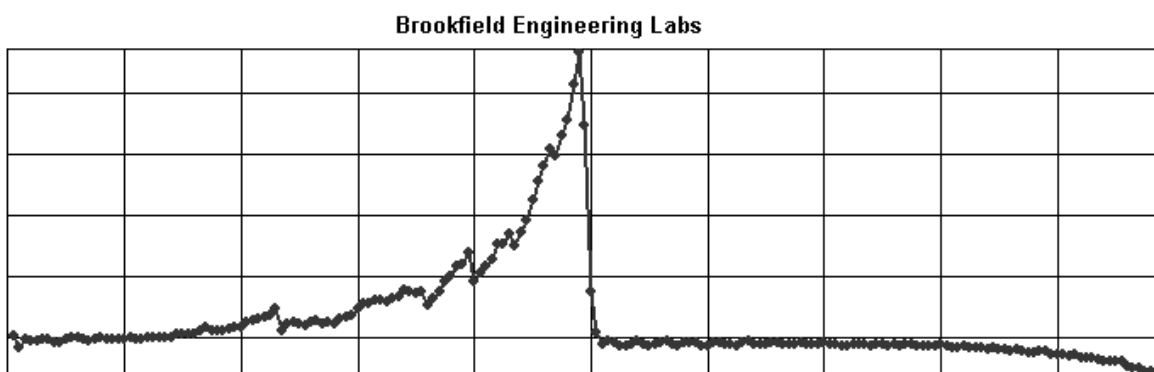


Figura 26. Gráfico típico de una curva de peinabilidad.



### 6.4.3.3. Resistencia a la ruptura

Se han utilizado con éxito métodos de ensayo de tracción, para demostrar las mejoras en las propiedades mecánicas del cabello como una medida de su fuerza, por lo cual se hace uso de un aparato en el que ambos segmentos de la fibra, cada uno fijo en los extremos, se someten a ser extendidos donde se monitoriza continuamente la carga necesaria para lograr su ruptura, sin embargo los parámetros obtenidos lamentablemente no son muy realistas en relación con las condiciones físicas a las que están normalmente sometidos los cabellos en la cabeza, ya que se miden a menudo en condiciones en las que se habría extraído el cabello desde el folículo piloso [186].

La resistencia a la ruptura de los mechones de cabello se midió en el Texturómetro Brookfield CT3 Texture Analyzer, con 2 mordazas como accesorios para fijar cada extremo de la fibra del cabello, en esta prueba se midió el pico de carga máximo (g) al cual se da la ruptura, por cada tratamiento, empleando una fibra de cabello por medición. En la Figura 27 se muestra un gráfico típico de respuesta a la resistencia a la ruptura del cabello, donde el último pico indica la carga necesaria para que se lleve a cabo la ruptura [187]. Se realizaron 4 mediciones por cada mechón de cabello. Se registraron los picos de carga (g), así como los gráficos de tensión: carga (g) vs distancia (mm).

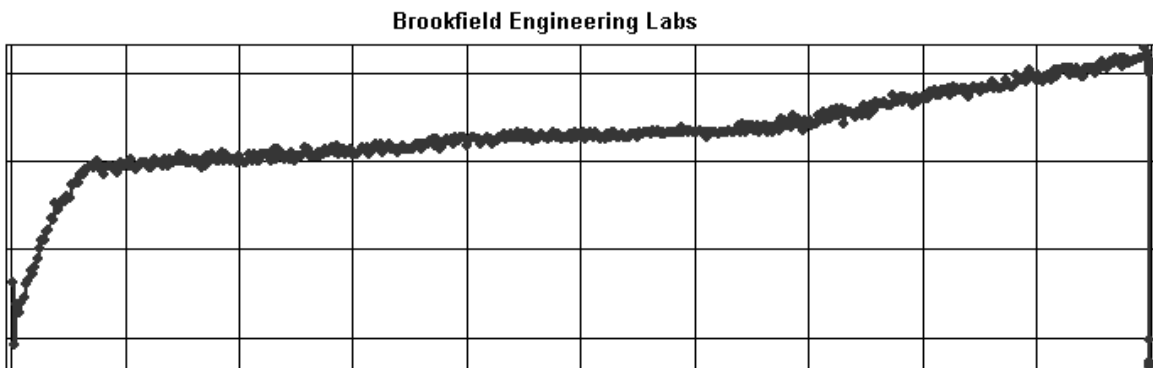


Figura 27. Gráfico típico de una curva de resistencia a la ruptura.

#### 6.4.3.4. Brillo

El brillo de los mechones de cabello se midió a 60° empleando el Brillómetro Glossmeter KSJ MG268-F2, y se registraron los resultados. El principio de un medidor de brillo “Brillómetro” está basado en la medición del componente especular de la luz reflejada. La intensidad de la luz reflejada, está limitada por una abertura en el instrumento y se mide en un intervalo de ángulos específicos. La fuente de luz ilumina la superficie a analizar, pasando a través de una abertura y finalmente un detector fotoelectrónico mide la luz que pasa a través de otra abertura. La medición del valor de brillo es una medida relativa y se da en unidades de brillo (GU) [188]. Con el fin de obtener una buena diferenciación de toda la gama de superficies de alto y bajo brillo, se emplean tres diferentes ángulos de iluminación: 20° para superficies de alto brillo, 60° para superficies de brillo medio y 85° para superficies de bajo brillo. El ángulo de 60° es el más usado comúnmente debido a su aplicación sobre superficies de brillo medio [44].

**Nota:** Se llevaron a cabo 3 aplicaciones cada tratamiento a los mechones, con sus previos tratamientos de lavado y respectivas evaluaciones. Para los mechones del lote blanco sólo se realizaron los tratamientos de lavado entre cada medición. Además de los resultados obtenidos, se calcularon los porcentajes de cambio de cada evaluación con la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de cambio} = \frac{(\text{Resultado de mechones tratados} - \text{Resultado de mechones no tratados}) \times 100}{\text{Resultado de mechones no tratados}} \dots [\text{Ecu. 10}]$$

#### 6.4.3.5. Frizz

Se comparó visualmente el “Frizz” de los mechones de cabello tratados con los sistemas emulsionados de silicona, Polyquaternium-6, así como el lote blanco.

#### 6.4.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se tomaron micrografías de las fibras de cabello tratadas con sistemas emulsionados de silicona y el lote blanco, empleando un microscopio electrónico de barrido SEM JSM-5600 LV. Se extendieron las fibras sobre un cubreobjetos y las muestras fueron recubiertas con una película de oro (~20 nm) empleando un dispersor iónico (JFC-1100, JEOL, Japón) y fueron observadas a 15kV, x1,000.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se describe en una primera etapa el desarrollo de nanoemulsiones de siliconas (dimeticona, amodimeticona, feniltrimeticona y dimeticonol) estabilizadas con un tensioactivo polimérico Poloxámero 188 (P F-68), así como su caracterización fisicoquímica (tamaño de gota, Índice de Polidispersión, potencial zeta y pH). En una segunda etapa estos sistemas emulsionados obtenidos son evaluados como acondicionadores mediante pruebas de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo y “frizz”, así como microscopía electrónica de barrido y resonancia magnética nuclear en mechones estandarizados de cabello humano. Las nanoemulsiones recientemente se han convertido en potenciales vehículos para la administración controlada de cosméticos y para la óptima dispersión de ingredientes activos en las capas de la piel y en las fibras del cabello [12].

### 7.1. Etapa 1. Resultados de los sistemas

#### 7.1.1. Preparación y optimización de los sistemas emulsionados de silicona

Los diseños de experimentos han sido utilizados ampliamente en la industria farmacéutica y cosmética, en estudios de preformulación, diseño de medicamentos y cosméticos, evaluaciones de proveedores, optimización de procesos, desarrollo y validación de métodos analíticos, entre otros [189]. Estos se basan en desarrollar una serie de ensayos en los que se aplican variaciones intencionales en el proceso, de tal manera que se observan e identifican las causas de las variaciones en la respuesta seleccionada [190]. En particular, los diseños factoriales estudian el efecto de dos o más factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores y los experimentos se realizan con todas las posibles combinaciones en un diseño factorial completo. Los diseños factoriales  $3^k$  considera  $k$  factores con 3 niveles cada uno y tiene  $3^k$  tratamientos, por lo cual este tipo de diseños solo es práctico utilizarlo cuando se requieren estudiar 3 factores [191]. El diseño experimental que se llevó a cabo en este trabajo es de tipo  $3^2 = 9$  tratamientos individuales, con dos replicas para un total de 27 tratamientos. Los factores y los niveles seleccionados se encuentran reflejados en el apartado 6.3.1.2. El tiempo de agitación se mantuvo constante para todos los lotes 10 minutos [192-193].

La Tabla 13 muestra las características de los sistemas emulsionados de silicona preparados. La formación de las nanoemulsiones es explicado por Quintanar-Guerrero et al. mediante el método de emulsificación-difusión desplazamiento de disolvente.

**Tabla 13. Resultados de los sistemas preparados en el diseño experimental.**

Lote	VA	P F-68	TG	PDI
	rpm	%	nm	
1	3500	1	2673.9 ± 277.7	1.014 ± 0.182
2	3500	3	2274.1 ± 47.6	0.853 ± 0.097
3	3500	5	1438.4 ± 5.0	0.567 ± 0.352
4	7000	1	573.8 ± 15.3	0.279 ± 0.067
5	7000	3	515.9 ± 8.2	0.144 ± 0.043
6	7000	5	492.8 ± 2.8	0.037 ± 0.045
7	15500	1	282.8 ± 10.9	0.027 ± 0.089
8	15500	3	213.5 ± 4.2	0.057 ± 0.056
9	15500	5	179.7 ± 11.9	0.036 ± 0.011

V.A.= Velocidad de Agitación. P F-68= Poloxámero 188. TG= Tamaño de gota. PDI= Índice de Polidispersión.

Número de bloques = 3. Número de corridas = 27.

El análisis de tamaño de gota mostró que los lotes preparados en el diseño experimental se encontraban en un rango de 179.7 ± 2.7 nm a 2673.7 ± 277.7 nm mientras que los valores del Índice de Polidispersión (PDI) oscilaron entre 0.04 ± 0.01 a 1.04 ± 0.2. Las mediciones se determinaron en dispersiones diluidas para evitar problemas debidos a la concentración. El tamaño de gota y el Índice de Polidispersión (uniformidad) son explicados por los términos del diseño mediante la Tabla 14 (ANOVA), en donde los valores-p menores a 0.05 indican un efecto significativo de los efectos sobre las variables de respuesta.

Los efectos de los factores en las variables de estudio fueron negativos y la interacción velocidad de agitación/% de tensioactivo tiene efecto positivo los cuales se muestran en la Figura 28. Los efectos positivos indican el aumento en el tamaño de gota e PDI y los efectos negativos indican que un incremento en la velocidad de agitación o en la concentración de tensioactivo resulta en una disminución del tamaño de gota e PDI. Lo

anterior se puede explicar por el hecho de que la velocidad de agitación es un parámetro crítico para la formación de nanoemulsiones. Se ha reportado que la emulsificación a altas velocidades de agitación utilizando Ultraturrax reduce el tamaño promedio de gota a escala submicrónica. Por otra parte, como el Poloxámero 188 es un tensioactivo no iónico por lo tanto, proporciona un efecto estérico estabilizador que evita la agregación de las gotas finas de estos nanosistemas. La hidrofiliidad del Poloxámero 188 le permite formar emulsiones aceite en agua (O/W) y en este caso, emulsiones silicona en agua (Si/W) [194-195]. La influencia de la velocidad de agitación y la concentración de tensioactivo en emulsiones de silicona preparadas mediante homogeneización de alta cizalla fue investigado por Mehta et al. y Saadevandi et al. Sus estudios revelan que con el aumento de la velocidad de agitación se obtienen emulsiones con distribuciones de tamaño estrechas debido a la ruptura de gotas grandes en pequeñas, en consecuencia mejora la estabilidad de las emulsiones [196]. Así mismo, el tamaño de gota y la uniformidad de las emulsiones disminuyen con el aumento de la concentración de tensioactivo. Es importante mencionar que con el aumento excesivo en la concentración de tensioactivo no causa una reducción significativa en el diámetro de las gotas [197-198].

**Tabla 14. ANOVA de los factores de estudio en el diseño experimental.**

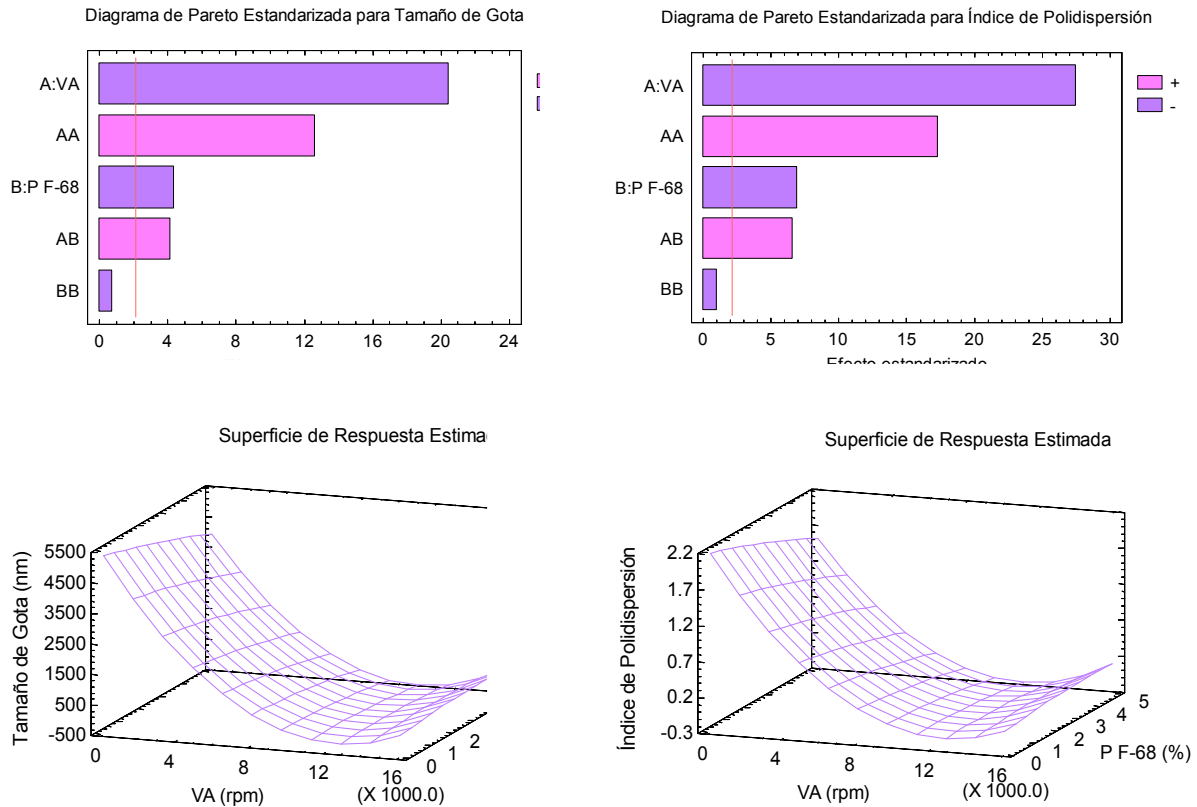
Factores	Tamaño de gota		Índice de Polidispersión	
	Efectos	Valor-P	Efectos	Valor-P
A:V.A. (rpm)	-1903.51	0.0000	-0.7714	0.0000
B: P F-68 (%)	-409.623	0.0004	-0.1964	0.0000
AA	2531.82	0.0000	1.0474	0.0000
AB	457.997	0.0006	0.2187	0.0000
BB	-121-841	0.4589	-0.0480	0.3351
Bloques	-17.8247	0.9762	-0.0323	0.5681

Las condiciones de preparación de los sistemas emulsionados submicrónicos de silicona (nanoemulsiones) quedaron establecidas de la siguiente manera:

Velocidad de agitación: 15500 rpm

Tiempo de agitación: 10 minutos

Porcentaje de Poloxámero 188: 3 %



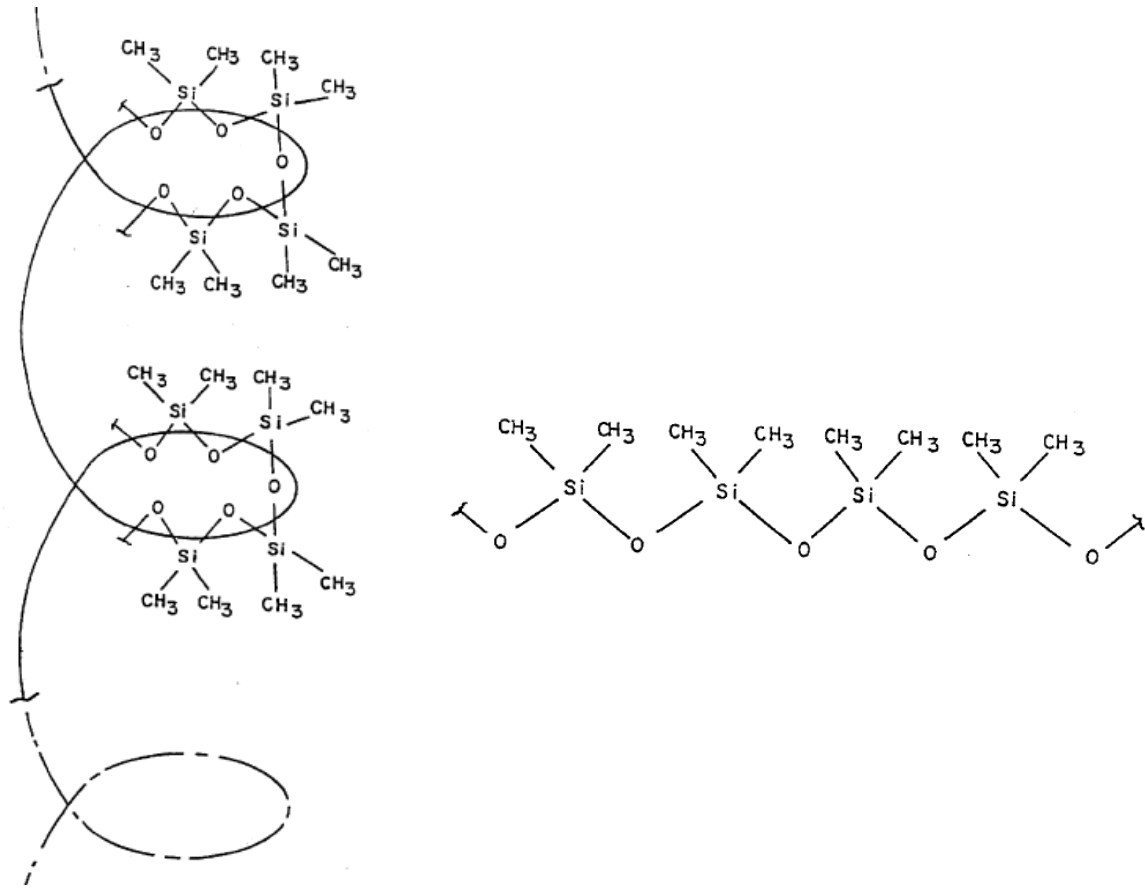
**Figura 28. Influencia de los factores velocidad de agitación (VA) y porcentaje de Poloxámero 188 (P F-68) sobre 1) el tamaño de gota e 2) Índice de Polidispersión. Gráficas de superficie de respuesta estimada del 3) tamaño de gota y del 4) Índice de Polidispersión.**

### 7.1.2. Aplicación del método de preparación en sistemas emulsionados con diferentes siliconas

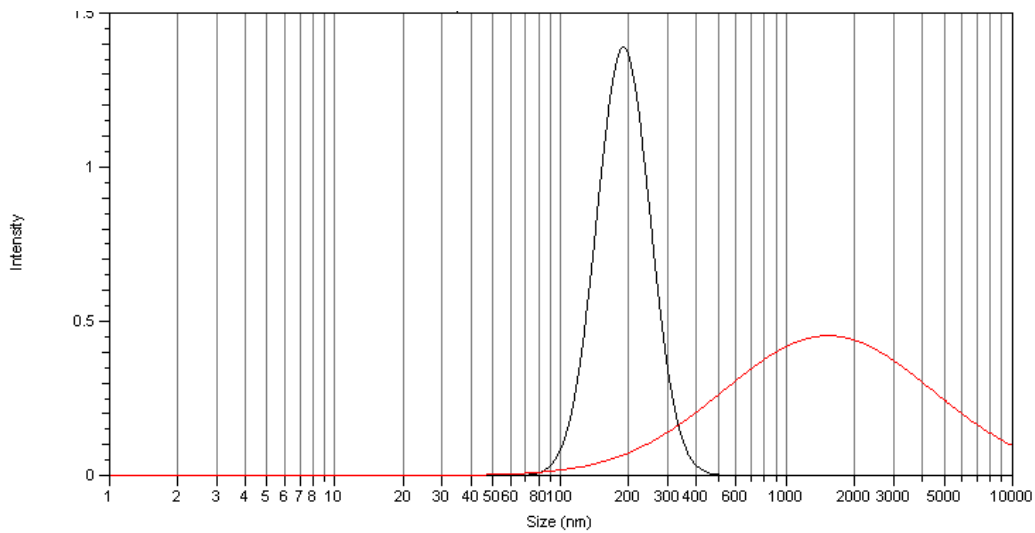
Se preparó una emulsión de dimeticona en agua con las condiciones establecidas en el diseño experimental pero la emulsificación se realizó por el método de homogenización convencional en ausencia de disolvente orgánico acetato de etilo y se comparó con la nanoemulsión de dimeticona obtenida mediante el método de emulsificación-difusión a las mismas condiciones de preparación. La distribución del tamaño de gota del sistema obtenido por el método convencional tiene una distribución amplia que se refleja en el PDI de 1.0 y un tamaño promedio de partícula de 1500 nm. En contraste, el sistema obtenido por el método emulsificación-difusión tiene una distribución estrecha con PDI de  $0.06 \pm 0.05$  y un tamaño promedio de gota de  $213.4 \pm 4.3$  (Figura 30). La preparación de emulsiones silicona-en-agua Si/W mediante homogeneización con

rotor-estator fue realizada por Jasinka et al. obteniendo tamaños promedio de gota de 4000 nm a 11000 rpm, y el tamaño decrece hasta 2000 nm cuando la emulsión se somete a 10 ciclos de agitación. La distribución de tamaño se encontraba en el rango de los 2000 – 10000 nm [199]. Estos resultados concuerdan con los que obtuvimos en este trabajo.

La formación de las nanoemulsiones por el método de emulsificación-difusión se puede explicar del mismo modo que se explica la formación de nanopartículas por este método. El mecanismo es el siguiente: las nanopartículas se preparan al formar una emulsión aceite en agua (O/W) entre la disolución del polímero en un disolvente orgánico parcialmente miscible en agua y una disolución acuosa que contiene al estabilizante. La previa saturación de la fase orgánica con agua y de la fase acuosa con el disolvente orgánico permite el equilibrio termodinámico del sistema. La subsecuente adición de agua al sistema causa que el disolvente difunda hacia la fase externa, lo que trae como resultado la formación de nanopartículas del polímero. La estabilización de las nanopartículas por la presencia del estabilizante es muy importante para evitar la coalescencia y la formación de aglomerados. Posteriormente, se remueve el disolvente orgánico bajo presión reducida durante 45 minutos para asegurar su total remoción del sistema [200]. Además, en el caso de las nanoemulsiones de silicona se cree que el disolvente orgánico cumple una función adicional de suma importancia en la formación de las nanogotas. Hill, Ira D. y Brown, Dale Gordon proponen que los polidimetilsiloxanos presenta una configuración molecular “enrollada”, es decir, que los grupos metilos están orientados hacia afuera mientras que los oxígenos están orientados hacia adentro hacia el eje del espiral o hélice (Figura 29). Esta configuración no favorece la adsorción del Poloxámero 188, lo que podría estar sucediendo en la emulsión de dimeticona lo que se ve reflejado en una distribución amplia de las gotas y en consecuencia una pobre estabilidad física. El disolvente orgánico ayuda a que los polidimetilsiloxanos muestren una configuración “orientada no enrollada” en la que los oxígenos están orientados de en un plano distinto de los metilos. Esta configuración orientada no enrollada propuesta parece incrementar de manera notable la adsorción del Poloxámero 188 en la interfase silicona/agua produciendo nanoemulsiones de distribuciones de tamaño estrechas y mejorando la estabilidad (Figura 30) [201-203].



**Figura 29. Orientación “enrollada” (izquierda) y orientación “no enrollada” (derecha) de la estructura molecular de la dimeticona.**



**Figura 30. Comparación de la distribución del tamaño de gota de emulsión de dimeticona EMDIM (rojo) y nanoemulsión de dimeticona NEDIM (negro).**



En base a lo explicado anteriormente se decidió preparar por el método de emulsificación-difusión a las condiciones establecidas en el diseño experimental sistemas emulsionados con diferentes siliconas, sus características y su funcionalidad se discuten en los apartados siguientes.

### 7.1.3. Caracterización de las nanoemulsiones de siliconas

La caracterización de las nanoemulsiones requiere diversas técnicas. Características básicas tales como; apariencia, tamaño promedio, polidispersidad y carga superficial de las gotas, pH, estabilidad, entre otras, proporcionan información acerca del comportamiento y funcionalidad de estos sistemas (Tabla 15) [204].

**Tabla 15. Caracterización de los sistemas emulsionados submicrónicos de siliconas.**

Sistema	Silicona	TG (nm)	PDI	PZ (mV)	pH
EMDIM*	Dimeticona	1128.8 ± 467.7	0.97 ± 0.15	**	5.61 ± 0.18
NEDIM	Dimeticona	213.4 ± 4.3	0.06 ± 0.05	-19.4 ± 1.6	5.56 ± 0.09
NEAMO	Amodimeticona	205.2 ± 16.5	0.05 ± 0.06	40.8 ± 6.1	7.57 ± 0.07
NEFTM	Feniltrimeticona	215.9 ± 6.6	0.06 ± 0.04	-21.8 ± 2.7	5.88 ± 0.15
NEDOH	Dimeticonol	302.1 ± 15.3	0.16 ± 0.12	-32.4 ± 3.0	5.63 ± 0.14

\* Inestable: Separación de fases a las 24 horas.

\*\* No se puede determinar su potencial zeta.

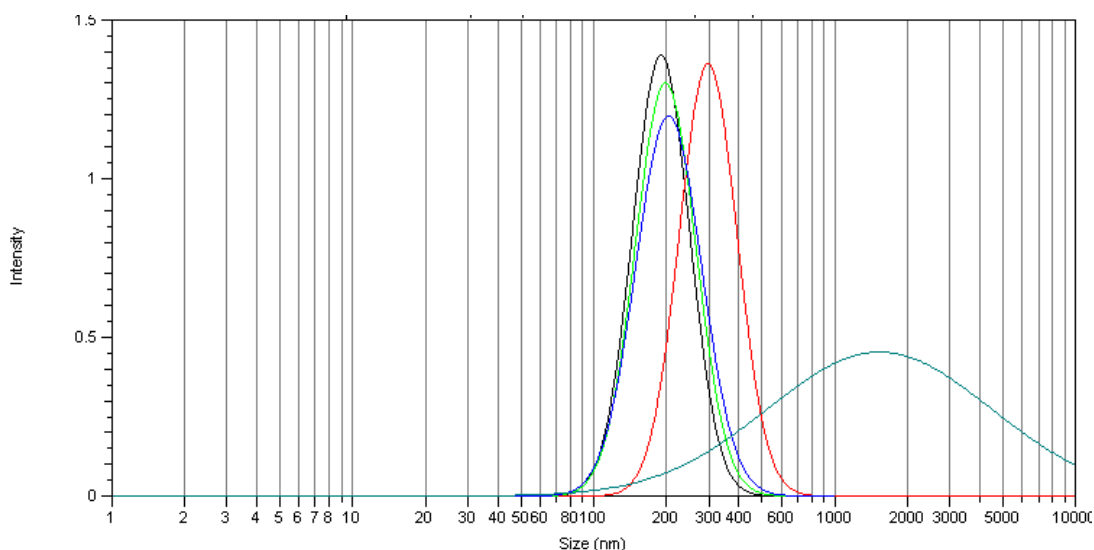
#### 7.1.3.1. Tamaño de gota e Índice de Polidispersión

El tamaño de gota es un parámetro muy importante en un proceso de control y particularmente en el aseguramiento de la calidad, debido a que la estabilidad física de las nanoemulsiones depende del tamaño promedio de gota y su distribución [205].

Las nanoemulsiones de dimeticona, amodimeticona, feniltrimeticona, dimeticonol presentan tamaños promedio de gota de 213.4 ± 4.3 nm, 205.2 ± 16.5 nm, 215.9 ± 6.6 nm, 302.1 ± 15.3 nm, respectivamente. El Índice de Polidispersión (PDI) de las nanoemulsiones fueron; 0.06 ± 0.05, 0.05 ± 0.06, 0.06 ± 0.04 y 0.16 ± 0.12, respectivamente (Tabla 18). El mayor tamaño de gota e PDI en la nanoemulsión NEDOH se debe a que el dimeticonol tiene mayor viscosidad en comparación con las otras siliconas. Yoekura y Kawagauchi et al. investigaron la influencia de la viscosidad de aceites de silicona en el tamaño de gota de emulsiones. Estos autores emplearon aceites

de silicona con diferentes viscosidades, las emulsiones fueron preparadas mediante homogeneización de alta cizalla. Los resultados que obtuvieron muestran que el tamaño de gota se incrementa con el incremento de las viscosidades de los aceites, mayor viscosidad es más difícil romper las gotas y disminuir su tamaño. Por lo tanto los aceites de silicona con altas viscosidades resultan en la formación de emulsiones con gotas de tamaños grandes y distribuciones amplias [206].

En la Figura 31 se observa las distribuciones de tamaño de gota de las nanoemulsiones de silicona. Los resultados demuestran que las nanoemulsiones tienen gotas que se encuentra entre el rango de los 80 – 500 nm. Con base en los resultados se pueden observar que las nanoemulsiones de silicona preparadas tienen tamaños de gota submicrónicos y poblaciones unimodales monodispersas, ya que su Índice de Polidispersión se encuentra entre 0 y 0.2 [207].



**Figura 31. Distribución de tamaño de gota de las nanoemulsiones de silicona. EMDIM (azul cielo), NEDIM (verde), NEAMO (negro), NEFTM (azul fuerte) y NEDOH (rojo).**

### 7.1.3.2. Potencial Zeta ( $\zeta$ )

El potencial se utiliza como un parámetro importante para caracterizar la interacción electrostática entre las partículas en un sistema disperso, por lo que la estabilidad física del sistema está determinada por el balance entre las fuerzas repulsivas y atractivas. De esta manera, el potencial zeta es un indicador de la magnitud de la

interacción repulsiva entre partículas coloidales y por tanto, un indicador de la estabilidad de la nanoemulsión. Las gotas de aceites de silicona adquieren su carga electrostática a través del proceso de emulsificación. Los resultados de potencial zeta indican que la nanoemulsiones NEAMO y NEDOH presentan estabilidad buena y moderada (sin aglomerados), respectivamente. Sería de esperar que por sus potenciales zeta de  $-19.4 \pm 1.6$  y  $-21.8 \pm 2.7$  para las nanoemulsiones NEDIM y NEFTM, respectivamente, presenten ligera estabilidad (pocas aglomeraciones), sin embargo, esto no sucede ya que su estabilidad y en general, la de las nanoemulsiones de siliconas preparadas está más asociada al pequeño tamaño que poseen las gotas de silicona y a la estabilización estérica del tensioactivo no iónico Poloxámero 188, que a las cargas de los iones que las están rodeando. Es por ello que a pesar de que presenten potenciales zeta no muy recomendados por literatura su estabilidad es mucho mayor. Por otro lado, el potencial zeta también indica la naturaleza de la carga que adquieren las partículas en dispersión. La nanoemulsión NEAMO es el único sistema que presenta potencial zeta positivo. La amina presente en la amodimeticona es la responsable de conferir la carga positiva a la superficie de las gotas. Estos resultados coinciden con los reportados por Li et al. y Dussaud et al. quienes estudiaron el potencial zeta de emulsiones de silicona [208-210].

### **7.1.3.3. pH**

El pH de las nanoemulsiones debe estar comprendido entre 5 – 8.0 para asegurar la correcta aplicación en el cabello sin causar irritación y estabilizar el equilibrio ecológico del cuero cabelludo. Se encontró que los valores promedio de pH de todas las nanoemulsiones preparadas se encuentra en el rango de 5.61 – 7.57 aceptables para productos con aplicaciones en el cuidado del cabello [211].

### **7.1.4. Estabilidad de los sistemas emulsionados de silicona**

Las emulsiones y nanoemulsiones son sistemas dispersos y termodinámicamente inestables constituidos por al menos dos componentes inmiscibles entre si. Son sistemas fuera del equilibrio, se estabilizan con tensioactivos y sus propiedades dependen de numerosos factores (naturaleza de los componentes, métodos de preparación, temperatura, etc.) [212]. Para comprobar la estabilidad física de las nanoemulsiones de silicona se realizaron dos estudios de estabilidad. Cabe mencionar que la emulsión de dimeticona (EMDIM) no fue incluida en estos estudios, ya que, como se mencionó anteriormente, presenta el fenómeno de cremación a las 24 horas de su preparación.

#### 7.1.4.1. Estabilidad por Centrifugación

Una de las condiciones que debe cumplir las nanoemulsiones es la posibilidad de someterse a una elevada velocidad de agitación sin que se produzca la separación de fases. Por medio de la centrifuga, la fuerza de gravedad es acelerada muchas veces y los fenómenos de inestabilidad física de las emulsiones ocurren en un periodo más corto. Para realizar este estudio los sistemas fueron centrifugados a 3000 rpm durante 30 minutos, condiciones que simulan el almacenamiento de las nanoemulsiones durante un año. La Tabla 16 muestra el tamaño promedio de gota y el PDI de las nanoemulsiones de silicona antes y después de haber sido sometidas a la prueba de centrifugación [213]. Latreille y Paquin reportaron que mediante el uso de la prueba de centrifugación, la estabilidad de la emulsión es directamente proporcional a la fuerza gravitacional, mediante la observación de la separación de la fase dispersa, ya sea por la formación de crema o coalescencia [214]. El sistema NEDOH fue la única nanoemulsión que muestra una ligera cremación después de la prueba, debido a la diferencia de densidades entre el dimeticonol y el agua, además del tamaño promedio de gota e PDI que son más grandes en comparación con los otros nanosistemas [215].

**Tabla 16. Resultados del tamaño de gota e Índice de Polidispersión de las nanoemulsiones antes y después de la prueba de centrifugación.**

SISTEMA	Tamaño de gota (nm)		Índice de Polidispersión	
	A.CENT	D.CENT	A. CENT	D. CENT
NEDIM	213.4 ± 4.3	207.7 ± 4.3	0.06 ± 0.05	0.05 ± 0.05
NEAMO	205.2 ± 16.5	205.9 ± 7.0	0.05 ± 0.06	0.03 ± 0.05
NEFTM	215.9 ± 6.6	214.7 ± 3.6	0.06 ± 0.04	0.03 ± 0.08
NEDOH	302.1 ± 15.3	306.1 ± 18.9	0.16 ± 0.12	0.20 ± 0.03

#### 7.1.4.2. Estabilidad Acelerada

La estabilidad acelerada tiene como objetivo proporcionar datos para prever la estabilidad del producto, tiempo de vida útil y compatibilidad de la formulación con el material de acondicionamiento [216]. Este estudio es importante para comprobar si las nanoemulsiones preparadas son capaces de soportar altas temperaturas para determinar la estabilidad física del sistema emulsionado. Se estudió la integridad de las nanoemulsiones tras someterse al estudio de estabilidad acelerada a las condiciones

descritas en la parte experimental. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 17 y 18, en la que se puede observar que en ninguna nanoemulsión se produjo una alteración significativamente (valores- $p > 0.05$ ) importante en el tamaño de gota e Índice de Polidispersión.

**Tabla 17. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (Tamaño de gota).**

Sistema	Tamaño de gota (nm)						
	Tiempo (Semanas)						
	0	1	2	3	4	8	12
NEDIM	213.4±4.3	211.1±10.4	209.2±16.1	211.5±12.6	211.8±5.8	211.3±12.4	207.7±13.7
NEAMO	205.2±16.7	208.2±5.8	207.3±3.6	208.3±4.9	208.4±9.7	209.8±6.7	202.2±6.5
NEFTM	215.9±6.6	214.8±8.3	213.8±7.1	214.4±7.2	213.8±3.9	216.4±4.0	216.2±3.7
NEDOH	302.1±15.3	307.2±6.9	306.4±9.3	306.5±9.1	305.4±5.0	305.5±9.5	306.3±6.5

**Tabla 18. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (PDI).**

Sistema	Índice de Polidispersión (PDI)						
	Tiempo (Semanas)						
	0	1	2	3	4	8	12
<b>NEDIM</b>	0.06 ± 0.05	0.05 ± 0.02	0.06±0.02	0.07±0.05	0.07±0.07	0.05±0.05	0.06±0.05
<b>NEAMO</b>	0.05 ± 0.05	0.05 ± 0.03	0.07±0.02	0.06±0.05	0.05±0.01	0.05±0.02	0.04±0.03
<b>NEFTM</b>	0.06 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.07±0.05	0.08±0.07	0.04±0.05	0.09±0.07	0.06±0.06
<b>NEDOH</b>	0.16 ± 0.12	0.18 ± 0.02	0.24±0.17	0.21±0.12	0.25±0.07	0.21±0.11	0.21±0.10

Las Figuras 32 y 33 muestran la variación del tamaño de gota e PDI en función del tiempo. Cabe mencionar que a pesar de que la nanoemulsión NEDOH tiene mayor tamaño de gota e Índice de Polidispersión en comparación con las otras nanoemulsiones, se mantuvo estable durante la mayoría del estudio ya que a la semana 12 presentó ligera cremación, sin embargo, fácil de resuspender y no impactó a ese tiempo en el tamaño de gota, manteniendo su integridad inicial.

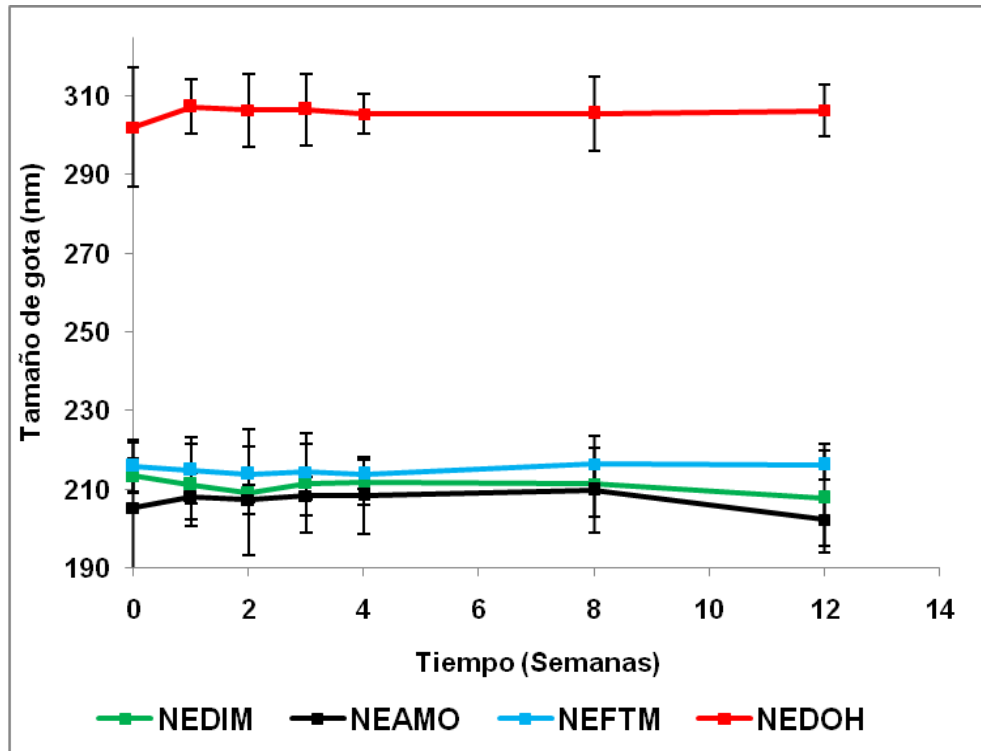


Figura 32. Variación del tamaño de gota en función del tiempo.

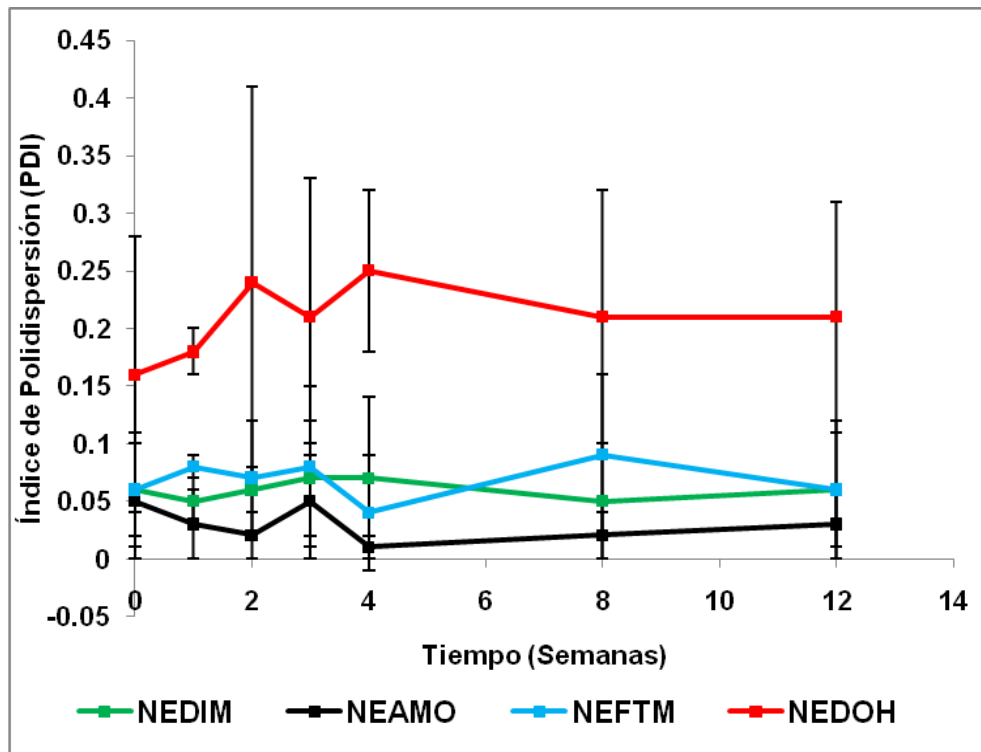


Figura 33. Variación del Índice de Polidispersión en función del tiempo.

En cuanto al potencial zeta, se realizó una prueba estadística de t student para dos muestras pareadas para demostrar si existe cambio significativo al tiempo 0 y a las 12 semanas que duró el estudio de estabilidad. Los resultados indican que no existe diferencia estadísticamente significativa (Tabla 19). Lo que podemos concluir que las cuatro nanoemulsiones de siliconas preparadas son cinéticamente estables sin mostrar cambios significativos después de haber sido sometidas a los estudios de estabilidad.

**Tabla 19. Estabilidad acelerada de las nanoemulsiones (potencial zeta).**

Sistema	Potencial Zeta (mV)	
	Tiempo (Semanas)	
	0	12
NEDIM	19.4 ± 1.6	21.9 ± 4.4
NEAMO	40.8 ± 6.1	41.3 ± 2.9
NEFTM	21.8 ± 2.7	23.2 ± 2.7
NEDOH	32.4 ± 3.0	53.1 ± 1.5

## 7.2. Etapa 2. Evaluación de la funcionalidad de los sistemas emulsionados de siliconas en cabello humano.

Los tratamientos modernos para el cuidado del cabello deben cumplir con los requisitos técnicos y las demandas que exige el consumidor [217]. Como sabemos el cabello es dañado por tratamientos químicos, estrés mecánico, abrasión por el peinado, y estrés oxidativo debido a la radiación UV y un ambiente rico en oxígeno. Estos factores agotan los lípidos del cabello y disminuyen en la cutícula su acondicionamiento natural. Debido a eso, en la industria cosmética se realizan continuos esfuerzos para crear productos que mejoren la peinabilidad, manejabilidad y la resistencia a la ruptura del cabello, que controlen el “frizz”, reduzcan al mínimo la pérdida de los lípidos internos, así como brinden brillo al cabello, lo recubran físicamente para suavizar la cutícula y controlen el contenido de humedad en la corteza. Algunos de los ingredientes más utilizados son los aceites de silicona [218-220]. Es por ello que se emplearon sistemas emulsionados de 4 tipos de aceites: dimeticona, amodimeticona, feniltrimeticona y dimeticonol, además de Polyquaternium-6, el cual también es empleado como agente acondicionador y fue empleado como lote control.

En esta etapa se evaluó la funcionalidad de la emulsión y las nanoemulsiones elaboradas en la etapa 1, empleando mechones estandarizados de cabello humano, mediante las siguientes pruebas:

### **7.2.1. Cuantificación de la deposición de silicona en cabello humano**

En esta parte del trabajo se realizó un método por  $^1\text{H-RMN}$  que permitió determinar la cantidad de dimeticona presente en la emulsión y nanoemulsión además de la cantidad que se deposita en el cabello después de haber sido sometida a tratamiento. El método descrito es un enfoque indirecto para analizar la cantidad de dimeticona recolectada en el agua de enjuague, que se resta a una cantidad conocida aplicada sobre el cabello para determinar los resultados finales de deposición.

Las señales seleccionadas son específicas de cada compuesto, debido a que el entorno químico es característico para cada átomo de hidrógeno, lo que permite que su desplazamiento químico sea específico. La dimeticona (polidimetilsiloxano) exhibe la señal del hidrógeno perteneciente al grupo dimetilsiloxano ( $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ ) de la unidad monomérica de la dimeticona (alrededor de 0.0 ppm), la señal de hidrógenos simétricos unidos a los carbonos  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5$  pertenecientes al anillo aromático del p-dinitrobenceno se encuentra cercana a 8.4 ppm, estas señales se utilizaron para llevar a cabo la cuantificación [221-222].

Los resultados de la cantidad de silicona en las muestras; dimeticona (DIM), emulsión (EMDIM) y nanoemulsión (NEDIM) se resumen en la Tabla 20, las mediciones se realizaron por triplicado para precisión y porcentaje de recuperación. Las tres muestras tienen un porcentaje de recuperación alrededor del 90 % con desviaciones estándar relativas menores al 3 %. No existen diferencias entre los porcentajes de recuperación de las muestras analizadas (valores- $p > 0.05$ ).

La emulsión y nanoemulsión de dimeticona fueron aplicadas a mechones de cabello con el fin de investigar el efecto del tamaño y distribución de gotas en la deposición de silicona en el cabello. Los resultados son presentados en la Tabla 21. Los resultados sugieren que el tamaño de gota juega un papel muy importante durante el proceso de deposición. Cuando el tamaño de las gotas se encuentra en rango nanométrico (alrededor de 200 nm) la cantidad de dimeticona que se deposita en la superficie del cabello es el doble en comparación con las gotas de la emulsión (tamaño aprox. de 1500 nm) (Figura 34). Este



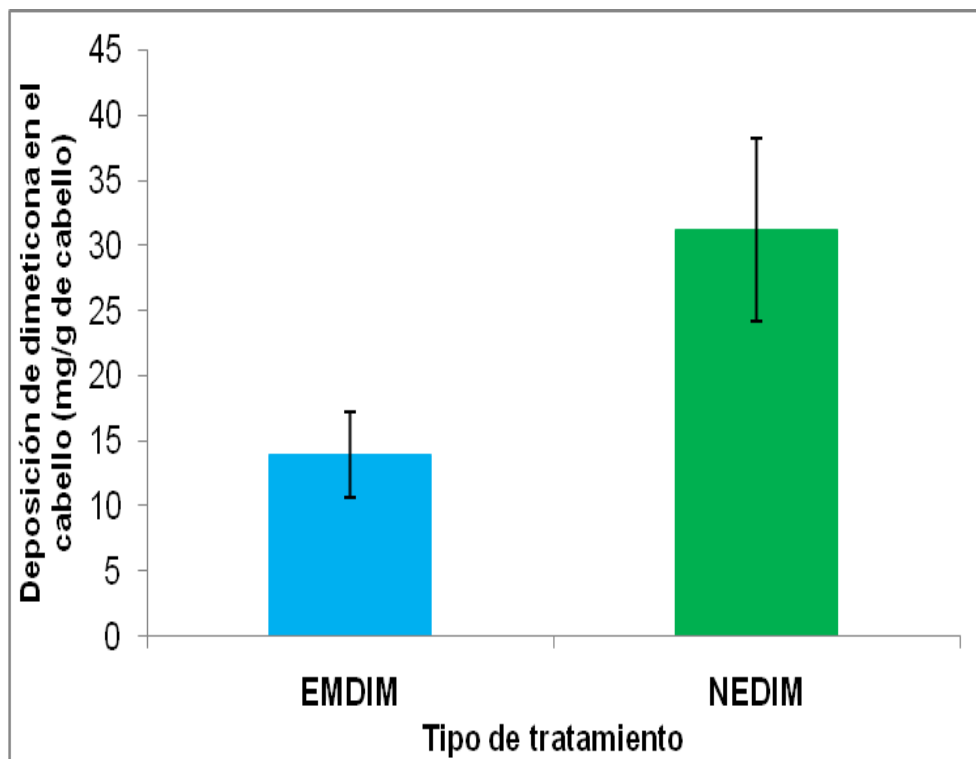
incremento en la deposición puede explicarse por el hecho de que las gotas más pequeñas tienen mayor superficie de contacto con el cabello que las gotas más grandes. La distribución monodispersa en la nanoemulsión también aumenta su deposición en el cabello [55, 175, 223-224].

**Tabla 20. Cuantificación de dimeticona en muestras: DIM, EMDIM y NEDIM.**

	<b>Cantidad de dimeticona contenida en la muestra (%)</b>		
	<b>DIM</b>	<b>EMDIM</b>	<b>NEDIM</b>
<b>1</b>	0.1772	9.4040	9.0688
<b>2</b>	0.1818	9.0570	8.9170
<b>3</b>	0.1880	9.4255	9.0744
<b>Promedio</b>	0.1823	9.2955	9.0201
<b>DER (%)</b>	2.9532	2.2252	0.9904
<b>Recobro (%)</b>	91.2797	92.9549	90.2006

**Tabla 21. Cuantificación de deposición de dimeticona en mechones de cabello.**

	<b>Deposición de dimeticona en cabello (mg/g de cabello)</b>	
	<b>EMDIM</b>	<b>NEDIM</b>
<b>1</b>	14.7704	29.0594
<b>2</b>	12.4482	30.0822
<b>3</b>	14.7036	34.4033
<b>Promedio</b>	13.9740	31.1817
<b>DER (%)</b>	9.4593	9.0968



**Figura 34. Deposición de dimeticona en el cabello a partir de emulsión y nanoemulsión.**

### 7.2.2. Peinabilidad

La peinabilidad es un atributo que está estrechamente ligado con la manejabilidad y acondicionamiento del cabello, esta propiedad es definida como la percepción subjetiva de la facilidad o dificultad con la cual el cabello humano puede ser peinado, y depende de la magnitud o de las fluctuaciones de las fuerzas que se oponen al peinado. Se produce un daño mecánico en el cabello cuando es difícil peinarlo y desenredarlo [183]. La Tabla 22 muestra los resultados de la prueba de peinabilidad.

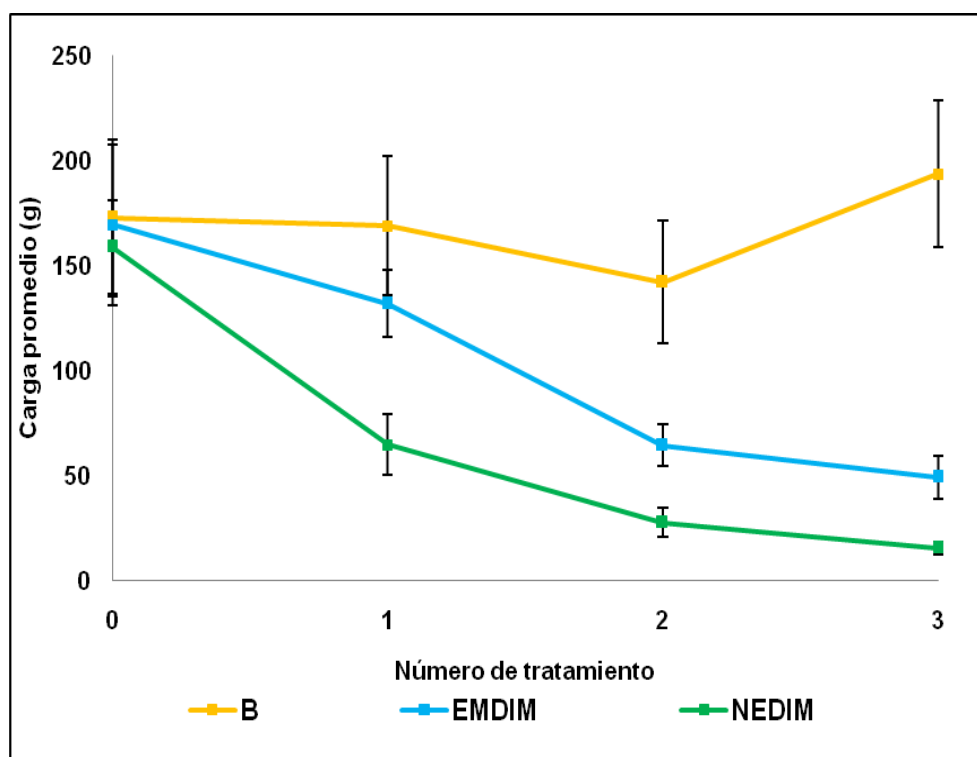
Los resultados de carga promedio (g) del lote blanco, emulsión y nanoemulsión de dimeticona se muestran en la Figura 35. La carga de peinado obtenida durante las 3 aplicaciones es menor para la nanoemulsión de silicona, esto puede ser explicado por el hecho de que cuanto menor sea el tamaño de gota de las emulsiones se incrementa la interacción con el cabello mejorando la deposición de la silicona, lo cual fue reportado por Zhenhua, et.al. (2012). El lote blanco no mostró diferencias significativas entre sus resultados (valores- $p > 0.05$ ), mientras que la emulsión y nanoemulsión de dimeticona si

revelaron diferencias significativas antes y después de cada una de las aplicaciones de los tratamientos (valores- $p < 0.05$ ) [175].

**Tabla 22. Resultados de peinabilidad.**

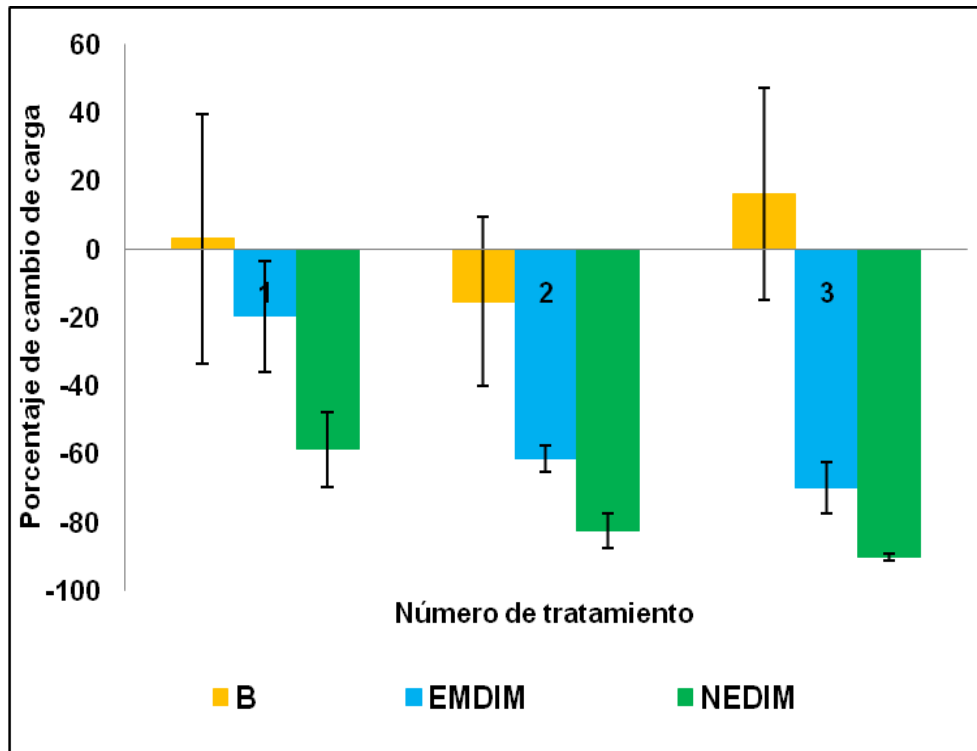
Sistema	Numero de Tratamientos						
	0		1		2		3
	Carga (g)	Carga (g)	% de Cambio	Carga (g)	% de Cambio	Carga (g)	% de Cambio
BLANCO	172.88±37.41	168.88±33.19	3.04±36.65	142.13±29.16	-15.39±24.74	193.63±35.02	15.99±31.03
PQ	147.63±8	500.13±113.32	239.34±75.77	523.25±116.64	254.07±71.55	508.63±84.70	247.58±77.44
EMDIM	169.50±38.44	131.88±15.99	-19.76±16.33	64.38±9.88	-61.46±3.74	49.25±10.33	-70.07±7.54
NEDIM	159±22.27	64.63±14.39	-58.62±10.97	27.58±6.94	-82.47±5.18	15.5±3.19	-90.29±1
NEAMO	131.78±46.53	93.38±14.17	-19.02±43.82	59.88±6.52	-48.48±25.79	61.25±7.31	-47.53±23.80
NEFTM	235.13±36.05	84.88±19.09	-63.31±10.32	24.25±3.38	-89.38±2.94	7.78±1.44	-96.58±1.09
NEDOH	116.28±24.57	95.88±20.77	-12.88±31.75	47.38±7.97	-58.54±7.76	30.63±4.96	-72.93±6.13

Notas: n = 4 mechones por sistema, se presenta la media ± desviación estándar



**Figura 35. Carga promedio contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.**

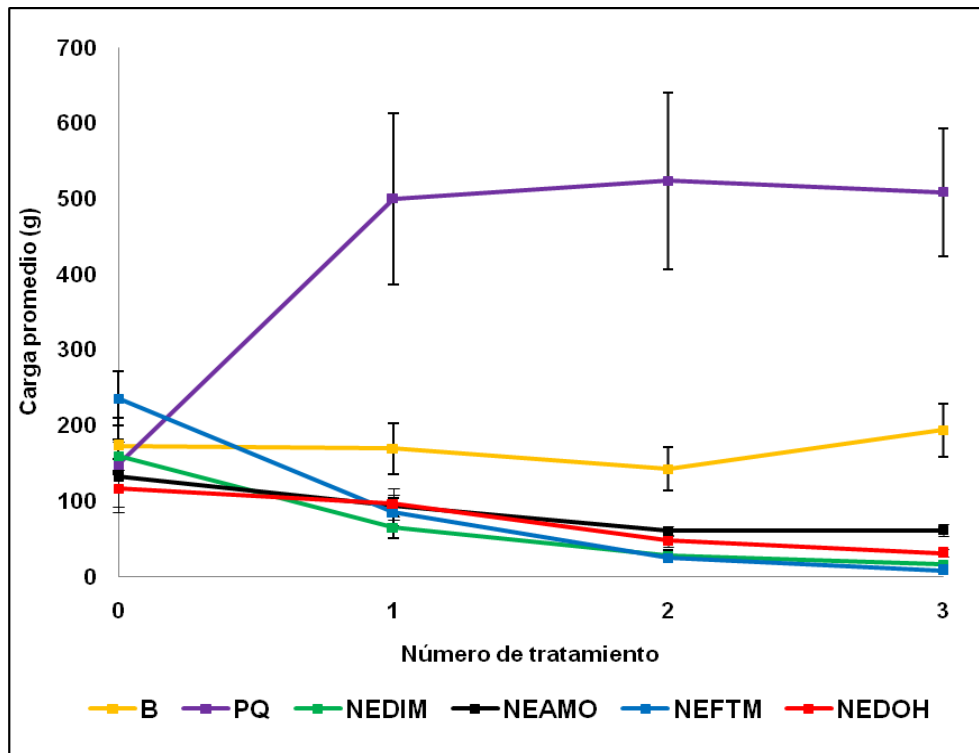
En la Figura 36 se muestran los porcentajes de cambio de carga de peinabilidad del lote blanco, emulsión y nanoemulsión de dimeticona, y esta última genera un mayor cambio. El tipo de tratamiento y número de aplicación, así como la interacción entre ambos factores influye significativamente sobre el porcentaje de cambio de peinabilidad (valores- $p < 0.05$ ). Pruebas de t de student ( $\alpha = 0.05$ ) demostraron que la nanoemulsión reduce más la carga de peinado que la emulsión de dimeticona, puesto que la nanoemulsión mejora la peinabilidad 3 veces más que la emulsión de dimeticona.



**Figura 36. Porcentaje de cambio de carga de peinabilidad contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.**

Los resultados de carga promedio (g) de los 3 tratamientos aplicados para cada nanoemulsión se encuentran en la Figura 37, la carga de peinabilidad disminuye con el empleo de todas las nanoemulsiones de silicona obteniéndose diferencias significativas antes y después de cada aplicación (valores- $p < 0.05$ ), el lote blanco y el lote de Polyquaternium-6 no disminuyeron la carga, debido a que la naturaleza polimérica del Polyquaternium-6 provocó enredos y dureza en el cabello [225]. Cabe mencionar que la nanoemulsión de amodimeticona produjo una similar sensación de dureza pero en menor grado, esto se puede explicar ya que la presencia de grupos amino en su estructura

provocan una fuerte atracción a la superficie negativa del cabello, dando lugar a que no se elimine del cabello lo suficiente entre cada lavado y se produzca dicha sensación, obteniendo una menor disminución de la carga de peinado a diferencia del resto de los tratamientos de silicona [226]. Por otro lado, es importante mencionar que sensorialmente la nanoemulsión de feniltrimeticona brindó una sensación de mayor suavidad a los mechones de cabello en comparación con los demás tratamientos.



**Figura 37. Comparación de carga de peinabilidad de nanoemulsión de dimeticona contra el resto de los tratamientos.**

Los porcentajes de cambio de carga de peinabilidad de los sistemas submicrónicos de silicona, son comparados en la Figura 38, donde se obtuvo que el tipo de tratamiento influye significativamente sobre el cambio de carga de peinabilidad (valores- $p < 0.05$ ), sin embargo el número de aplicación y la interacción entre ambos factores no influyen significativamente sobre dicha respuesta (valores- $p > 0.05$ ).

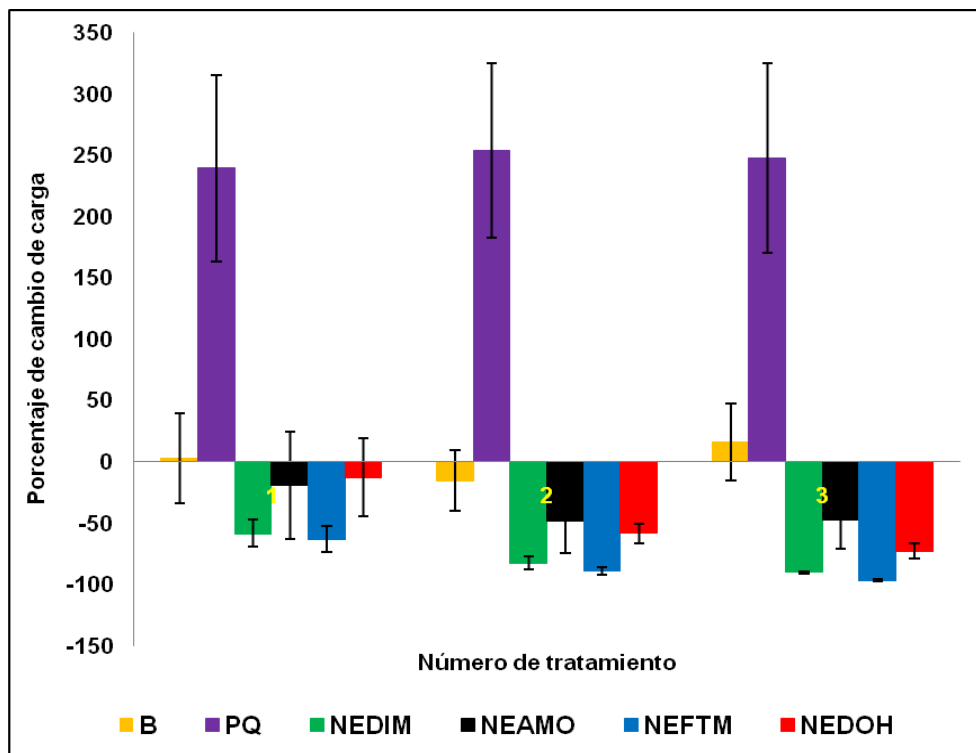


Figura 38. Porcentajes de cambio de carga de peinabilidad de todos los tratamientos y lote blanco.

### 7.2.3. Resistencia a la ruptura

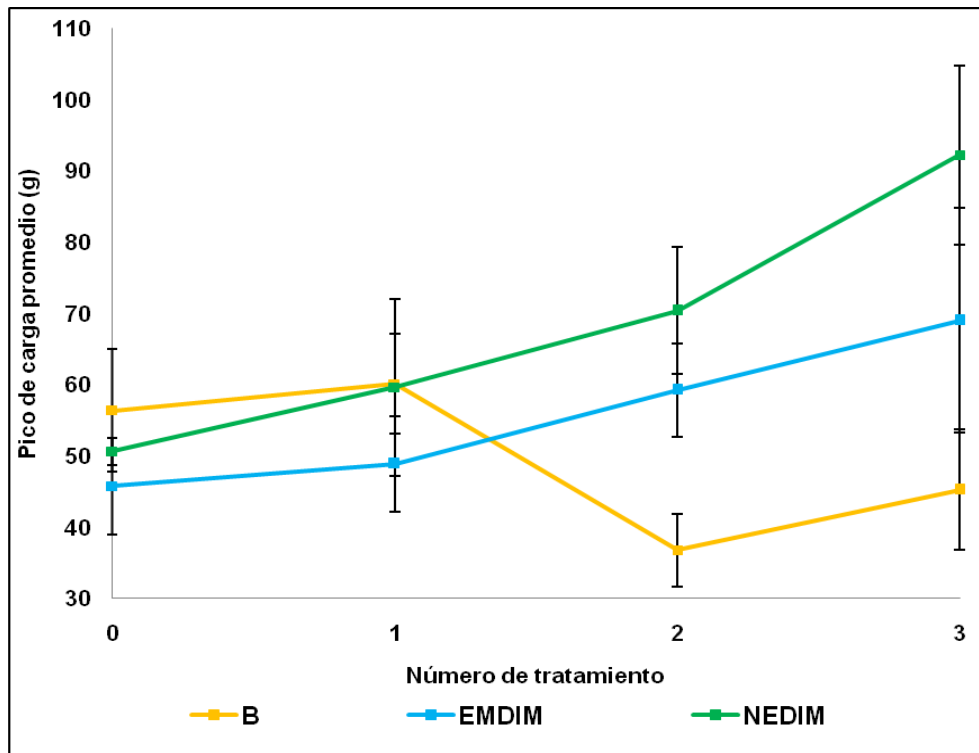
La fuerza del cabello es un atributo importante para los seres humanos, ya que consideran preocupante cuando las fibras se rompen con más frecuencia de lo que consideran aceptable. La Tabla 23 resume los resultados obtenidos en esta prueba.

Tabla 23. Resultados de resistencia a la ruptura.

Sistema	Numero de Tratamientos							
	0		1		2		3	
	Pico de carga (g)	Pico de carga (g)	% de Cambio	Pico de carga (g)	% de Cambio	Pico de carga (g)	% de Cambio	
BLANCO	56.38 ± 8.61	60.13 ± 6.97	7.22 ± 6.27	36.75 ± 5.14	- 33.61±14.06	45.25 ± 8.43	- 18.84±16.42	
PQ	46.13 ± 9.78	47.50 ± 10.47	8.48 ± 39.74	56 ± 12.08	22.17 ± 18.60	67 ± 13.68	52.52 ± 57.39	
EMDIM	45.75 ± 6.81	48.88 ± 6.69	8.80 ± 24.42	59.25 ± 6.59	31.74 ± 25.04	69 ± 15.80	51.78 ± 33.98	
NEDIM	50.63 ± 1.93	59.63 ± 12.43	18.57 ± 29.22	70.38 ± 8.93	39.66 ± 23.10	92.25 ± 12.55	83.03 ± 31.20	
NEAMO	58.38 ± 7.88	60.13 ± 6.06	4.12 ± 14.28	75.63 ± 15.52	33.77 ± 45.05	75.75 ± 3.93	31.21 ± 15.38	
NEFTM	57 ± 3.39	62.25 ± 7.90	9.55 ± 15.94	72.63 ± 4.73	28.07 ± 15.16	89 ± 9.44	57.17 ± 25.45	
NEDOH	65.50 ± 7.67	69.50 ± 5.61	6.54 ± 6.34	80.25 ± 12.82	24.09 ± 24.70	84.25 ± 10.28	30.34 ± 25.76	

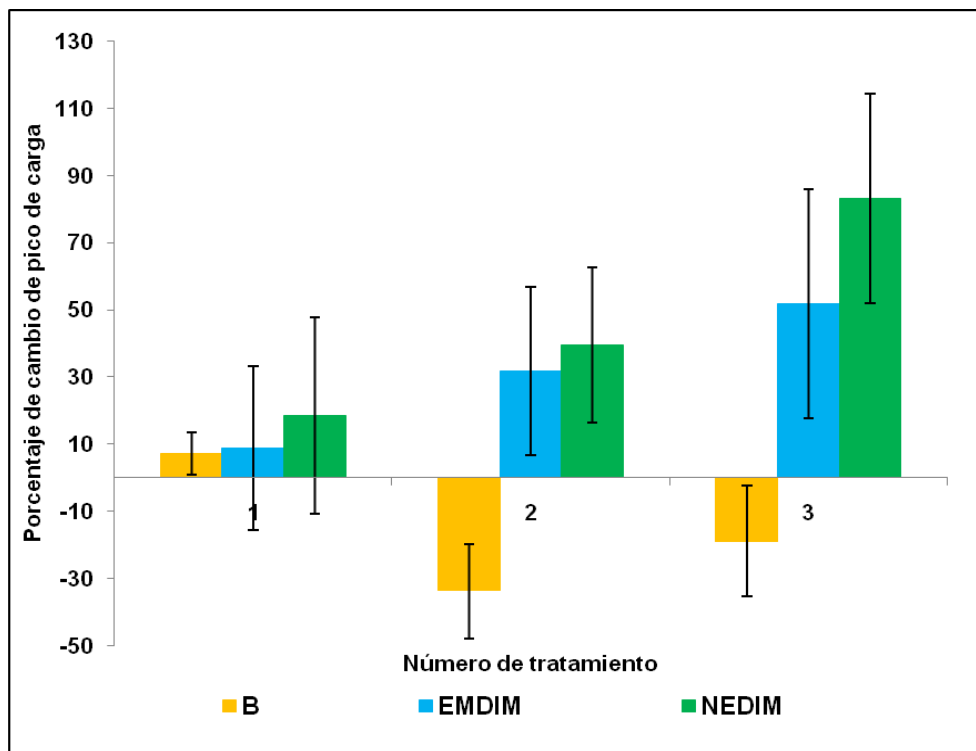
Notas: n = 4 mechones por sistema, se presenta la media ± desviación estándar

En la Figura 39 se observa la comparación del lote blanco, emulsión y nanoemulsión de dimeticona, donde se encontró que los picos de carga disminuyen en el lote blanco y son menores para la emulsión de dimeticona, es decir las fibras del cabello se rompen con mayor facilidad, que con el uso de la nanoemulsión de dimeticona. Los 3 lotes revelaron diferencias significativas en sus picos de carga antes y después de cada aplicación (valores- $p < 0.05$ ).



**Figura 39. Pico de carga promedio contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.**

La Figura 40 compara los porcentajes de cambio de pico de carga de ambos tratamientos y el blanco, donde se observa que el porcentaje de cambio que genera la nanoemulsión de dimeticona en la fuerza del cabello es mayor que el de la emulsión y el lote blanco, ya que esta mejora 2 veces más la resistencia a la ruptura de las fibras del cabello. El tipo de tratamiento, número de aplicación y la interacción entre ambos factores influye significativamente sobre el porcentaje de cambio de pico de carga (valores- $p < 0.05$ ). De igual forma, se demostró estadísticamente que el efecto de la nanoemulsión sobre la fuerza del cabello es mayor que el de la emulsión de dimeticona (Prueba t de student,  $\alpha = 0.05$ ), al incrementar la carga necesaria para la ruptura de las fibras.



**Figura 40. Porcentaje de cambio de pico de carga contra número de tratamientos de emulsión, nanoemulsión de dimeticona y lote blanco.**

En la Figura 41 se encuentra la comparación de los resultados de pico de carga promedio (g) de los 3 tratamientos aplicados para cada nanoemulsión, el lote blanco y Polyquaternium-6. La nanoemulsión de dimeticona, feniltrimeticona, amodimeticona y dimeticonol, presentaron un alto pico de carga en los últimos tratamientos, ya que aumentan la dureza del cabello, una característica propia de los aceites de silicona, que es explicada por el hecho de que forman una película sobre su superficie, reduciendo las puntas abiertas, e incrementando su fuerza [218-220]. El lote de Polyquaternium-6 y nanoemulsión de dimeticonol no mostraron diferencias significativas en los valores de los picos de carga entre sus 3 aplicaciones (valores- $p > 0.05$ ).

Los porcentajes de cambio de pico de carga de todos los tratamientos se muestran en la Figura 42. Se encontró que el tipo de tratamiento y número de aplicación influyen significativamente en dichos cambios de fuerza del cabello (valores- $p < 0.05$ ), sin embargo la interacción entre ambos factores no influye en los resultados obtenidos (valores- $p > 0.05$ ).



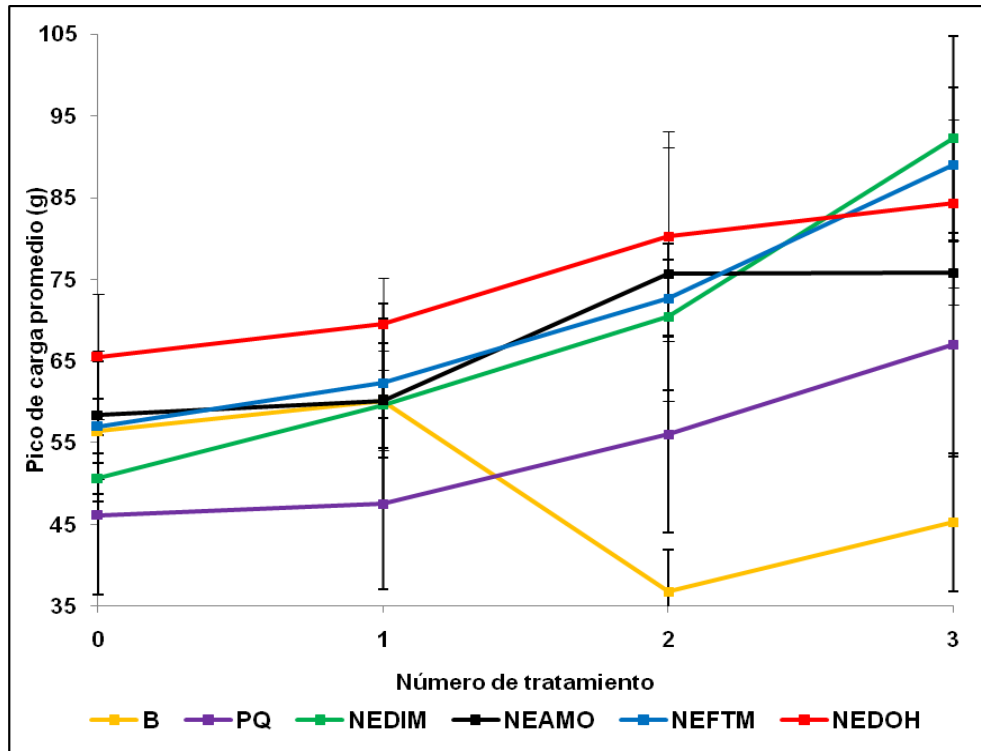


Figura 41. Comparación de resistencia a la ruptura de picos de carga promedio de nanoemulsión de dimeticona contra el resto de los tratamientos.

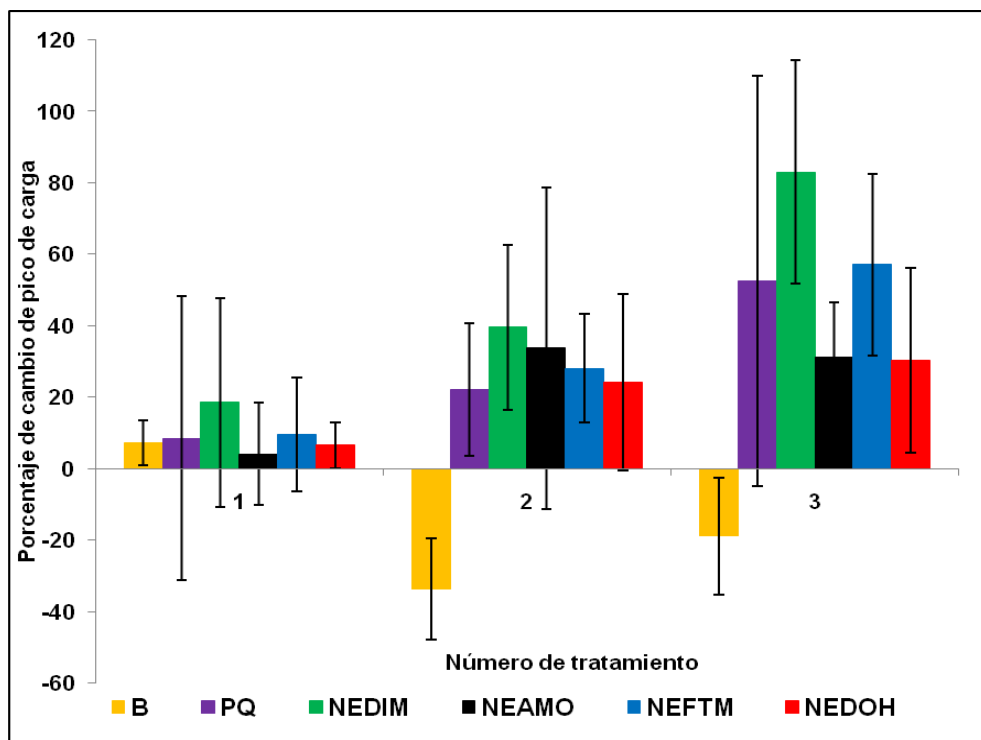


Figura 42. Porcentajes de cambio de pico carga de todos los tratamientos.

## 7.2.4. Brillo

La medición del brillo en el cabello se realiza mediante la determinación de la forma en que la luz se refleja fuera de la superficie de la fibra por una técnica conocida como goniofotometría [149,219]. Los efectos del brillo se basan en la interacción de la luz con las propiedades físicas de su superficie [188]. La cutícula es la principal responsable del brillo del cabello, sus escamas forman una superficie muy plana que es relativamente reflectiva [227]. La tabla 24 muestra los resultados experimentales de brillo.

**Tabla 24. Resultados de brillo**

Sistema	Numero de Tratamientos							
	0		1		2		3	
	Brillo (GU)	Brillo (GU)	% de Cambio	Brillo (GU)	% de Cambio	Brillo (GU)	% de Cambio	
BLANCO	0.20 ± 0.08	0.28 ± 0.05	62.5 ± 94.65	0.23 ± 0.05	25 ± 50	0.25 ± 0.06	37.5 ± 47.87	
PQ	0.15 ± 0.06	0.63 ± 0.1	387.5 ± 246.22	0.85 ± 0.17	562.5 ± 340.04	0.88 ± 0.21	562.5 ± 325	
EMDIM	0.20 ± 0.08	0.53 ± 0.1	200 ± 141.42	0.53 ± 0.05	200 ± 135.40	0.60 ± 0.08	250 ± 177.95	
NEDIM	0.15 ± 0.06	0.98 ± 0.17	650 ± 369.68	1.13 ± 0.28	762.5 ± 434.69	1.43 ± 0.28	962.5 ± 464.35	
NEAMO	0.23 ± 0.1	0.75 ± 0.13	287.5 ± 170.71	0.98 ± 0.1	412.5 ± 262.95	1.43 ± 0.41	729.16±664.21	
NEFTM	0.18 ± 0.1	0.70 ± 0.18	437.5 ± 363.72	0.93 ± 0.25	583.33±440.96	0.98 ± 0.17	595.83±390.25	
NEDOH	0.20 ± 0.08	0.50 ± 0.08	204.17±200.17	0.53 ± 0.1	187.5 ± 85.39	1 ± 0.24	445.83±181.24	

Notas: n = 4 mechones por sistema, se presenta la media ± desviación estándar

Los resultados de brillo promedio del lote blanco, emulsión y nanoemulsión de dimeticona se muestran en la Figura 43. El lote blanco no mostró diferencias significativas entre sus resultados (valores- $p > 0.05$ ), mientras que la emulsión y nanoemulsión de dimeticona si revelaron diferencias significativas entre sus resultados después de cada una de las 3 aplicaciones (valores- $p < 0.05$ ). En la Figura 44 se encuentra la comparación de los porcentajes de cambio de brillo de ambos tratamientos y el lote blanco, donde se observa que la nanoemulsión de dimeticona provoca un mayor cambio e incrementa el brillo 3 veces más que la emulsión, esto concuerda con lo reportado por Berthiaume y Jachowicz (1990), ya que el decremento del tamaño de gota de la nanoemulsión, permite un incremento en el tiempo de deposición de la silicona en el cabello, mejorando su efecto sobre él. El tipo de tratamiento influye significativamente en dichos cambios (valores- $p < 0.05$ ), mientras que el número de aplicación y la interacción entre ambos factores no influyen en el brillo producido por los tratamientos (valores- $p > 0.05$ ). Pruebas t de student ( $\alpha = 0.05$ ) comprueban que la nanoemulsión de dimeticona genera mayor brillo en el cabello que la emulsión [224].

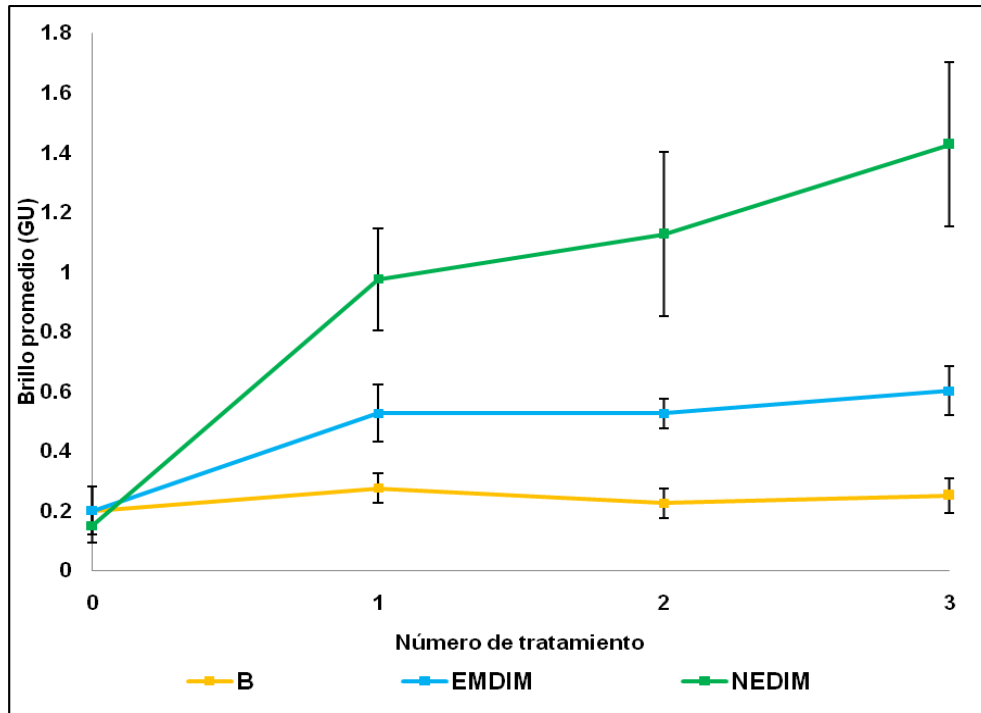


Figura 43. Comparación del brillo de nanoemulsión de dimeticona, emulsión de dimeticona y lote blanco

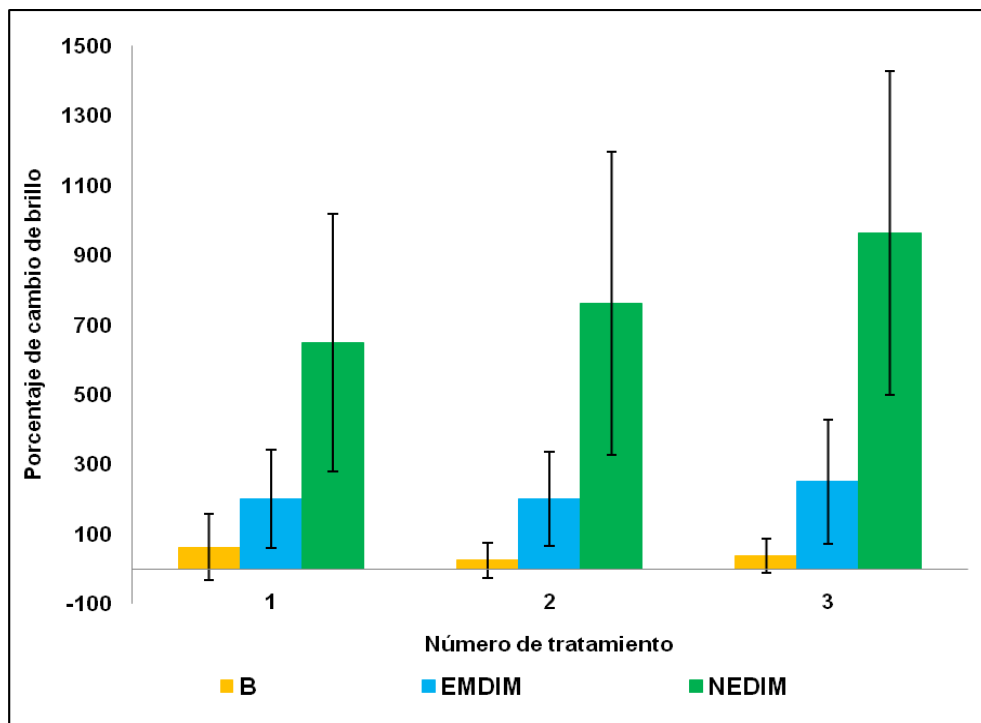
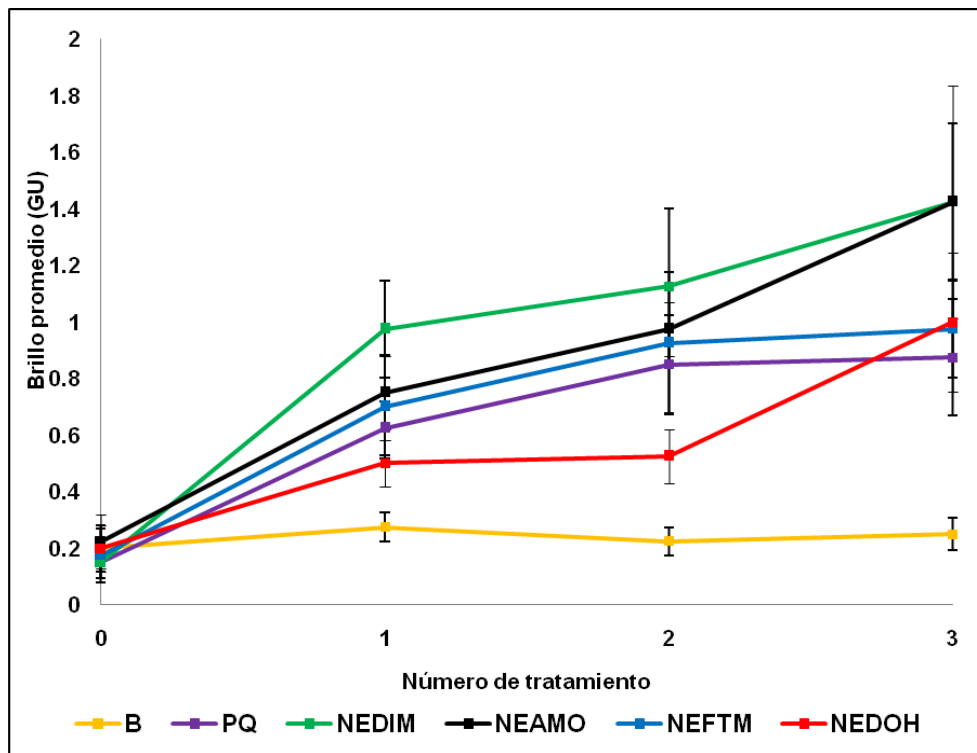


Figura 44. Comparación de porcentaje de cambio de brillo de nanoemulsión, emulsión de dimeticona y lote blanco.

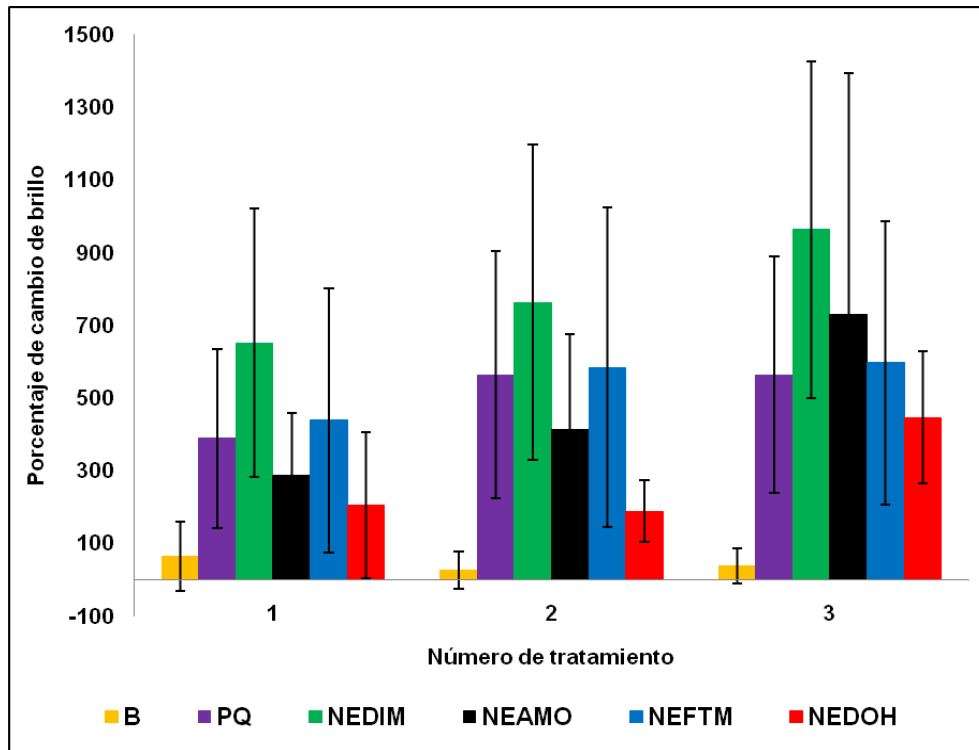
Los resultados después de cada aplicación de las nanoemulsiones y Polyquaternium-6 (Figura 45) indicaron que todos los tratamientos, excepto el lote blanco, presentaron diferencias significativas antes y después de sus 3 aplicaciones (valores  $p < 0.05$ ).



**Figura 45. Comparación de brillo de todos los tratamientos y lote blanco.**

Los porcentajes de cambio de brillo de todos los tratamientos se muestran en la Figura 46. El tipo de tratamiento influye significativamente en dichos porcentajes de cambio (valores  $p < 0.05$ ), sin embargo el número de aplicación y la interacción entre ambos factores no repercute en el cambio de brillo (valores  $p > 0.05$ ). Como se observa la dimeticona es la silicona que incrementa el brillo mayoritariamente. Yahagi (1992) reportó que la dimeticona es especialmente efectiva para incrementar la lubricidad o brillo, al formar una película delgada, cohesiva e hidrófoba en la superficie del cabello, y en ninguno de los casos el número de aplicación del tratamiento repercute en el brillo producido, ya que no hay cambios cuando la silicona se ha depositado lo suficiente para formar la película brillante en el cabello [54]. La feniltrimeticona y amodimeticona también generaron altos cambios de brillo, Mc Mullen y Jachowicz (2003) encontraron que ambas

siliconas incrementan el brillo del cabello como resultado de la diferencia entre la reflexión especular y difusa de la luz sobre su superficie y que entre más pigmentación tenga el cabello se mostrará más beneficiado [228].



**Figura 46. Porcentajes de cambio de brillo de todos los tratamientos.**

### 7.2.5. “Frizz”

La humedad tiene un gran impacto provocando la aparición de “frizz” en el cabello, ya que el vapor de agua presente en el ambiente puede transportarse hacia el interior de la corteza de las fibras cuando la capa de cutícula se encuentra dañada y sus escamas levantadas, provocando puntas abiertas. La humedad interrumpe la unión de los enlaces químicos y puentes de hidrógeno que presentan las proteínas, y alterando la naturaleza iónica de la superficie del cabello, volviéndola más aniónica. Otros factores que provocan el frizz del cabello son el daño producido por el cepillado sin el empleo de un buen agente de acondicionamiento y la resequedad que da lugar a la presencia de carga estática. [214]. En la Figura 47 se muestran los mechones de cabello después de las 3 aplicaciones de cada tratamiento, el lote blanco a diferencia de los demás manifiesta electricidad estática y resequedad, características propias de un cabello con “frizz”. Por otro lado, los mechones tratados con los sistemas emulsionados de silicona así como con

Polyquaternium-6, muestran una reducción en el “frizz”, ya que estos tratamientos forman una barrera protectora entre las fibras del cabello y la humedad exterior mejorando su apariencia y evitando el vuelo estático (manteniéndolo en su lugar). Cabe mencionar que la amodimeticona al ser catiónica, reduce la carga aniónica del cabello reduciendo aún más el frizz [225, 228- 230].



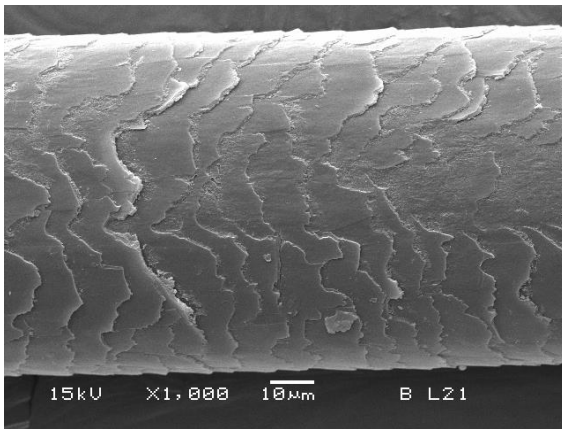
**B**      **PQ**      **EMDIM**      **NEDIM**      **NEAMO**      **NEFTM**      **NEDOH**

**Figura 47. Comparación de “frizz” de todos los tratamientos contra el lote blanco**

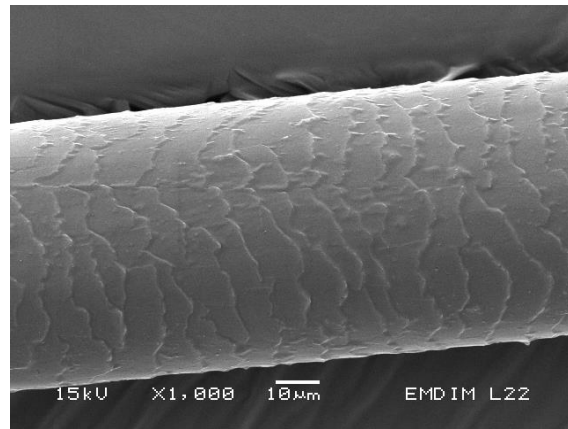
### **7.2.6. Microscopía electrónica de barrido**

La uniformidad o la distribución de una capa de acondicionador sobre la superficie del cabello es una característica importante a estudiar, con la finalidad de conocer cómo y donde se localiza. En la industria es todo un desafío lograrlo, con frecuencia se emplean técnicas como la microscopía electrónica de barrido (MEB) [13]. Las micrografías electrónicas de barrido de los mechones de cabello tratados con los sistemas emulsionados de silicona y blanco (Figura 48), demuestran las diferencias en apariencia de la superficie de las fibras, donde se observa que las tratadas presentan menores indicaciones de daño en la cutícula, es decir una superficie más uniforme. Se apreció una mejor apariencia con la nanoemulsión de dimeticona en comparación con su respectiva emulsión. Por otro lado, la feniltrimeticona resultó ser la silicona que produce menor uniformidad cuticular. Latorre, et.al (2006) y Nazir, et. al. (2012) reportaron que la carga de superficie de los polímeros repercute en el mejoramiento de su deposición en la superficie del cabello, donde encontraron que las siliconas aminomodificadas logran una mejor deposición debido a la interacción electrostática entre su superficie cargada positivamente y la superficie cargada negativamente del cabello. Lo anterior explica

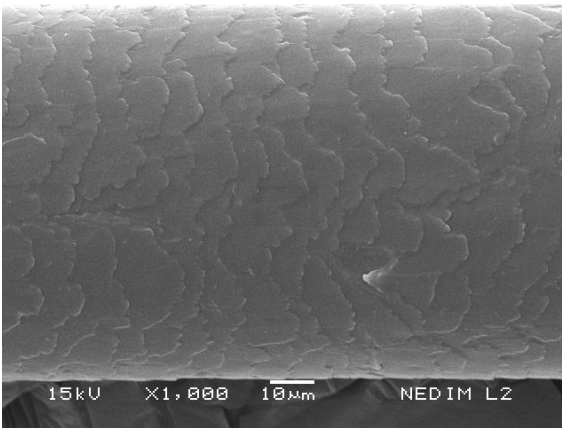
porque se observa que la amodimeticona recubre completamente el cabello. Además esta silicona se adsorbe selectivamente en los sitios de daño del cabello [55, 231].



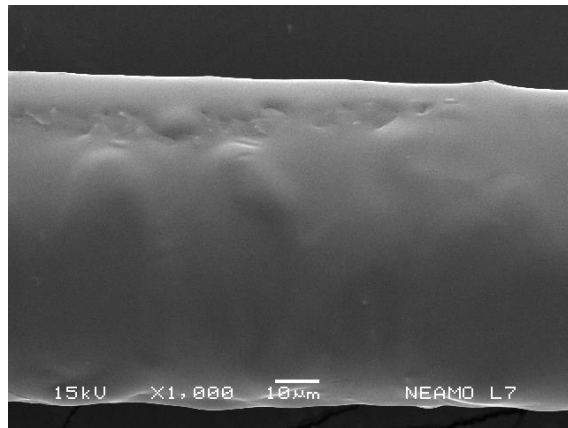
**a) Blanco (no tratado)**



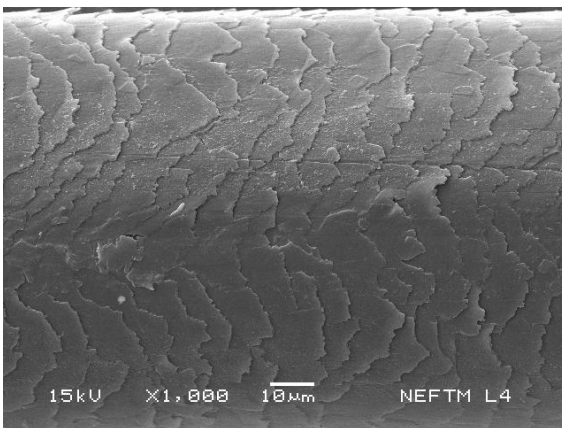
**b) Emulsión de dimeticona**



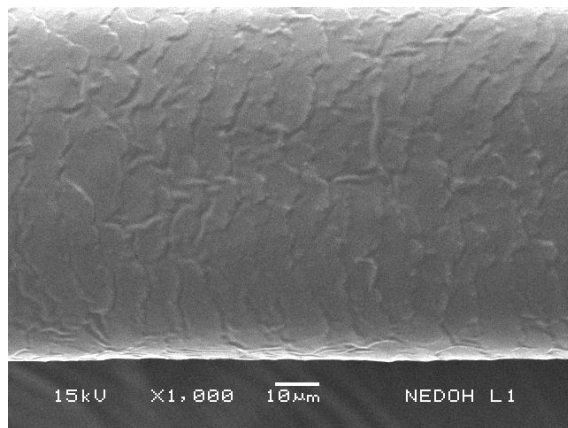
**c) Nanoemulsión dimeticona**



**d) Nanoemulsión de Amodimeticona**



**e) Nanoemulsión de Feniltrimeticona**



**f) Nanoemulsión de Dimeticonol**

**Figura 48. Micrografías del cabello tratado.**

## VIII. CONCLUSIONES

Este trabajo permitió concluir que el método de emulsificación-difusión es un excelente método para obtener sistemas emulsionados submicrónicos de 4 tipos de aceites de silicona seleccionados (dimeticona, amodimeticona, feniltrimeticona y dimeticonol), y se definieron las siguientes condiciones óptimas de preparación mediante un diseño experimental factorial multinivel 3<sup>2</sup>: velocidad de agitación (15,500 rpm), tiempo de agitación (10 minutos) y porcentaje de tensioactivo (Poloxámero 188: 3%).

Los sistemas emulsionados de silicona preparados presentaron tamaños de gota de entre 200-300 nm y poblaciones unimodales monodispersas, fueron estables por un periodo de 3 meses sujetos a almacenamiento a 40 °C, y presentaron un potencial Zeta > |20|, así como un pH de 5-6, que les permite ser empleados adecuadamente como tratamientos con aplicación para el cuidado del cabello.

La aplicación de los sistemas emulsionados de silicona a mechones de cabello estándar logró mejorías y diferencias estadísticamente significativas en las propiedades de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo, y “frizz”, así como en las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), con lo cual se comprobó con estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) que el tamaño submicrónico de la fase dispersa de sistemas emulsionados mejora el efecto de los tratamientos de silicona y conduce a un incremento en su deposición.



## IX. PERSPECTIVAS

- 1) Incluir los sistemas emulsionados submicrónicos de silicona obtenidos en una forma cosmética ya sea champú, acondicionador, crema para peinado, ampollitas, y tintes, para mejorar las propiedades de peinabilidad, resistencia a la ruptura, brillo y “frizz” del cabello.
- 2) Adicionar proteína a las nanoemulsiones de silicona, ya que se ha reportado que incrementan la deposición en el cabello por medio de una competencia de la silicona y la proteína en el sustrato.
- 3) Realizar otras pruebas de funcionalidad a los sistemas preparados, como protección de la pérdida de agua por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico, además de estudiar mediante colorimetría el efecto que tienen las siliconas en la protección del cabello ante el estrés oxidativo que sufre cuando se tiñe.
- 4) Validar la metodología propuesta para la evaluación de la funcionalidad de los productos cosméticos en el cabello con el fin de establecer un protocolo para demostrar la funcionalidad de los productos que se venden, ya que en México muy pocos laboratorios se aventuran en la realización de estas pruebas.

## X. REFERENCIAS

1. Bolduc C, Shapiro J. Hair Care Products: Waving, Straightening, Conditioning, and Coloring. Clin Dermatol. 2001;19(4):431-436.
2. Benzarti M, Tkaya MB, Mattei CP, Zahouani H. Hair mechanical properties depending on age and origin. World Acad Sci Eng Technol. 2011;74:471-477.
3. La Torre C, Bhushan B. Nanotribological characterization of human hair and skin using atomic force microscopy. Ultramicroscopy. 2005;105:155–175.
4. Herrwerth S, Ulrich-Brehm I, Kortemeier U, Winter P, Ferez M, Grüning B. Silicone Quaternium-22: New Silicone Technology for Premium Hair Conditioning with Additional Benefits. SOWF J. 2009;6(135):1-7.
5. Restrepo R. Anatomía microscópica del folículo piloso. Rev Asoc Dermatol. 2010;(18):123-138.
6. Chen N, Bhushan B. Morphological, nanomechanical and cellular structural characterization of human hair and conditioner distribution using torsional resonance mode with an atomic force microscope. J Microsc. 2005;220:96-112.
7. Nazir H, Zhang W, Liu X, Wang L, Naseer MM, Ma G. Silicone oil emulsions: strategies to improve their stability and applications in hair care products. Int J Cosmet Sci. 2013;1-10.
8. Dong J. Solubilisation and emulsification of silicone oils in aqueous surfactant systems. UK. University of Hull. 1999:2-6.
- 9 Somasundaran P, Mehta SC, Purohit P. Silicone emulsions. Adv Coll Interface Sci. 2006;(128-130);103-109.
10. Helen M, Chandra K. Use of Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance for *in vivo* quantitation of polydimethylsiloxanes on human skin. J Soc Cosmet Chem. 1986;(37):73-87.
11. Eccleston G. Emulsions and creams In: Aulton's Pharmaceutics: The design and manufacture of Medicines. 4<sup>a</sup>Ed. Aulton M, Taylor K. Editors. China. Elsevier Health Sciences.2013:435-464.
12. Sharma S, Sarangdevot K. Nanoemulsions for Cosmetics. Int J Adv Res Pharm Bio Sci. 2012;1(3):408-415.
13. Wei G, Bhushan B, Torgerson PM. Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM. Ultramicrosc. 2005; 105: 248-266

14. Bhushan B. Nanoscale characterization of human hair and hair conditioners. *Prog. Mater. Sci.* 2008; 53: 585-710.
15. Wei G, Bhushan B. Nanotribological and nanomechanical characterization of human hair using a nanoscratch technique. *Ultramicrosc.* 2006; 106: 742-754
16. Xueqing X, Rong D, Yufeng L, Bai L, Quan C, Guang M, Yu G, Zhongjun C, and Zhonghua W. Structural Change of Human Hair Induced by Mercury Exposure. *Environ. Sci. & Technol.* 2013; 47: 11214-11220
17. Dutta A and Sarkar A. Structural distinction between black and grey human hair: A FTIR investigation. *Proc. Int. Conference Recent Trends Appl. Phys. Mater. Sci. AIP Conf. Proc.* 2013; 1536: 1250-1251.
18. Rathman-Josserand M, et al. Human Hair Follicle Stem/Progenitor Cells Express Hypoxia Markers. *J. Invest. Dermatol.* 2013; 133: 2094-2097
19. Lee J, Kwon HJ. Measurement of stress–strain behaviour of human hair fibres using optical techniques. *Int. J. Cosmetic Sci.* 2012; 35: 238-243
20. Buffoli B, Rinaldi F, Labanca M, Sorbellini E, Trink A, Guanziroli E, Rezzani R, Rodella LF. The human hair: from anatomy to physiology. *Int. J. Dermatol.* 2014; 53: 331-341
21. Egawa M, Hagihara M, Yanai M. Near-infrared imaging of water in human hair. *Skin Res. Technol.* 2013; 19: 35-41
22. Fujii T, Nakai K, Kikuta H, Kobayashi S, Hirai T. Preparation and properties of protein particles from human hair. *J. Biol. Macromol.* 2006; 6 (2):30-35
23. Al-Nuaimi. (2011). A systems biology approach to the human hair cycle. (Tesis doctoral). Facultad de Ingeniería y Ciencias Físicas. Universidad de Manchester.
24. Kyung K, Hun-Kuk P. Analysis of aging effects on chemical property of human hair by Fourier transform infrared spectroscopy. *Skin Res. Technol.* 2013; 19: 325-331.
25. Dawber R. Hair: Its Structure and Response to Cosmetic Preparations. *Clin. Dermatol.* 1996; 14: 105-112.
26. Araújo R, Fernández M, Cavaco-Paulo A, Gómez A. Biology of Human Hair: Know Your Hair to Control It. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2011; 125: 121-143.
27. Randall VA, Botchkareva N. The Biology of Hair Growth. *Cosmetic Appl. Laser Light-Based Syst. UK.* 2009. P.1-35.
28. Robbins C. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair.* 5th Ed. USA. Springer. 2012.
29. Reithmayer K. (2008). Studies on the antimicrobial defence of human hair follicle epithelium. (Tesis doctoral). Freien Universität Berlin.

30. Bhogal R. K., Mouser P. E. , Higgins C. A. , Turner G. A.. Protease activity, localization and inhibition in the human hair Follicle. *Int. J. Cosmetic Sci.* 2014; 36: 46-53.
31. Blume-Peytavi U, Vogt A. Human hair follicle: reservoir function and selective Targeting. *Br. J. Dermatol.* 2011; 165: 13-17.
32. Schembri K, Scerri C, Ayers D. Plucked Human Hair Shafts and Biomolecular Medical Research. *Sci. World J.* 2013: 1-7.
33. Fujikawa H, Fujimoto A, Farooq M, Ito M, Shimomura Y. Characterization of the Human Hair Keratin–Associated Protein 2 (KRTAP2) Gene Family. *J. Invest. Dermatol.* 2012; 132: 1806-1813.
34. Bhushan B, Chen N. AFM studies of environmental effects on nanomechanical properties and cellular structure of human hair. *Ultramicrosc.* 2006; 106: 755-764.
35. Blume-Peytavi U, Tosti A, Whiting D, Trüeb R. *Hair Growth and Disorders.* Alemania. Springer. 2008.
36. Fujikawa H et al. Characterization of the Human Hair Shaft Cuticle–Specific Keratin-Associated Protein 10 Family. *J. Invest. Dermatol.* 2013; 133: 2780-2782.
37. Harland DP, Vernon JA, Walls RJ, Woods JL. Transmission electron microscopy staining methods for the cortex of human hair: a modified osmium method and comparison with other stains. *J. Microsc.* 2011; 243 (2): 184-196.
38. Ogle R, Fox M. *Atlas of Human Hair Microscopic Characteristics.* CRC Press. 1999.
39. Rouse J, Van Dyke M. A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications. *Mater.* 2010; 3: 999-1014.
40. Dankers LM. (2007). Physical analysis of human hair. (Tesis de maestría). Universidad de Missouri- Rolla.
41. Mansilla J, Bosch P, Menéndez MT, Pijoan C, Flores C, López M, Lima E, Leboreiro I. Archaeological and contemporary human hair composition and morphology. *Rev. Antropología Chil.* 2011; 43: 293-302.
42. Berivan E, Hasan H, Sebnem A, Nuriye K. Biomechanical properties of human hair with different parameters. *Skin Res. Technol.* 2008; 14: 147-151.
43. Seshadri I. (2008). In-situ tensile deformation and surface charging characterization of human hair with atomic force microscopy. (Tesis de maestría). Universidad del Estado de Ohio.
44. Sen J. Human Hair in Personal Identification and Documenting Drug and Substance Abuse. *Anthropologist.* 2010; 12 (1): 47-58

45. Wolfram LJ. Human hair: A unique physicochemical composite. *J. Am. Acad. Dermatol.* 2003; 48: 106-114
46. Robbins C. The cell membrane complex: Three related but different cellular cohesion components of mammalian hair fibers. *J. Cosmetic Sci.* 2009; 60: 437-465
47. Smith JR, Swift JA. Lamellar subcomponents of the cuticular cell membrane complex of mammalian keratin fibres show friction and hardness contrast by AFM. *J. Microsc.* 2002; 206: 182-193
48. LaTorre C, Bhushan B. Investigation of scale effects and directionality dependence on friction and adhesion of human hair using AFM and macroscale friction test apparatus. *Ultramicrosc.* 2006; 106: 720-734.
49. Barton P. (2011) A forensic investigation of single human hair fibres using FTIR-ATR Spectroscopy and Chemometrics. (Tesis doctoral). Queensland University of Technology.
50. Velasco MVR, Dias TCS, Freitas AZ, Vieira ND, Pinto CA, Kaneko TM, Baby AR. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. *Brazilian J. Pharm. Sci.* 2009; 45: 153-162.
51. Rennie J. H. S., Bedford S. E, Hague J. D. A model for the shine of hair arrays. *Int. J. Cosmetic Sci.* 1997; 19: 131-140.
52. Gray J. Hair Care and Hair Care Products. *Clin. Dermatol.* 2001;19: 227-236.
53. Lorenz G, Kandelbauer A. Silicones. *Handbook of Thermoset Plastics.* Alemania. Elsevier. 2014. p. 555-575.
54. Yahagi K. Silicones as conditioning agents in shampoos. *J. Soc. Cosmetic Chem.* 1992; 43: 275-284
55. Nazir H, Wang L, Lian G, Zhu S, Zhang Y, Liu Y, Ma G. Multilayered silicone oil droplets of narrow size distribution: Preparation and improved deposition on hair. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2012; 100: 42-49
56. Wang Q, Yang Z. Quantification of Si in Silicone Oils by ICP-OES. *Springer Science Business Media Dordrecht.* 2014: 1-10
57. Somasundaran P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* 2nd Edition. USA: CRC Press; 2006.
58. LaFlesh T. *Curly Like Me: How to Grow Your Hair Healthy, Long, and Strong.* New Jersey: John Wiley & Sons Inc; 2010.
59. Scuell R, Romanowski P. *Multifunctional Cosmetics.* New York: Marcel Dekker Inc; 2001.

60. Craig S. The Hair Bible: The Ultimate Guide to Healthy, Beautiful Hair Forever. NY: Atria Books; 2003.
61. Jousseaume A, Gardner T, Kirchhof B, Ryan S. Retinal vascular disease. NY: Springer; 2007
62. André O. Barel. Marc Paye. Howard I. Maibach. Handbook of cosmetic science and technology. 3<sup>o</sup> Ed. New York. Informa Healthcare. 2009.
63. Starch M, Silicones' Benefits in Antiaging Skin Care. Cosmetics & Toiletries. 2008
64. Wicks Z, Jones F. Pappas P, Wicks D. Organic Coatings: Science and Technology. Third Ed. USA: John Wiley & Sons; 2007.
65. Skakic D. (2012). Synthesis and characterization of hydrophilic silicone copolymers. (Tesis de maestría). Chalmers University of Technology.
66. Schatz MF, Howder K. Purification of silicone oils for fluid experiments. Exp. Fluids. 1995; 19: 359-361
67. Paul E, Atiemo-Obeng V, Kresta S. Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice. New Jersey: John Wiley & Sons Inc; 2004
68. Braun D, Rosen M. Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application. USA: William Andrew Publishing; 2000
69. Rudnick L. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology. Second Ed. US: CRC Press; 2013.
70. Ramírez I. (2009). A study of nanofilled silicone dielectrics for outdoor insulation. (Tesis doctoral). University of Waterloo
71. Nendza, M. Hazard assessment of silicone oils (polydimethylsiloxanes, PDMS) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 2007; 54: 1190-1196
72. Mang T, Bobzin K, Bartels T. Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication. Germany: Wiley Vch; 2011.
73. Sovar R. (2004). Novel analytical Techniques for the assessment of degradation of silicone elastomers in high voltage applications. (Tesis de maestría). Queensland University of Technology.
74. Holmberg K. Novel Surfactants: Preparation Applications and Biodegradability. 2nd Ed. NY: Marcel Dekker Inc; 2003
75. F Müller and S Silber. Polysiloxanes. Polym. Sci. Compr. Ref. 2012; 10.

76. Goddard ED, Gruber J. Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care. NY: Marcel Dekker Inc; 1999.
77. Clarson, S. Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials. JACS. 2003
78. Anthony J. O'Lenick, Jr. Basic Silicone Chemistry – Rev. Dacula, Ga. 1999.
79. Feldman D. Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. UK: Chapman & Hall; 1996.
80. Salamone J. Concise Polymeric Materials Encyclopedia. Florida: CRC Press; 1999
81. Yilg'or E, Yilg'or I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. Prog. Polym. Sci. 2013: 1-31
82. Narisawa M. Silicone resin applications for ceramic precursors. Mater. 2010; 3: 3518-3536.
83. Rosen M. Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products: Technology. USA: William Andrew Inc; 2005.
84. Michalun M, Dinardo J. Skin Care and Cosmetic Ingredients Dictionary. 4th Ed. USA: Milady; 2014.
85. O'Lenick A. Comparatively Speaking: Dimethicone vs. Simethicone. Cosmetics & Toiletries. 2010.
86. Schueller R, Romanowski P. Conditioning Agents for Hair and Skin. Volumen 21. New York. Basel; 1999.
87. Winter R. A Consumer's Dictionary of Cosmetic Ingredients: Complete Information About. 6th Ed. USA; 2010.
88. International Conference Centre Birmingham. Polymers: An emerging Force in Mass Transit. Birmingham; 1993.
89. Zoller U. Handbook of Detergents, Part F: Production. USA: CRC Press; 2009.
90. Preedy V. Handbook of Hair in Health and Disease. USA: Wageningen Academic Publishers; 2012.
91. Holleman W. Inorganic Chemistry. USA Acad. Press. 2001.
92. Schubert U, Hüsing N. Synthesis of Inorganic Materials. 3rd Ed. Germany: Wiley Vch; 2012.
93. Iwata H, Shimada K. Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics: Technology of Skin and Hair Care Products in Japan. Japan: Springer; 2013.

94. Chun Ho K, Choun-Ki J, Heung Jae C, Bok Ryul Y, Dong Il N, Young Bock S. Instrumental studies on silicone oil adsorption to the surface of intraocular lenses. *Appl. Surf. Sci.* 2012; 262: 146-152.
95. Cornelis R. *Handbook of Elemental Speciation II*. USA: Wiley; 2005.
96. Mathur A, Scranton A. Characterization of hydrogels using nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Biomater.* 1996;17(6): 547-557
97. F. Malz, H. Jancke. Validation of quantitative NMR. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005; 38: 813-823.
98. Helling, Ruediger. Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using <sup>1</sup>H-NMR techniques. *Food Addit. Contam. J.* 2009; 26: 1-38.
99. Rodríguez R, de las Heras Alarcón C, Ekanayake P, McDonald PJ, Keddie JL, Barandiaran MJ, Asua JM. The Correlation of Silicone Incorporation into Hybrid Acrylic Coatings with the Resulting Hydrophobic and Thermal Properties. *Macromol.* 2008; 17: 1-45.
100. Weiner N. Introduction. In: *Pharmaceutical Dosage Forms, Disperse Systems*. Lieberman HA, Rieger MM, Banker GS, Editores. California: Marcel Dekker; 1996.1-15.
101. Schramm LL. *Emulsions, Foams, and Suspensions Fundamental Applications*. 1a Ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2005, 1-11.
102. Attwood D. *Disperse Systems In: Aulton's Pharmaceutics. The Design and Manufacture of Medicines*. Aulton ME, Taylor KMG, editors. Churchill Livingstone: Elsevier; 2013. 62-93.
103. Hunter RJ. *Introduction to Modern Colloid Science*. 2a Ed. New York: Oxford University Press; 2001.
104. Hiemenz PC, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surfaces Chemistry*. 3a Ed. New York: Marcel Dekker; 1997.
105. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. 1: Fundamentals*. New York: Academic Press; 1991.
106. Hunter RJ. *Foundations of Colloid Science*. 2a Ed. New York: Oxford University Press; 2001.
107. Ross S, Morrison ID. *Colloidal Systems and Interfaces*. 1<sup>a</sup> Ed. New York: John Wiley & Son; 1988.
108. Florence AT, Attwood D. *Physicochemical Principles of Pharmacy*. 5a Ed. London: Pharmaceutical Press; 2011.



109. Troy DB. Remington. The Science and Practice of Pharmacy. 21a Ed. Philadelphia: Lippincott Williams and Wilkins; 2006.
110. Nielloud F, Marti-Mestres G. Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Vol 105, Drugs and the Pharmaceutical Sciences. New York: Marcel Dekker; 2000.
111. Trados T. Emulsion Formation and Stability. 1a Ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2013.
112. Nagarajan R. One Hundred Years of Micelles Evolution of the Theory of Micellization. In: Surfactant Science and Technology, Romsted LS, editor. Boca Raton: CRC Press, 2014. 3-52.
113. Nagarajan R. Self-Assembly of Bola Amphiphiles. Chem Eng Comm. 1987;(55):251-273.
114. Camesano TA, Nagarajan R. Micelle Formation and CMC of Gemini Surfactants: a Thermodynamic Model. Coll and Surf A: Physicochemical and Eng Aspects. 2000;167(1-2):165-177.
115. Rosen MJ, Kunjappu JT. Surfactants and Interfacial Phenomena. 5a Ed. New Jersey: Wiley; 2012.
116. Tehrani-Bagha AR, Holmberg K. Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions. Materials. 2013;(6):580-608.
117. Mishra M, Muthuprasanna P, Surya K, Sobhita P, Shalini S. Basics and Potential Applications of Surfactants – A Review. Int J PharmTech Research. 2009;1(4):1354-1365.
118. Myes D. Surfactant Science and Technology. 3a Ed. New Jersey: John Iley and Sons Inc: 2006.
119. Schramm LL, Stasiuk EN, Marangoni DG. Surfactants and their Application. Annu Rep Prog Chem, Sect C. 2003;(99):3-48.
120. Olkowska E, Ruman M, Polkowska Z. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. J Analytical Methods in Chem. 2014. doi:10.1155/2014/769708.
121. Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2a Ed. England: John Wiley and Sons;2003.
122. Eastoe J, Tabor RF. Surfactants and Nanoscience. Colloidal Foundation of Nanoscience. 2014;(6):135-157.
123. Barnes GT, Gentle LR. Interfacial Science: An Introduction. 2<sup>a</sup> Ed. New York: Oxford University Press; 2011.
124. Walstra, P., Principles of Emulsion Formation. Chemical Engineering Science, 1993; 48(2):333-349.

125. Phase Inversion Temperature Emulsification: From Batch to Continuous Process
126. Marino H. Phase Inversion Temperature Emulsification: From Batch to Continuous Process. (Tesis Doctoral, Universidad de Bath). 2010. Recuperado de [http://opus.bath.ac.uk/23883/1/UnivBath\\_PhD\\_2010\\_H\\_Marino.pdf](http://opus.bath.ac.uk/23883/1/UnivBath_PhD_2010_H_Marino.pdf).
127. Bancroft W.D. The Theory of Emulsification. J Phys Chem. 1913;(17):501-520.
128. Griffin WC. Classification of Surface Active Agents by HLB. J Soc Cosmet Chem. 1949;(1):311-326.
129. Griffin WC. Calculation of HLB Values of Non-ionic Surfactants. J Soc Cosmet Chem. 1954;(5):249-256.
130. Kabalnov AS. Chapter 7: Coalescence in Emulsions, in Modern Aspects of Emulsion Science. Binks BP, Editor. 1998;The Royal Society of Chemistry: Cambridge.
131. Hamley IW. Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd;2000.
132. ICI Americas Inc. The hlb system a time-saving guide to emulsifier selection. Wilmington;1980.
133. Eccleston GM. Chapter 108: Emulsions and Microemulsions, In Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. 3<sup>a</sup> Ed. 2006; Marcel Dekker Inc:1066-1085.
134. Das KP, Kinsella JE. Stability of Food Emulsions: Physicochemical Role of Protein and Nonprotein Emulsifiers, In: Advances in Food and Nutrition Research Vol 34. Kinsella JE, Editor. San Diego: 1990;82-182.
135. Monoharan C, Basarkar A, Singh J. Various Pharmaceutical Disperse Systems, In: Pharmaceutical Suspensions: From Formulation Development to Manufacturing. Kulshreshtha AK, Singh ON, Wall GM. Editors. New York: Springer; 2010. 1-38.
136. Jurado E, Bravo V, Camacho F, Vicaria JM, Fernández-Arteaga A. Estimation of the Distribution of Droplet Size, Interfacial Area and Volume in Emulsions. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects. 2007;(295):91-98.
137. Valgleish DG. Chapter 9: Food Emulsions. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Sjöblom J, Editor. New York: Marcel Dekker Inc; 2001. 207-232.
138. Sheng JJ. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Oxford: Elsevier;2011.
139. Hernández C. Formación de Nanoemulsiones O/W mediante el cambio en la Composición-Formulación por Dilución con Agua de Sistemas próximos a la Formulación Óptima. (Tesis de Licenciatura, Universidad de Los Andes). Recuperado de [http://www.firp.ula.ve/archivos/tesis/04\\_PG\\_Hernandez\\_C.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/tesis/04_PG_Hernandez_C.pdf).

140. Hunter RJ. Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications. New York: Academic Press; 1981.
141. Cambiella A. Formulación de Emulsiones Aceite/Agua en Función de sus Propiedades Fisicoquímicas y Tribológicas para su Aplicación en la Industria Metalúrgica. (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo. España. 2007.
142. Brummer R. Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions. Berlin: Springer; 2006.
143. Trados TF. Rheology of Dispersions. Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2013.
144. Gupta RK. Polymer and Composite Rheology. 2a Ed. New York: Marcel Dekker Inc; 2000.
145. Pal R. Rheology of Particulate Dispersions and Composites. Surfactant Science Series Vol 136. Boca Raton: CRC Press; 2007.
146. Kasapis S, Norton IT, Ubbink JB. Modern Biopolymer Science: Bridging the Divide between Fundamental Treatise and Industrial Application. 1a Ed. London: Elsevier; 2009.
147. Ganta S, Talekar M, Singh A, Coleman TP, Amiji MM. Nanoemulsions in Translational Research – Opportunities and Challenges in Targeted Cancer Therapy. AAPS Pharma Sci Tech. 2014. Doi. 10.1208/s12249-014-0088-9.
148. Kosegarten-Conde CE, Jiménez-Munguía MT. Factores Principales que Intervienen en la Estabilidad de una Emulsión Doble. Temas Selectos Ing Alimentos;6(2):1-18.
149. Wilkinson JB, Moore RJ. Cosmetología de Harry. 1ª Ed. Madrid; Diaz Santos S.A.: 1990.
150. Sjöblom J. Emulsions and Emulsion Stability. 2a Ed. Boca Raton; CRC Press: 2006.
151. Mileva E, Radoev B. Chapter 6: Hydrodynamic Interactions and Stability of Emulsion Films. In Emulsions: Structure Stability and Interactions, Petsev DN, Editor. London; Elsevier: 2004.
152. Al-Bawab A, Bozeya A, Hasinovic H, Friberg SE. Three-Phase Surfactant-less Emulsions. Arabian J Chem. 2011. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.10.005
153. Everett DH, Sankey OF. Basic Principles of Colloid Science (RSC PAPERBACKS), Royal Society of Chem. 1988. ISBN-10: 0851864430
154. Urbina-Villalba G, Forgiarini A, Rahn K, Lozsán A. Influence of Flocculation and Coalescence on the Evolution of the Average Radius of an OW Emulsion. Is a Linear Slope of  $\bar{R}^3$  vs.  $t$  an Unmistakable Signature of Ostwald Ripening?. Phys Chem Chem Phys. 2009;(11):11184-11195.

155. Urbina-Villalba G. An Algorithm for Emulsion Stability Simulations: Account of Flocculation, Coalescence, Surfactant Adsorption and the Process of Ostwald Ripening Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence. *Int J Mol Sci.* 2009;(10):761-804.
156. McClements DJ, Rao J. Food-Grade Nanoemulsions: Formulation, Fabrication, Properties, Performance, Biological Fate, and Potential Toxicity. *Critical Rev Food Sci Nutrition.* 2011;(51):285-330.
157. Solans C, Izquierdo P, Nolla J, Azemar N, Garcia-Celma MJ. Nano-emulsions. *Current Opinion In Colloid and Interface Sci.* 2005;(10):102-110.
158. Graves S, Meleson K, Wilking J, Lin MY, Mason TG. Structure of Concentrated Nanoemulsions. *J Chem Phys.* 2005;(122):134703.
159. Silva HD, Cerqueira MA, Vicente AA. Nanoemulsions for Food Applications: Development and Characterization. *Food Bioprocess Technol.* 2012;(5):854-867.
160. Bhatt P, Madhav S. A detailed Review on Nanoemulsion Drug Delivery System. *Int J Pharm Sci Research.* 2011;2(10):2482-2489.
161. Mason TG, Wilking JN, Meleson K, Chang CB, Graves SM. Nanoemulsions: Formation, Structure, And Physical Properties. *J Phys Condens Matter.* 2006;(18):635-666.
162. Ganta S, Talekar M, Singh A, Coleman TP, Amiji MM. Nanoemulsions in Translational Research – Opportunities and Challenges in Targeted Cancer Therapy. *AAPS Pharma Sci Tech.* 2014. Doi. 10.1208/s12249-014-0088-9.
163. Sangwan Y, Hooda T, Kumar H. Nanoemulsion: A Pharmaceutical Review. *Int J Pharm Professional Research.* 2013;4(2):928-935.
164. Haritha, Basha SP, Rao K, Vedantham C. A Brief Introduction to Methods of Preparation, Applications and Characterization of Nanoemulsion Drug Delivery Systems. *Ind J Research Pharm Biotech.* 1(1):25-28.
165. McClements DJ. Edible Nanoemulsions: Fabrication, Properties, and Functional Performance. *Soft Matter.* 2011;(7):2297-2316.
166. Sutradhar KB, Amin ML. Nanoemulsions: Increasing possibilities in Drug Delivery. *Eur J Nanomed.* 2013;5(2):97-110.
167. Quintanar-Guerrero D, Allémann E, Fessi H, Doelker E. Pseudolatex Preparation using a Novel Emulsion–Diffusion Process Involving Direct Displacement of Partially Water-Miscible Solvents by Distillation. *Int J Pharm.* 1999;(188):155-164.
168. Alvarez NJ, Lee W, Walker LM, Anna SL. The effect of alkane tail length of CiE8 surfactants on transport to the silicone oil–water interface. *J Coll Interface Sci.* 2011;(355):231-236.

169. Saninath K, Ghosh P. Stabilization of Silicone Oil-in-Water Emulsions by Ionic Surfactant and Electrolytes: The Role of Adsorption and Electric Charge at the Interface. *Ind Eng Res.* 2013;1-41.
170. Anthony J, O'Lenick J. Silicone emulsions and surfactants. *J Surf and Det.* 2000;3(3):387-393.
171. Ozawa K, Nomura S, Kawaguchi M. Rheological properties of silicone oil emulsions stabilized by poly(N-isopropyl acryl amide)s. *Coll Suf A. Physicochem Eng Asp.* 2007;(311):154-160.
172. Liu M, Ragheb A, Zelisko P, Brook MA. Preparation and applications of Silicone Emulsions using Biopolymers. *Elaissari.* 2003;26(1):747-765.
173. Hayakawa K, Kawaguchi M, Kato T. Protective colloidal effects of hydroxypropyl methyl cellulose on the stability of silicone oil emulsions. *Langmuir.* 1997;(13):6069-6073.
174. Horozov TS, Binks BP, Gottschalk-Gaudig T. Effect of electrolyte in silicone oil in water emulsions stabilized by fumed silica particles. *Phys Chem.* 2007;9(8):6398-6404.
175. Hu Z, Liao M, Chen Y, Cai Y, Meng L, Liu Y, Ly N, Liu Z, Yuan W. A novel preparation method for silicone oil nanoemulsions and its application for coating hair with silicone *Int J Nanomed.* 2012;(7):5719-5724.
176. Fengyan L, Wenli Z, Tianbo Z, Danghui D, Fang Y. Factors influencing droplets size of silicone oil emulsion with high solid content. *China Petro Process Petrochem Tech.* 2011;(13):21-26.
177. Hall-Manning TJ, Holland GH, Rennie G, Revell P, Hines J, Barratt MD, Basketter DA. Skin irritation potential of mixed surfactant systems. *Food Chem Toxicol.* 1998;36(3):233-238.
178. European Commission. European Union: directive on cement, nonylphenol ethoxylate and nonylphenol. *Focus on Surf.* 2003;(1):2.
179. Nazir H, Lv P, Wang L, Lian G, Zhu S, Ma G. Uniform-sized silicone oil microemulsions: Preparation, investigation of stability and deposition on hair surface. *J Colloid Interface Sci.* 2011;(2011):56-57.
180. Quintanar-Guerrero D, Alléman E, Fessi H, Doelker E. Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. *Drug Dev Ind Pharm.* 1998;24(12):1113-1128.
181. Hélder DS, Cerquera MA, Vicente AA. Nanoemulsions for food applications: Development and characterization. *Food Bioprocess Technol.* 2012;5(8):854-867.

182. Nagavarma BVN, Hermant Y, Ayaz A, Vasudha LS, Shivakumar HG. Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles- A review. *Asian J Pharm Clin Res.*2012;5(3):16-23.
183. García ML, Díaz J. Combability Measurements on Human Hair. *J Soc Cosmet Chem.* 1976; 27: 379-398.
184. Evans, T. Evaluating Hair Conditioning with Instrumental Combing. *Cosmetics & Toiletries.* 2011
185. Robbins CR, Reich C, Clarke J. Hair manageability. *J Soc Cosmet Chem.* 1986; 37: 489-499.
186. Swift, JA. Flexabrasion: A Method for Evaluating Hair Strength. *Cosmetics & Toiletries.* 2003
187. Evans, T. Measuring Hair Strength, Part I: Stress-Strain Curves. *Cosmetics & Toiletries.* 2013
188. Kigle-Boeckler G. Measurement of gloss and reflection properties of surfaces. *Metal Finishing.* 1995; 93 (5): 28-31.
189. Tanco, M., Viles, E., & Pozueta, L. (2009). Diferentes enfoques del diseño de experimentos (DOE). *Memoria de trabajos de difusión científica y técnica* (7), 29-37.
190. Montgomery, D. C. (2005). *Diseño y análisis de experimentos* (6 ed.). México: Limusa.
191. Gutiérrez Pulido, H., Román, De la Vara Salazar. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos* (3 ed.). México.
192. Ragelle H, Crauste-Manciet S, Seguin J. Nanoemulsion formulation of fisetin improves bioavailability and antitumour activity in mice. *Int J Pharm.* 2012;427(2):452-459.
193. Mendoza N. 2013. Preparación y evaluación in vitro de sistemas nanoparticulados como agents de contraste para ultrasonido. Tesis doctoral. FESC-UNAM.
194. Aderson KR, Obey TM, Vicent B. Surfactant-Stabilized Silicone Oil in Water. *Langmuir.* 1994;(10):2493-2494.
195. Zhang W, Li F. Preparation an characterization of multiple emulsions (W/Si/W) by single-step emulsification. *Col Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2013;(423):98-103.
196. Saadevandi, B.A. and Zakin, J.L. A study of silicone oil-in-water emulsions. *Chem. Eng. Comm.* 156, 227–246 (1997).
197. Mehta, S.C., Somasundarana, P. and Kulkarni, R. Variation in emulsion stabilization behavior of hybrid silicone polymers with change in molecular structure: phase diagram study. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 635–640 (2009).

198. Fengyan, L., Wenli, Z., Tianbo, Z., Danghui, D. and Fang, Y. Factors influencing droplet size of silicone oil emulsion with high solid content. *China Petro. Process Petrochem. Tech.* 13, 21–26 (2011).
199. Jasinka M, Baldyga J, Hall S, Pacek AW. Dispersion of oil droplets in rotor-stator mixers: Experimental investigations and modeling. *Chem Eng Process Intesification.* 2014;(84):45-53.
200. Bouchemal K, Briancon S, Perrier E, Fessi H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimization. *Pharm Nanotech.* 2004;(280):241-251.
201. Hill Ira D, Brown Dale Gordon. ES 2 170 108 T3. Patent. Dispersiones de polidimetilsiloxanos.
202. Hill et al. 5 733 536 US Patent Ultramulsion based hair care compositions
203. Tcholakova S, Lesov I, Golemanov K, Denkov N. Drop size in concentrated emulsions, obtained by rotor-stator homogenization. *World Congress on Emulsion.* 2010;(53):1-6.
204. Submicron emulsions as colloidal drug carriers for intravenous administration: Comprehensive physicochemical characterization.
205. Villari V, Micali N. Light scattering as spectroscopic tool for the study of disperse systems useful in pharmaceutical sciences. *J Pharm Sci.* 2008;97(5):1703-1730.
206. Yonekura, K., Hayakawa, K., Kawaguchi, M. and Kato, T. Preparation of stable silicone oil emulsions in the presence of hydroxypropyl methyl cellulose. *Langmuir* 14, 3145–3148 (1998).
207. Klang V, Matsko NB, Valenta C, Hofer F. Electron microscopy of nanoemulsions: An essential tool for characterization and stability assessment. *Micron.* 2012;(43):85-103.
208. Gu Y, Li D. The z-Potential of Silicone Oil Droplets Dispersed in Aqueous Solutions. *J Col Interface Sci.* 1998;(206):346-349.
209. Santamaría CA. 2011. Modelo de estabilidad de emulsions poliméricas. Tesis magistral. Universida Nacional de Colombia.
210. Anne D, Peter C, Koczko K. Characterization of the Deposition of Silicone Copolymers on keratin fibers by streaming potential measurements. *Col Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2013. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.colsurfa.2013.04.071>.
211. Boonme P, Pakpayat N, Yotmanee K. Evaluation of Shampoos Containing Silicone Quaternary Microemulsion. *J App Pharm Sci.* 2011;01(01):59-63.
212. Fernández A. 2006. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsions y microemulsiones O/W. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

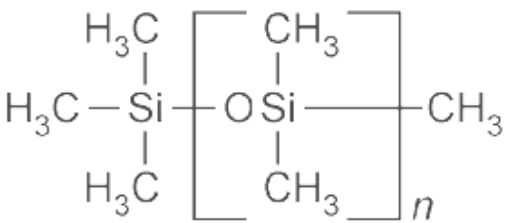
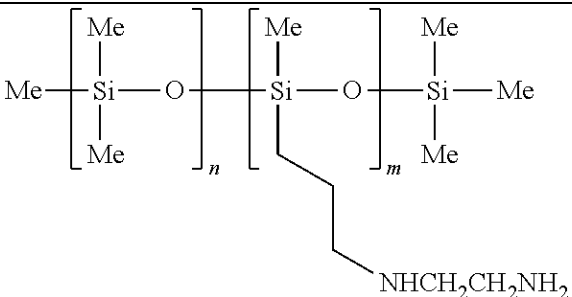
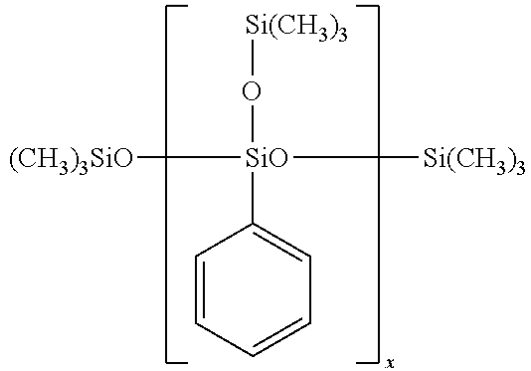
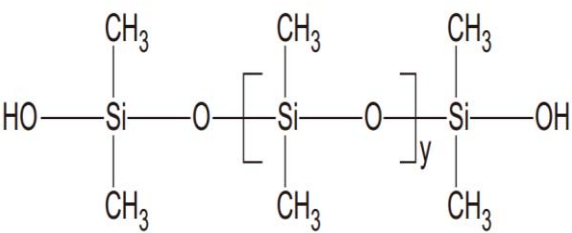
213. Beteta. 2002. Desarrollo y caracterización farmacotécnica y farmacológica de nuevas formulaciones parenterales de anfotericina B. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
214. Latreille B, Paquin P (1990) Evaluation of emulsion stability by centrifugation with conductivity measurements. *J Food Sci* 55: 1666-1668.
215. Salim N, Basri M, Basyaruddin M, Phase Behaviour, Formation and Characterization of Palm-Based Esters Nanoemulsion Formulation containing Ibuprofen. *Nanomedicine Nanotechnology*. 2011;2(4):1-5.
216. Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria. Guía de Estabilidad de Productos Cosméticos. Brasilia. 2005.
217. Herrwerth S, Leidreiter HI, Kortemeier U, Hartung C, Grüning B, Smith SF. Testing Polysilicone-19 for Hair Conditioning and UV Protection Claims. *Cosmetics & Toiletries*. 2008
218. Abrutyn ES. Deciphering Frizz Control Hair Care Formulas. *Cosmetics & Toiletries*. 2011
219. Costrini D. Conditioning Damaged Hair Around the Globe. *Cosmetics & Toiletries*. 2014
220. Lochhead R, Pearson H. What's Happening in Hair Damage, Protection and Repair. *Cosmetics & Toiletries*. 2014
221. Huang Q, Mei ZW, Takata K, Yang J. Analyzing Deposition from Rinse-off Hair Products. 2014: <http://www.cosmeticsandtoiletries.com/testing/invitro/Analyzing-Deposition-from--Rinse-off-Hair-Productspremium-230510461.html>.
222. Mojsiewicz-Pienkowska K, Jamrógiewicz Z, Lukasiak J. Determination of polydimethylsiloxanes by <sup>1</sup>H-NMR in wine and edible oils. *Food Additives Contaminants*. 2003;20(5):438.444.
223. Gooch EG, Kohl G. Method to determine silicones on human hair by atomic absorption spectroscopy. *J Soc Cosmet Chem*. 1988;(39):383-392
224. Berthiaume MD, Jachowicz J. The effect of emulsifiers and oil viscosity on deposition of nonionic silicone oils from oil-in-water emulsions onto keratin fibers. *J Coll Interface Sci*. 1990;141(2):299-315.
225. Feigenbaum H, Bischoff D. The Use of Cationizing Reagents in the Preparation of Conditioning Polymers for Hair and Skin Care. SKW QUAB Chemicals, Incorporated 2009: 1-10



226. Schaefer K. Silicones in Hair Care: Making Innovative Solutions Possible. Cosmetics & Toiletries. 2007
227. Schueller R, Romanowski P. Evaluating Shine on Hair. Cosmetics & Toiletries. 2003
228. McMullen R, Jachowicz J. Optical properties of hair: effect of treatments on luster as quantified by image analysis. J Cosmet Sci. 2003; 54(4):335-351
229. Schaefer K. Silicones for Feel in Hair and Skin Formulations. Cosmetics & Toiletries. 2012
230. Marchioretto S, van Doorn S. Dow Corning. 2008. Silicones Offer Multifunctional Solutions for Hair Protection. <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/27-1337.pdf>  
Acceso 17 Nov 2014.
231. Latorre C, Bhushan B. Nanotribological effects of silicone type, silicone deposition level and surfactant type on human hair using atomic force microscope. J Cosmet Sci. 2006; 57: 37–56.

## XI. ANEXO

### 11. Propiedades de los aceites de silicona utilizados.

	<p>Nombre químico: Polidimetilsiloxano</p> <p>Nombre INCI: Dimeticona</p> <p>Viscosidad Cinemática: 100 Centistokes</p> <p>Índice de Refracción: 1.40</p> <p>Gravedad Específica a 25 °C: 0.96</p>
	<p>Nombre químico: Polidimetilsiloxano amino funcional</p> <p>Nombre INCI: Amodimeticona</p> <p>Viscosidad Cinemática: 3500 Centistokes</p> <p>Índice de Refracción: 1.407</p> <p>Gravedad Específica a 25 °C: 0.98</p>
	<p>Nombre químico: Polifenilmetilsiloxano</p> <p>Nombre INCI: Feniltrimeticona</p> <p>Viscosidad a 25 °C: 22.5 Centistokes</p> <p>Índice de Refracción: 1.46</p> <p>Gravedad Específica a 25 °C: 0.98</p>
	<p>Nombre químico: Polidimetilsiloxano Hidroxi-terminado en Ciclopentasiloxano</p> <p>Nombre INCI: Ciclopentasiloxano (y) Dimeticonol</p> <p>Viscosidad Cinemática: 6000 Centistokes</p> <p>Índice de Refracción: 1.39</p> <p>Gravedad Específica a 25 °C: 0.96</p>

## 11.1. ESTABILIDAD DE LAS NANOEMULSIONES: ANÁLISIS ESTADÍSTICO

### 11.1.1. Nanoemulsión de dimeticona (NEDIM)

#### Tamaño de gota

##### *Estabilidad por Centrifugación*

Tabla 1. Prueba t para medias de tamaño de gota antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	213.456667	207.656667
Varianza	2.98263333	2.94163333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>3.30684357</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (3.31) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el tamaño de gota antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

##### *Estabilidad Acelerada*

Tabla 2. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Día	65.1056	6	10.8509	0.5	<b>0.7969</b>
Residuos	302.711	14	21.6222		
Total (Corr.)	367.816	20			

Valor-P (0.7969) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el tamaño de gota en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.

#### Índice de Polidispersión (PDI)

##### *Estabilidad por centrifugación*

Tabla 3. Prueba t para medias del PDI antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	0.05556667	0.045
Varianza	0.00049556	3.8819E-05
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>0.90913959</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (0.91) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el índice de polidispersión antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

## Estabilidad Acelerada

Tabla 4. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.00124549	6	0.00020758	0.49	<b>0.8081</b>
Intra grupos	0.00597912	14	0.00042708		
Total (Corr.)	0.00722461	20			

$Valor-P (0.8081) > \alpha (0.05)$ . No hay cambios en el índice de polidispersión en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.

## Potencial Zeta ( $\zeta$ )

### Estabilidad Acelerada

Tabla 5. Prueba t para medias de potencial zeta antes y después del estudio de estabilidad

	Semana 0	Semana 12
Media	-19.4333333	-21.8666667
Varianza	2.72333333	19.8033333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>1.50491474</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (1.50) \leq t_{tab} (4,30)$ . No hay cambios en el potencial zeta antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.1.2. Estabilidad de nanoemulsión de amodimeticona (NEAMO)

#### Tamaño de gota

#### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 6. Prueba t para medias de tamaño de gota antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	205.24	205.866667
Varianza	44.5243	7.89333333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>-0.13548942</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (-0.13) \leq t_{tab} (4,30)$ . No hay cambios en el tamaño de gota antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

## Estabilidad Acelerada

Tabla 7. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	121.752	6	20.292	1.69	<b>0.1964</b>
Intra grupos	168.269	14	12.0192		
Total (Corr.)	290.021	20			

*Valor-P (0.1964) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el tamaño de gota en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.*

## Índice de Polidispersión (PDI)

### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 8. Prueba t para medias del PDI antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	0.04589	0.033
Varianza	0.00054409	0.000439
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>0.77209797</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

*$t_{tab} (-4, 30) \leq t_{cal} (0.77) \leq t_{tab} (4, 30)$ . No hay cambios en el índice de polidispersión antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.*

## Estabilidad Acelerada

Tabla 9. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.00263898	6	0.00043983	2.23	<b>0.1012</b>
Intra grupos	0.00275866	14	0.00019705		
Total (Corr.)	0.00539764	20			

*Valor-P (0.1012) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el índice de polidispersión en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.*

## Potencial Zeta ( $\zeta$ )

### Estabilidad Acelerada

Tabla 10. Prueba t para medias de potencial zeta antes y después del estudio de estabilidad

	Semana 0	Semana 12
Media	40.7666667	41.3
Varianza	36.6033333	8.41
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>-0.29324497</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (-0.29) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el potencial zeta antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.1.3. Estabilidad de nanoemulsión de feniltrimeticona (NEFTM)

#### Tamaño de gota

#### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 11. Prueba t para medias de tamaño de gota antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	215.9333333	214.7333333
Varianza	7.16333333	2.14333333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>1.16922564</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (1.17) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el tamaño de gota antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### Estabilidad Acelerada

Tabla 12. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	37.5362	6	6.25603	1.06	<b>0.43</b>
Intra grupos	82.5933	14	5.89952		
Total (Corr.)	120.13	20			

Valor-P (0.43) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el tamaño de gota en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.

## Índice de Polidispersión (PDI)

### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 13. Prueba t para medias del PDI antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	0.05566667	0.03466667
Varianza	0.00022433	0.00110433
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>1.13005621</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (1.13) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el índice de polidispersión antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### Estabilidad Acelerada

Tabla 14. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.00546448	6	0.00091075	1.92	<b>0.1479</b>
Intra grupos	0.00664867	14	0.00047491		
Total (Corr.)	0.0121131	20			

Valor-P (0.1479) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el índice de polidispersión en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.

## Potencial Zeta ( $\zeta$ )

### Estabilidad Acelerada

Tabla 15. Prueba t para medias de potencial zeta antes y después del estudio de estabilidad

	Semana 0	Semana 12
Media	-21.83333333	-23.2
Varianza	1.223333333	1.21
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>1.20432067</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (1.20) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el potencial zeta antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.1.4. Estabilidad de nanoemulsión de dimeticonol (NEDOH)

#### Tamaño de gota

### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 16. Prueba t para medias de tamaño de gota antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	302.066667	306.133333
Varianza	37.8233333	58.1433333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>-0.61631884</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (-0.62) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el tamaño de gota antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### Estabilidad Acelerada

Tabla 17. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	51.2	6	8.53333	0.6	<b>0.7231</b>
Intra grupos	197.727	14	14.1233		
Total (Corr.)	248.927	20			

Valor-P (0.7231) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el tamaño de gota en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.

### Índice de Polidispersión

#### Estabilidad por Centrifugación

Tabla 18. Prueba t para medias del PDI antes (AC) y después (DC) de centrifugar

	AC	DC
Media	0.15666667	0.20066667
Varianza	0.00238233	0.00014633
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	
Estadístico t	<b>-1.55047525</b>	
Valor crítico de t (dos colas)	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (1.55) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el índice de polidispersión antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

### Estabilidad Acelerada

Tabla 19. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.0193905	6	0.00323175	1.04	<b>0.4391</b>
Intra grupos	0.0433647	14	0.00309748		
Total (Corr.)	0.0627551	20			

Valor-P (0.4391) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el índice de polidispersión en el estudio de estabilidad acelerada con un nivel de confianza del 95 %.



## Potencial Zeta ( $\zeta$ )

### *Estabilidad Acelerada*

Tabla 20. Prueba t para medias de potencial zeta antes y después del estudio de estabilidad

	<b>Semana 0</b>	<b>Semana 12</b>
<b>Media</b>	-32.3666667	-35.0666667
<b>Varianza</b>	9.30333333	2.10333333
<b>Observaciones</b>	3	3
<b>Grados de libertad</b>	2	
<b>Estadístico t</b>	<b>2.92283574</b>	
<b>Valor crítico de t (dos colas)</b>	<b>4.30265273</b>	

$t_{tab} (-4,30) \leq t_{cal} (2.92) \leq t_{tab} (4.30)$ . No hay cambios en el potencial zeta antes y después de centrifugar con un nivel de confianza del 95 %.

## 11.2. CUANTIFICACIÓN DE LA DEPOSICIÓN DE DIMETICONA EN EL CABELLO: ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

### 11.2.1. Cuantificación de dimeticona en los sistemas

Tabla 1. Análisis de varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	11.5569	2	5.77846	2.53	<b>0.1601</b>
Intra grupos	13.731	6	2.2885		
Total (Corr.)	25.2879	8			

Valor-P (0.1601) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el porcentaje de recuperación en la cuantificación

Medias y 95.0% de Fisher LSD

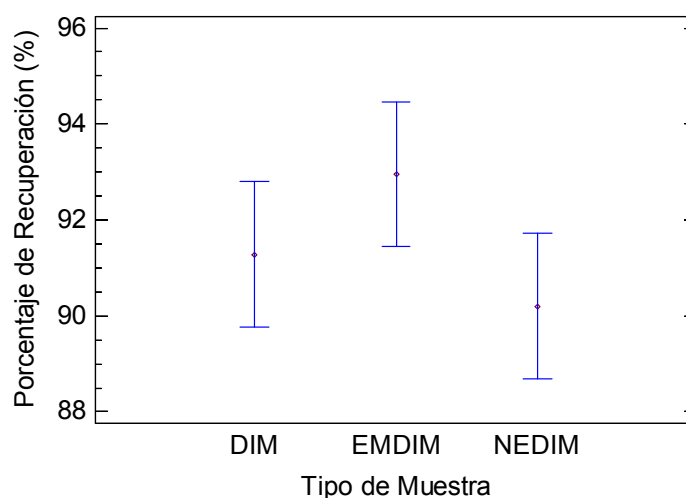


Figura 1. Gráfico de medias e intervalos de confianza para el porcentaje de recuperación

### 11.2.2. Cuantificación de dimeticona en el cabello

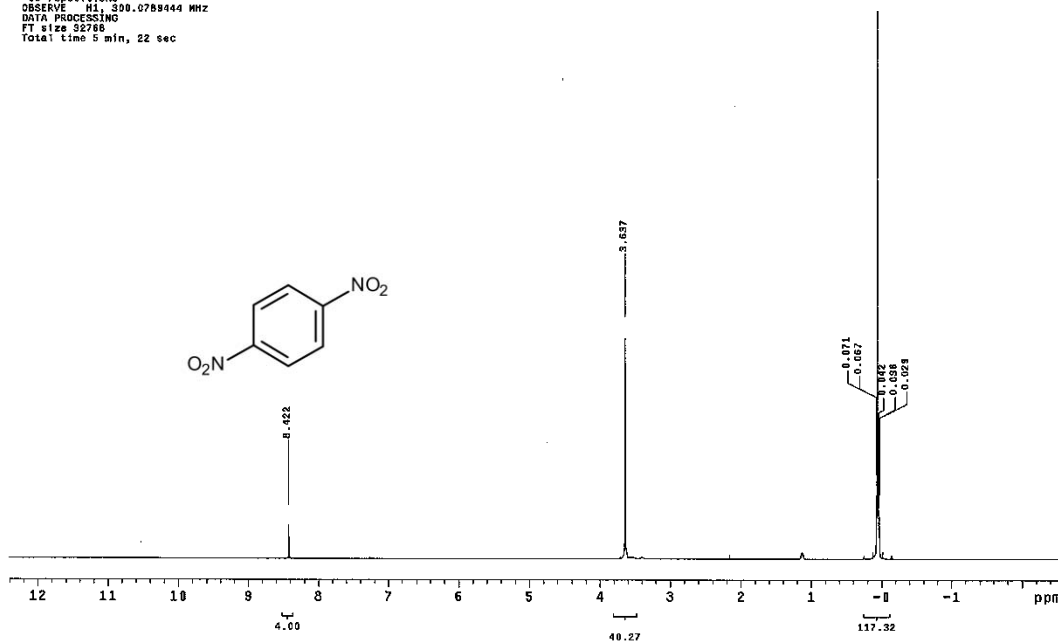
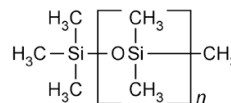
Tabla 2. Prueba t para la comparación de nanoemulsión (NEDIM) y emulsión (EMDIM) de dimeticona

	<i>NEDIM</i>	<i>EMDIM</i>
Media	31.1816333	13.9740667
Varianza	8.04588204	1.74731737
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	4.89659971	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	<b>9.52396497</b>	
Valor crítico de t (una cola)	<b>2.13184678</b>	

$t_{cal} (9.52) > t_{tab} (2.13)$ . *NEDIM* deposita mayor cantidad de dimeticona en el cabello en comparación con *EMDIM* con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.2.3 Espectro <sup>1</sup>H-RMN de dimeticona presente en al agua de enjuague de meches.

dn 1.1  
 951114  
 Pulse Sequence: s2pu1  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 Mercury-300BB "Mercury300"  
 Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 48.4 degrees  
 Acq. time 1.936 sec  
 Width 4509.6 Hz  
 35 Repetitions  
 OBSERVE H1, 300.078444 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 32768  
 Total time 5 min, 22 sec



### 11.3. PREPARACIÓN DE TRATAMIENTO DE LAVADO Y PARÁMETROS EMPLEADOS EN EL TEXTURÓMETRO CT3 ANALYZER

#### 11.3.1. Preparación de tratamiento de lavado (100 mL)

Se pesan 3 g de Lauril Sulfato de sodio en un vaso de precipitado de 100 ml. Se adiciona agua destilada con agitación constante hasta completar un volumen de aprox. 50 ml, y se coloca el vaso en un agitador magnético hasta disolución total. Se vierte la solución anterior a un matraz aforado de 100 mL, y se lleva a volumen con agua destilada. (Tratamiento de lavado).

#### 11.3.2. Parámetros que se ajustan en el Texturómetro CT3 Analyzer para la evaluación de peinabilidad.

Unidades de medida	Cálculos de primer ciclo	Unidades de gráfico	Test
Carga (g)	Carga a objetivo	Carga (g) vs tiempo (seg)	Largo de la muestra: 180 mm
Distancia (mm)	Trabajo total realizado		Forma muestra: Bloque
Tiempo (s)	Trabajo extensibilidad terminado		Test: Compresión
Temperatura (°C)			Distancia, valor meta 100 mm, esperar 0 seg.
Trabajo (mJ)			Velocidad del test 10 mm/seg
Velocidad Pretest 1.5 mm/seg			Carga de activación 5g
Velocidad Postest 10 mm/seg			Sonda TA-AACC2
Frecuencia de muestreo 10 puntos/seg			Elemento TA-CTP
Descripción de sonda: TA3/100			
Descripción de elemento: TA-CTP			

**11.3.3. Parámetros que se ajustan en el Texturómetro CT3 Analyzer para la evaluación de resistencia a la ruptura.**

<b>Unidades de medida</b>	<b>Cálculos de primer ciclo</b>	<b>Cálculos de tensión</b>	<b>Unidades de gráfico</b>	<b>Test</b>
Carga (g)	Longitud de la muestra	Pico de carga	Carga (g) vs distancia (mm)	Largo de la muestra: 180 mm
Distancia (mm)		Deformación según pico fuerza		Forma de la muestra: Cilindro
Tiempo (s)		Longitud de la muestra		Test: Tensión
Temperatura (°C)		Trabajo		Distancia, valor meta 20 mm, esperar 1 seg
Trabajo (mJ)		Carga final		Velocidad del test 2 mm/seg
Presión (N/m <sup>2</sup> )				Carga de activación 5 g
Velocidad (mm/seg)				Sonda TA-A22
Velocidad Pretest 1.5 mm/seg				Elemento TA-VBJ
Velocidad Postest 10 mm/seg				Ajustar barra a 70 mm
Frecuencia de muestreo 50 puntos/seg				
Descripción de sonda: TA3/100				
Descripción de elemento: TA-VBJ				
Rango de carga 4500 g				

## 11.4. COMPARACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LA EMULSIÓN Y NANOEMULSIÓN DE DIMETICONA: ANÁLISIS ESTADÍSTICO

### 11.4.1. Peinabilidad

Tabla 1. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de carga de peinabilidad después de aplicación 1

	<i>EMDIM</i>	<i>NEDIM</i>
Media	-19.7561364	-58.6244912
Varianza	266.79179	120.355798
Observaciones	4	4
Grados de libertad	6	
Estadístico t	<b>3.95082575</b>	
Valor crítico de t (una cola)	<b>1.94318028</b>	

$t_{cal} (3.95) > t_{tab} (1.94)$ . *EMDIM* genera un menor efecto (mayor carga) que *NEDIM* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 2. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de carga de peinabilidad después de aplicación 2

	<i>NEDIM</i>	<i>EMDIM</i>
Media	-82.4721626	-61.4639943
Varianza	26.8147723	13.9765433
Observaciones	4	4
Grados de libertad	6	
Estadístico t	<b>-6.57861283</b>	
Valor crítico de t (una cola)	<b>-1.94318028</b>	

$t_{cal} (-6.58) < t_{tab} (-1.94)$ . *NEDIM* genera un mayor efecto (menor carga) que *EMDIM* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 3. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de carga de peinabilidad después de aplicación 3

	<i>EMDIM</i>	<i>NEDIM</i>
Media	-70.0652389	-90.2859714
Varianza	56.7947377	1.00185106
Observaciones	4	4
Grados de libertad	3	
Estadístico t	<b>5.31956078</b>	
Valor crítico de t (una cola)	<b>2.35336343</b>	

$t_{cal} (5.32) > t_{tab} (2.35)$ . *EMDIM* genera un menor efecto (mayor carga) que *NEDIM* con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.4.2. Resistencia a la ruptura

Tabla 4. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura después de aplicación 1

	<b>NEDIM</b>	<b>EMDIM</b>
<b>Media</b>	18.5715308	8.79677139
<b>Varianza</b>	853.981856	596.234761
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	6	
<b>Estadístico t</b>	<b>0.51335717</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>1.94318028</b>	

$t_{cal} (0.51) < t_{tab} (1.94)$ . NEDIM genera un mayor efecto (mayor pico de carga) que EMDIM con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura después de aplicación 2

	<b>EMDIM</b>	<b>NEDIM</b>
<b>Media</b>	31.7356863	39.6558356
<b>Varianza</b>	626.843231	533.523482
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	6	
<b>Estadístico t</b>	<b>-0.46501369</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>-1.94318028</b>	

$t_{cal} (-0.47) > t_{tab} (-1.94)$ . EMDIM genera un menor efecto (menor pico de carga) que NEDIM con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 6. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura después de aplicación 3

	<b>EMDIM</b>	<b>NEDIM</b>
<b>Media</b>	51.7786107	83.0346765
<b>Varianza</b>	1154.42714	973.363368
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	6	
<b>Estadístico t</b>	<b>-1.35518902</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>-1.94318028</b>	

$t_{cal} (-1.36) > t_{tab} (-1.94)$ . EMDIM genera un menor efecto (menor pico de carga) que NEDIM con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.4.3. Brillo

Tabla 7. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de brillo después de aplicación 1

	<b>NEDIM</b>	<b>EMDIM</b>
<b>Media</b>	650	200
<b>Varianza</b>	136666.667	20000
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	6	
<b>Estadístico t</b>	<b>2.27381019</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>1.94318028</b>	

$t_{cal} (2.27) > t_{tab} (1.94)$ . *NEDIM genera un mayor brillo que EMDIM con un nivel de confianza del 95 %.*

Tabla 8. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de brillo después de aplicación 2

	<b>NEDIM</b>	<b>EMDIM</b>
<b>Media</b>	762.5	200
<b>Varianza</b>	188958.333	18333.3333
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	4	
<b>Estadístico t</b>	<b>2.47093659</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>2.13184679</b>	

$t_{cal} (2.47) > t_{tab} (2.13)$ . *NEDIM genera un mayor brillo que EMDIM con un nivel de confianza del 95 %.*

Tabla 9. Prueba t para la comparación de porcentaje de cambio de brillo después de aplicación 3

	<b>NEDIM</b>	<b>EMDIM</b>
<b>Media</b>	962.5	250
<b>Varianza</b>	215625	31666.6667
<b>Observaciones</b>	4	4
<b>Grados de libertad</b>	6	
<b>Estadístico t</b>	<b>2.86556407</b>	
<b>Valor crítico de t (una cola)</b>	<b>1.94318028</b>	

$t_{cal} (2.86) > t_{tab} (1.94)$ . *NEDIM genera un mayor brillo que EMDIM con un nivel de confianza del 95 %.*



## 11.5. EVALUACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LOS SISTEMAS: ANÁLISIS ESTADÍSTICO

### 11.5.1. Peinabilidad

Análisis de las mediciones de peinabilidad antes y después de cada aplicación (0, 1, 2 y 3).

Tabla 1. Análisis de varianza lote blanco (B)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	5372.5	3	1790.83	1.56	<b>0.2491</b>
Intra grupos	13734.3	12	1144.52		
Total (Corr.)	19106.8	15			

Valor-P (0.2491) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en la carga de peinabilidad del lote B antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 2. Análisis de varianza lote Polyquaternium-6 (PQ)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	396492.	3	132164.	15.69	<b>0.0002</b>
Intra grupos	101057.	12	8421.44		
Total (Corr.)	497550.	15			

Valor-P (0.0002) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote PQ antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 3. Análisis de varianza lote emulsión de dimeticona (EMDIM)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	38538.9	3	12846.3	26.52	<b>0.0000</b>
Intra grupos	5813.13	12	484.427		
Total (Corr.)	44352.0	15			

Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote EMDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 4. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticona (NEDIM)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	50703.2	3	16901.1	88.77	<b>0.0000</b>
Intra grupos	2284.82	12	190.401		
Total (Corr.)	52988.0	15			

Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote NEDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 5. Análisis de varianza lote nanoemulsión de amodimeticona (NEAMO)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	13774.1	3	4591.37	7.46	<b>0.0044</b>
Intra grupos	7384.63	12	615.386		
Total (Corr.)	21158.7	15			

*Valor-P (0.0044) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote NEAMO antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 6. Análisis de varianza lote nanoemulsión de feniltrimeticona (NEFTM)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	128623.	3	42874.2	102.23	<b>0.0000</b>
Intra grupos	5032.81	12	419.401		
Total (Corr.)	133655.	15			

*Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote NEFTM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 7. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticonol (NEDOH)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	19389.7	3	6463.22	23.02	<b>0.0000</b>
Intra grupos	3369.47	12	280.789		
Total (Corr.)	22759.1	15			

*Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en la carga de peinabilidad del lote NEDOH antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Análisis de los porcentajes de cambio de carga de peinabilidad entre lotes.**

**Tabla 8. Análisis de varianza B vs EMDIM vs NEDIM**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos Principales					
A:Tipo de Tratamiento	38072.5	2	19036.3	50.33	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	5351.94	2	2675.97	7.08	<b>0.0034</b>
Interacciones					
AB	4607.69	4	1151.92	3.05	<b>0.0341</b>
Residuos	10211.3	27	378.198		
Total (Corregido)	58243.5	35			

*Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.0034) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.0341) <  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de carga de peinabilidad entre los lotes B, EMDIM y NEDIM con respecto al tipo, número de tratamiento y su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 9. Análisis de varianza B vs PQ vs NEDIM vs NEAMO vs NEFTM vs NEDOH**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos Principales					
A:Tipo de Tratamiento	931759.	5	186352.	138.06	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	7574.05	2	3787.03	2.81	<b>0.0693</b>
Interacciones					
AB	9584.75	10	958.475	0.71	<b>0.7110</b>
Residuos	72886.9	54	1349.76		
Total (Corregido)	1.02181E6	71			

Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.0693) >  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.7110) >  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de carga de peinabilidad entre los lotes B, PQ, NEDIM, NEAMO, NEFTM y NEDOH con respecto al tipo de tratamiento, no hay diferencias con respecto al número de tratamiento y su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.

### 11.5.2. Resistencia a la ruptura

Análisis de las mediciones de resistencia a la ruptura antes y después de cada aplicación (0, 1, 2 y 3).

**Tabla 10. Análisis de varianza lote blanco (B)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1362.88	3	454.292	8.26	<b>0.0030</b>
Intra grupos	660.375	12	55.0313		
Total (Corr.)	2023.25	15			

Valor-P (0.0030) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el pico de carga del lote B antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 11. Análisis de varianza lote Polyquaternium-6 (PQ)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1108.67	3	369.557	2.75	<b>0.0892</b>
Intra grupos	1615.19	12	134.599		
Total (Corr.)	2723.86	15			

Valor-P (0.0892) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el pico de carga del lote PQ antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 12. Análisis de varianza lote emulsión de dimeticona (EMDIM)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1340.3	3	446.766	4.65	<b>0.0222</b>
Intra grupos	1152.19	12	96.0156		
Total (Corr.)	2492.48	15			

Valor-P (0.0222) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el pico de carga del lote EMDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 13. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticona (NEDIM)**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3862.17	3	1287.39	13.03	<b>0.0004</b>
Intra grupos	1185.81	12	98.8177		
Total (Corr.)	5047.98	15			

*Valor-P (0.0004) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el pico de carga del lote NEDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 14. Análisis de varianza lote nanoemulsión de amodimeticona (NEAMO)**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1086.92	3	362.307	4.08	<b>0.0327</b>
Intra grupos	1065.31	12	88.776		
Total (Corr.)	2152.23	15			

*Valor-P (0.0327) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el pico de carga del lote NEAMO antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 15. Análisis de varianza lote nanoemulsión de feniltrimeticona (NEFTM)**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2387.05	3	795.682	17.16	<b>0.0001</b>
Intra grupos	556.438	12	46.3698		
Total (Corr.)	2943.48	15			

*Valor-P (0.0001) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el pico de carga del lote NEFTM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 16. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticonol (NEDOH)**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	934.25	3	311.417	3.46	<b>0.0512</b>
Intra grupos	1080.5	12	90.0417		
Total (Corr.)	2014.75	15			

*Valor-P (0.0512) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el pico de carga del lote NEDOH antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Análisis de los porcentajes de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura entre lotes.**

**Tabla 17. Análisis de varianza B vs EMDIM vs NEDIM**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Efectos Principales</b>					
A:Tipo de Tratamiento	24931.8	2	12465.9	21.39	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	5665.26	2	2832.63	4.86	<b>0.0157</b>
<b>Interacciones</b>					
AB	10098.0	4	2524.5	4.33	<b>0.0078</b>
Residuos	15734.9	27	582.773		
Total (Corregido)	56429.9	35			

*Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.0157) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.0078) <  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura entre los lotes B, EMDIM y NEDIM con respecto al tipo, número de tratamiento y su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 18. Análisis de varianza B vs PQ vs NEDIM vs NEAMO vs NEFTM vs NEDOH**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Efectos Principales</b>					
A:Tipo de Tratamiento	25580.4	5	5116.07	7.08	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	11335.6	2	5667.8	7.85	<b>0.0010</b>
<b>Interacciones</b>					
AB	12778.5	10	1277.85	1.77	<b>0.0890</b>
Residuos	39005.5	54	722.325		
Total (Corregido)	88700.0	71			

*Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.0010) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.0890) >  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de pico de carga de resistencia a la ruptura entre los lotes B, PQ, NEDIM, NEAMO, NEFTM y NEDOH con respecto al tipo y número de tratamiento, no hay diferencias con respecto a su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.*

### 11.5.3. Brillo

**Análisis de las mediciones de brillo antes y después de cada aplicación (0, 1, 2 y 3).**

**Tabla 19. Análisis de varianza lote blanco (B)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	0.0125	3	0.00416667	1.11	<b>0.3829</b>
Intra grupos	0.045	12	0.00375		
Total (Corr.)	0.0575	15			

*Valor-P (0.3829) >  $\alpha$  (0.05). No hay cambios en el brillo del lote B antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 20. Análisis de varianza lote Polyquaternium-6 (PQ)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	1.355	3	0.451667	21.25	<b>0.0000</b>
Intra grupos	0.255	12	0.02125		
Total (Corr.)	1.61	15			

*Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote PQ antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 21. Análisis de varianza lote emulsión de dimeticona (EMDIM)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	0.3825	3	0.1275	20.40	<b>0.0001</b>
Intra grupos	0.075	12	0.00625		
Total (Corr.)	0.4575	15			

*Valor-P (0.0001) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote EMDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 22. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticona (NEDIM)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	3.57188	3	1.19063	25.86	<b>0.0000</b>
Intra grupos	0.5525	12	0.0460417		
Total (Corr.)	4.12438	15			

*Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote NEDIM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 23. Análisis de varianza lote nanoemulsión de amodimeticona (NEAMO)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	2.98688	3	0.995625	19.51	<b>0.0001</b>
Intra grupos	0.6125	12	0.0510417		
Total (Corr.)	3.59938	15			

*Valor-P (0.0001) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote NEAMO antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 24. Análisis de varianza lote nanoemulsión de feniltrimeticona (NEFTM)**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	1.60688	3	0.535625	15.97	<b>0.0002</b>
Intra grupos	0.4025	12	0.0335417		
Total (Corr.)	2.00937	15			

*Valor-P (0.0002) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote NEFTM antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 25. Análisis de varianza lote nanoemulsión de dimeticonol (NEDOH)**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.31187	3	0.437292	21.20	<b>0.0000</b>
Intra grupos	0.2475	12	0.020625		
Total (Corr.)	1.55938	15			

*Valor-P (0.0000) <  $\alpha$  (0.05). Hay cambios en el brillo del lote NEDOH antes y después de cada aplicación con un nivel de confianza del 95 %.*

**Análisis de los porcentajes de cambio de brillo entre lotes.**

**Tabla 26. Análisis de varianza B vs EMDIM vs NEDIM**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos Principales					
A:Tipo de Tratamiento	3.695E6	2	1.8475E6	26.60	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	83750.0	2	41875.0	0.60	<b>0.5544</b>
Interacciones					
AB	126250.	4	31562.5	0.45	<b>0.7683</b>
Residuos	1.875E6	27	69444.4		
Total (Corregido)	5.78E6	35			

*Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.5544) >  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.7683) >  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de brillo entre los lotes B, EMDIM y NEDIM con respecto al tipo de tratamiento, no hay diferencias con respecto al número de tratamiento y su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.*

**Tabla 27. Análisis de varianza B vs PQ vs NEDIM vs NEAMO vs NEFTM vs NEDOH**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos Principales					
A:Tipo de Tratamiento	3.88099E6	5	776198.	7.22	<b>0.0000</b>
B:Número de Tratamiento	576674.	2	288337.	2.68	<b>0.0776</b>
Interacciones					
AB	352168.	10	35216.8	0.33	<b>0.9701</b>
Residuos	5.80674E6	54	107532.		
Total (Corregido)	1.06166E7	71			

*Valor-P tipo de tratamiento (0.0000) <  $\alpha$  (0.05), Valor-P número de tratamiento (0.0776) >  $\alpha$  (0.05), Valor-P interacciones (0.9701) >  $\alpha$  (0.05), Hay diferencias en el porcentaje de cambio de brillo entre los lotes B, PQ, NEDIM, NEAMO, NEFTM y NEDOH con respecto al tipo de tratamiento, no hay diferencias con respecto al número de tratamiento y su interacción, con un nivel de confianza del 95 %.*