



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
EMULSIONES DE ÁCIDO OLEICO-TWEEN 20-  
AGUA PREPARADAS POR EL MÉTODO DE  
PUNTO DE INVERSIÓN (IEP).

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

MIGUEL ANGEL SALINAS AGUILAR

ASESOR:

M. EN C. MARÍA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ  
HIDALGO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa 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 comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Preparación y caracterización de emulsiones de ácido oleico-Tween 20-Agua preparadas por el método de punto de inversión (IEP)

Que presenta el pasante: Miguel Angel Salinas Aguilar

Con número de cuenta: 413027199 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcailli, Méx. a 10 de Septiembre de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Q. Juan José Mendoza Flores	
VOCAL	M.F.Q. Graciela Martínez Cruz	
SECRETARIO	M.C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
1er. SUPLENTE	Q. Juana Cabrera Hernández	
2do. SUPLENTE	Q. María Alejandra Rodríguez Pozos	

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

LMCF/javg/cga\*

## Agradecimientos

Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento:

A mi asesora de tesis, M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo que me brindo la confianza para trabajar con ella, que me abrió las puertas de su laboratorio y que sin más me brindo todo el apoyo que yo pude necesitar.

Agradezco al Proyecto de Investigación Ciencia Básica SEP-CONACYT No. 252004, titulado: “Estudio mesoscópico de materiales poliméricos estímulo sensitivos (inteligentes) y su aplicación como nanoacarreadores de moléculas huésped (moléculas orgánicas)”.

A la Sra. Angélica, al Sr. José que se ganaron toda mi confianza y amistad. Agradezco todo el apoyo que sin dudar me brindaron.

A Wendy, Emiliano, Eliseo, Andrés, Javier, Jenny, Carlos, Omar y demás compañeros que compartieron un pedazo de su vida conmigo, todos ustedes influyeron en lo que soy y lo que seré, recuerdo buenos momentos a su lado.

A Magda por todo el ánimo, su cariño, honestidad y fidelidad, siempre me dio palabras de aliento.

A mis hermanas, a esas lindas mujercitas que siempre serán mi más grande tesoro, por apoyarme en todo y por todos esos buenos momentos que hemos pasado.

A mis padres Araceli y Víctor, por lo que soy ahora, por el esfuerzo que se hace, que se hizo día con día, por los malos momentos que logramos superar como familia, por las carencias, por todo, es para ustedes, por ustedes. Los amo y nunca tendré palabras para explicar todo lo que para mí significan.

Y, sobre todo, gracias a Dios por regalarme esta vida, una maravillosa vida llena de lo que debe estar llena una vida, y por ponerme personas que a través de ellas demuestra su amor y su apoyo.

# Contenido

Índice de ilustraciones .....	5
Índice de gráficas.....	6
Índice de tablas.....	6
Índice de ecuaciones .....	7
Prólogo .....	8
Objetivo General.....	9
Objetivos Particulares.....	9
Introducción .....	10
1. Generalidades.....	12
1.1 Emulsiones .....	12
1.2 Agentes tensoactivos como emulsionantes .....	14
1.2.1 Clasificación de agentes tensoactivos .....	15
1.2.2 Micelas .....	16
1.2.2.1 Cristales Líquidos .....	16
1.2.3 Agentes tensoactivos en la interfase.....	18
1.2.4 Equilibrio o Balance Hidrofílico- Lipofílico.....	21
1.3 Causas de inestabilidad de las emulsiones .....	26
1.3.1 Cremado y sedimentación .....	27
1.3.2 Floculación.....	27
1.3.3 Coalescencia.....	28
1.3.4 Inversión de fases .....	28
1.4 Métodos de Formación de emulsiones .....	28
2. Desarrollo Experimental .....	37

2.1	Materiales .....	37
2.2	Métodos .....	38
2.2.1	Cálculo de CMC de Tween 20.....	38
2.2.2	Cálculo del $\Delta G_M$ .....	39
2.2.3	Cálculo teórico de HLB .....	39
2.2.4	Barrido con microscópico óptico .....	40
2.2.5	Determinación de tamaño de partícula .....	41
2.2.6	Determinación de viscosidad Brookfield.....	41
3.	Resultados y discusión.....	42
4.	Conclusiones.....	56
5.	Anexos .....	57
1.	Determinación de la Tensión superficial (método del anillo de Du Noüy).....	58
2.	Caracterización de las emulsiones .....	61
a.	Tamaño de gota.....	61
b.	Viscosidad de las emulsiones .....	62
6.	Bibliografía.....	69
7.	Índice de abreviaturas.....	72

## Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Molécula de agente tensoactivo <sup>1</sup> .....	15
Ilustración 2. Secuencia del proceso de autoagregación de las moléculas de surfactante con el aumento de la concentración. <sup>12</sup> .....	18
Ilustración 3. Micela esférica. <sup>1</sup> .....	19
Ilustración 4. Mecanismos de adsorción de los tensoactivos en las interfases de las emulsiones e interfase agua-aire <sup>1</sup> .....	20
Ilustración 5. Efecto del HLB <sup>13</sup> .....	22
Ilustración 6. Proceso de cremado, sedimentación y coalescencia. <sup>9</sup> .....	27
Ilustración 7. Esquema del procedimiento de emulsificación PIT. <sup>16</sup> .....	32
Ilustración 8. Estructuras de surfactantes lamelares (izquierda) y bicontinua (derecha). <sup>16</sup>	33
Ilustración 9. Esquema del procedimiento de emulsificación EIP. <sup>16</sup> .....	34
Ilustración 10. Estructura molecular del Tween 20.....	40
Ilustración 11. Imagen obtenida con ayuda del microscopio óptico a X100.....	50
Ilustración 12. Tensiómetro de Du Noüy. <sup>3</sup> .....	58
Ilustración 13. Etapas en la determinación de la tensión superficial y diagrama de Fuerza vs Tiempo. <sup>3</sup> .....	59
Ilustración 14. Curvas para la determinación del factor de corrección F propuestas por Zuidema y Waters. <sup>17</sup> .....	60
Ilustración 15. Diferentes formas de distribución de tamaño de gota. <sup>12</sup> .....	61
Ilustración 16. Concepto de viscosidad. <sup>4</sup> .....	62
Ilustración 17. Gradiente de velocidad en un fluido en movimiento. <sup>18</sup> .....	64
Ilustración 18. Tipos de fluidos. <sup>19</sup> .....	65
Ilustración 19. Viscosímetro de rotación tipo Brookfield <sup>24</sup> .....	67

## Índice de gráficas

Gráfica 1. Estabilidad de una emulsión O/W en función del HLB de la mezcla de surfactantes utilizada. <sup>22</sup> .....	23
Gráfica 2. Gráfico de tensión superficial vs concentración utilizado para la determinación de la CMC a T=26°C .....	44
Gráfica 3. Gráfico de tensión superficial vs concentración utilizado para la determinación de la CMC a T=60°C .....	45
Gráfica 4 Seguimiento de la dilución progresiva. ....	53
Gráfica 5. Diagrama ternario de composición. <sup>11</sup> .....	55

## Índice de tablas

Tabla 1. Valores de HLB y aplicaciones.....	22
Tabla 2. Contribuciones de los grupos hidrofílicos y lipofílicos. <sup>20</sup> .....	24
Tabla 3. Materiales .....	37
Tabla 4. Componentes del sistema para la medición de tensión superficial.....	38
Tabla 5. Aportación grupos hidrofílicos .....	40
Tabla 6. Aportación grupos lipofílicos .....	40
Tabla 7. Preparación del sistema para el barrido microscópico .....	41
Tabla 8. Preparación del sistema para la determinación de viscosidad .....	41
Tabla 9. Valores de tensión superficial obtenidos del sistema Tween 20- Agua a 26°C...	42
Tabla 10. Valores de tensión superficial obtenidos del sistema Tween 20- Agua a 60°C.	43
Tabla 11. Resultados del barrido microscópico.....	47



Tabla 12. Componentes del sistema O/W para la determinación de tamaño de partícula de la emulsión a 60°C.....	50
Tabla 13. Resultados del barrido para la determinación de viscosidad .....	52
Tabla 14. Viscosímetro Brookfield RVT y RVF. <sup>8</sup> .....	67
Tabla 15. HLB requerido por emulsiones O/W (Aprox. $\pm 1$ ). <sup>13</sup> .....	68
Tabla 16. HLB requerido por emulsiones W/O (Aprox. $\pm 1$ ). <sup>13</sup> .....	68
Tabla 17. Unidades de viscosidad. <sup>18</sup> .....	68

## Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Energía libre superficial .....	20
Ecuación 2. Exceso superficial de Gibbs .....	21
Ecuación 3. Determinación de HLB requerido .....	23
Ecuación 4. Determinación de HLB del surfactante por el método de Davies.....	24
Ecuación 5. Determinación de la concentración micelar crítica .....	25
Ecuación 6. Determinación de $\Delta G$ de micelización general .....	39
Ecuación 7. Determinación de $\Delta G$ de micelización de micelas no iónicas .....	39
Ecuación 8. Determinación de $\gamma_{real}$ con ayuda del factor de corrección "F" obtenido con la ecuación de Zuidema & Waters. <sup>17</sup> .....	42
Ecuación 9. Determinación del tamaño de partícula .....	50
Ecuación 10. Determinación de la viscosidad .....	52
Ecuación 11. Determinación de factor de corrección "F", Zuidema & Waters. <sup>17</sup> .....	60
Ecuación 12. Definición de viscosidad .....	62
Ecuación 13. Fórmula más general de la definición de viscosidad.....	62
Ecuación 14. Velocidad de deformación o cizallamiento.....	63
Ecuación 15. Relación de la tensión de corte del fluido con el gradiente de velocidad.....	64

## Prólogo

El presente estudio se desarrolló en el laboratorio de Investigación Físicoquímica ubicado en el edificio de posgrado de la FES Cuautitlán Campo 1, bajo la asesoría de la M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo.

Se elaboró una emulsión utilizando un método de baja energía EIP (emulsion inversion point por sus siglas en inglés), compuesta por ácido oleico-Tween 20-agua, mediante adición progresiva de agua al sistema ácido oleico – Tween 20 a una temperatura de 60°C. El uso del Tween 20 facilitara la formación de esta emulsión.

El monitoreo de este procedimiento se realizó mediante medidas de viscosidad, el comportamiento de fase se observó mediante la construcción de un diagrama ternario de composición (Ácido oleico - Tween 20 - Agua) donde se observa el comportamiento del sistema. En el diagrama se pueden ver las diversas regiones tales como una sola fase, fase gel y multifases del sistema en estudio. Estas regiones fueron confirmadas con la toma de imágenes al microscopio conforme que se iban generando al adicionar agua al sistema, además de utilizar este estudio para la determinación del tamaño de partícula de la emulsión.

La importancia en el estudio de emulsiones reside en la aplicación de gran parte de los procesos en la industria. La naturaleza dual de las emulsiones (una parte hidrofílica y otra parte lipofílica) es lo que genera este interés, pues existen algunos componentes de las mezclas que suelen ser afines a una fase acuosa y otros a una fase oleosa. Algunas de las características más destacadas por las cuales se utilizan estas emulsiones son; composición y área superficial.

Las emulsiones suelen ser usadas como medio de reacción en algunas reacciones de polimerización en la industria plástica, excipientes en algunos agroquímicos, industria cosmética, industria alimenticia (mayonesas, aderezos, etc.).

Por todo esto, espero que este trabajo pueda servir como base, que se tome en cuenta y

que logre generar interés suficiente para seguir desarrollando investigación referente a este tema (métodos de baja energía, HLB, tensión superficial, entre otras).

## Objetivo General

Generar una emulsión O/W estable de ácido oleico-Tween 20-Agua utilizando un método de baja energía (EIP; punto de inversión de la emulsión), además de utilizar componentes no tóxicos que amplíen su campo de uso, como la industria farmacéutica o alimenticia.

## Objetivos Particulares

- Determinar experimentalmente la CMC del emulsionante empleado (Tween 20)
- Determinar mediante la CMC el  $\Delta G$  de micelización
- Calcular el HLB del emulsionante empleado (Tween 20) mediante el método de Davies.
- Generar una emulsión ácido oleico-Tween 20-Agua mediante el método de punto de inversión de la emulsión (EIP).
- Determinar mediante estudios microscópicos el tamaño promedio de las partículas que componen la emulsión
- Plasmar el seguimiento del barrido de viscosidad en un diagrama ternario de composición del sistema ácido oleico - Tween 20 - agua.
- Obtener la viscosidad de la emulsión mediante el viscosímetro de Brookfield.
- Realizar un estudio microscópico capturando imágenes para ilustrar el efecto de la adición de agua.

## Introducción

Una emulsión se refiere a una dispersión coloidal de gotas de un líquido en otra fase líquida. Estos sistemas de dispersión están constituidos por dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa se encuentra en forma de pequeñas gotas, entre 0.1 a 10 $\mu$ m distribuidas en la fase continua o dispersante; son inestables, y si se les permite reposar por algún tiempo, las moléculas de la fase dispersa tienden a asociarse para constituir una capa que puede sedimentar o migrar a la superficie, según la diferencia de densidades entre las dos fases.

Las propiedades reológicas se pueden modificar mediante cambios en el tamaño de las partículas, cambios inducidos por la temperatura en la tensión interfacial y mediante la adición de surfactantes. <sup>15</sup>

Las emulsiones se clasifican según la distribución de sus componentes; si la fase oleosa se dispersa en la fase acuosa entonces se denomina emulsión aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés), en caso contrario si la fase acuosa se dispersa en la fase oleosa se denomina emulsión agua en aceite (W/O por sus siglas en inglés).

Las emulsiones tienen interés en diversas industrias: farmacéutica, cosmética, alimenticia, agroquímica. Dado sus productos derivan de dispersiones de dos o más materiales inmiscibles entre ellos, permiten incluir sustancias acuosas en materiales oleosos y viceversa. Estas sustancias pueden ser pigmentos, saborizantes, vitaminas, nutrimentos, sustancias activas, medicamentos, entre otros.

Por lo que en este proyecto de investigación se encuentra centrada en la preparación de emulsiones ácido oleico - Tween 20 – agua mediante el método Punto de Inversión de la Emulsión EIP. Este método tiene particular importancia puesto que es un método de baja energía que consiste en realizar un cambio en la composición del sistema.

Una clasificación de métodos de emulsificación es la que diferencia entre métodos de baja energía y métodos de alta energía. Los métodos de baja energía son considerados

métodos de formación espontánea, por lo que representan una alternativa eficiente y menos costosa que los procesos de alta energía pues aprovechan la energía química almacenada en el sistema para la formación de emulsiones e implica una inversión de fases; dicho fenómeno se refiere al proceso en el cual un sistema aceite en agua se convierte en agua en aceite y viceversa.

El saber lo innecesario que resulta la utilización de maquinaria y/o energía adicional a un método de emulsificación de baja energía explica el interés de este sobre un método de alta energía.

# 1. Generalidades

## 1.1 Emulsiones

Se define normalmente una emulsión como un sistema de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se dispersa en el otro en forma de pequeñas gotitas. <sup>2</sup>

La teoría más comúnmente aceptada, en relación con el tipo de emulsión, es la de Bancroft y sus colaboradores, que ha sido confirmada por los trabajos de Clowers. De acuerdo con esta teoría, la película de moléculas tensoactivas orientadas entre las dos fases de la emulsión se considera como una tercera fase, que presenta distintas tensiones superficiales con cada uno de los dos líquidos que forman la emulsión. En el caso de las emulsiones agua-aceite, si la película tiene una mayor afinidad por el agua que por el aceite, su tensión superficial será más baja del lado del agua, que del lado del aceite. La película tenderá entonces a curvarse de forma tal que reduzca la tensión superficial total; es decir, formará una curva con la cara de baja tensión superficial en el lado exterior y la de alta tensión en el lado interior, o lo que es lo mismo, se formarán glóbulos de aceite en el agua. Si la película tiene mayor afinidad por el aceite que por el agua, el efecto será inverso y tendremos una emulsión de agua en aceite. <sup>2</sup>

Las emulsiones son utilizadas en muchas industrias, incluidas las de alimentos, cosméticos, farmacia, entre otras. Generalmente hablando, una emulsión se forma cuando dos líquidos inmiscibles están sujetos a una fuerte tensión de corte en presencia de un agente tensoactivo. Estas se pueden clasificar en 2 tipos, aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O). <sup>10</sup>

En cuanto a tamaño de partícula las emulsiones pueden clasificarse en tres tipos: macroemulsiones, microemulsiones y nanoemulsiones. El tamaño de gota de la fase dispersa en macroemulsiones es  $> 0.1 \mu\text{m}$ . Son termodinámicamente inestables y se separan en dos fases con el tiempo. Se utilizan en muchas industrias, como la industria

alimentaria (mayonesa), la agricultura (herbicidas y pesticidas en aerosol), la detergencia y los cosméticos (cremas para la piel).

Las microemulsiones se forman cuando las interfases líquido-líquido entre dos o más líquidos inmiscibles se estabilizan por las moléculas de tensoactivo dando como resultado la formación de un estado transparente, ópticamente isotrópico y termodinámicamente estable (tamaño de partícula de 0.01 a 0.05  $\mu\text{m}$ ). La mayoría de las microemulsiones se estabilizan por anfífilos, pero se han realizado algunos intentos para estabilizar las microemulsiones sin moléculas tensioactivas. Estas microemulsiones se llaman microemulsiones libres de surfactante.

Las nanoemulsiones también se llaman miniemulsiones. Consisten en dispersión de aceite en agua con un tamaño de gotas en el intervalo de 100-600 nm. Son cinéticamente estables y termodinámicamente inestables a diferencia de las microemulsiones que son estables tanto cinética como termodinámicamente.<sup>11</sup>

Según la literatura, las nanoemulsiones pueden prepararse mediante métodos de emulsificación de alta energía o baja energía. Los métodos de emulsificación de alta energía requieren una gran energía mecánica generada por homogenizadores de alta presión o los generadores de ultrasonidos para producir gotas finas. Por el contrario, los métodos de emulsificación de baja energía pueden aprovechar la energía química almacenada en los ingredientes y producir las nanoemulsiones de forma casi espontánea, por lo que tienen una gran atracción tanto en el estudio teórico como en la aplicación práctica. Se ha reconocido que el cambio en la curvatura espontánea de los tensoactivos durante el proceso de emulsificación es un factor clave para la formación de nanoemulsiones, que se puede lograr cambiando la temperatura (temperatura de inversión de fase, método PIT) o cambiando el volumen fracción de agua o aceite (punto de inversión de la emulsión, método EIP).<sup>23</sup>

Las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de adsorción en las superficies de las gotas. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite apolar. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (oil-in-water, o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (water-in-oil, w/o). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente

emulsificante. Generalmente se suele cumplir la regla de Bancroft: la fase continua es aquella la cual solubiliza al agente emulsificante. La naturaleza anfótera de los agentes tensoactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB (balance hidrófilo-lipófilo). Se han establecido varias ecuaciones para calcular los valores de HLB (método de Davies, método de Griffin) y a los agentes tensoactivos menos hidrófilos les ha asignado los valores de HLB más bajos. Sin embargo, el número de HLB es asignado al agente tensoactivo puro y suele diferir del comportamiento de este en disolución. El valor HLB puede variar en función del tipo de electrolito, temperatura y tipo de aceite debido a que modifican la geometría de la capa de agentes tensoactivos en la interfase y por lo tanto varían su curvatura preferida. <sup>1</sup>

## 1.2 Agentes tensoactivos como emulsionantes

Hay una diversidad de derivados de los aceites y las grasas cuya importancia industrial es debida a su capacidad para modificar las propiedades de los líquidos en su superficie, cuando están disueltos en ellos; dichos productos se pueden clasificar bajo la amplia designación de materiales tensoactivos. De acuerdo con sus diferentes usos, se clasifican como: agentes detergentes, agentes humectantes, agentes emulsionantes, agentes dispersantes, agentes espumantes, etc.

Los ácidos grasos son muy adecuados para la preparación de agentes tensoactivos, por su estructura molecular específica. Los ácidos, utilizables comercialmente, constan, en su mayor parte, de una cadena hidrocarbonada lineal, de 12 a 18 átomos de carbono, terminadas en un grupo carboxílico activo, ver Ilustración 1. Cuando el hidrógeno terminal del grupo carboxílico se sustituye por un metal alcalino, o cuando, por cualquier otro medio, se transforma en un grupo de naturaleza hidrofílica, la molécula resultante queda dotada de ciertas propiedades peculiares. El extremo no oxigenado de la molécula tendrá afinidad por las grasas, hidrocarburos alifáticos y compuestos análogos, de cadena larga; mientras que el extremo opuesto tendrá atracción por el agua y soluciones acuosas. Así, dentro de la misma molécula, tendremos una doble afinidad por sustancias de naturaleza enteramente diferente. Además, los dos extremos de la molécula están lo suficientemente separados para que actúen, según su afinidad, simultánea o independientemente.



Todos los productos tensoactivos que son eficaces como agentes emulsionantes reducen marcadamente la tensión superficial entre las dos fases líquidas.

En general, los agentes tensoactivos fácilmente solubles en el agua y escasamente solubles en los aceites, forman emulsiones del tipo aceite en agua, mientras que los más solubles en los aceites, forman emulsiones del tipo agua en aceite.

La influencia del agente emulsionante sobre el tipo de emulsión no es absoluta. En ocasiones, es posible producir emulsiones de un tipo u otro según sea el método de mezcla empleado en la preparación. <sup>2</sup>

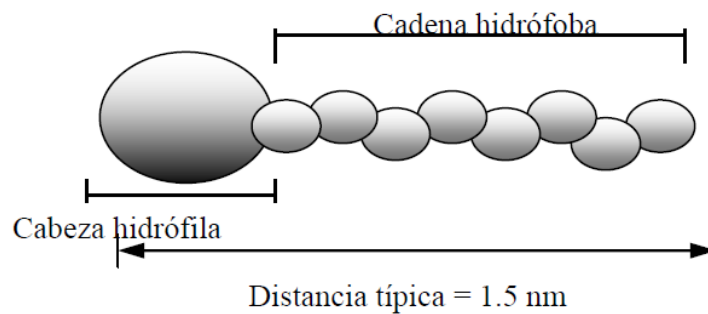
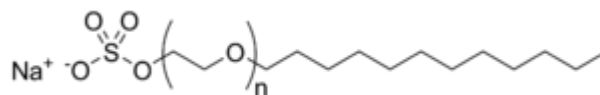


Ilustración 1. Molécula de agente tensoactivo <sup>1</sup>

### 1.2.1 Clasificación de agentes tensoactivos

Los agentes tensoactivos se pueden clasificar en función de su carga:

- i) Aniónicos: se trata de los agentes tensoactivos que presentan en la parte polar carga negativa. Todos ellos poseen un contraión positivo que suele ser el  $\text{Na}^+$ . (Ejemplo; lauril éter sulfato sódico)



- ii) Catiónicos: Los agentes tensoactivos presentan en la parte polar carga positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ) y contra-iones negativos como el  $\text{Br}^-$ .

- iii) Zwitteriónicos: Estos agentes tensoactivos contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contra - iones
- iv) No-iónicos: Los no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos,  $-(O CH_2-CH_2)_m OH$ , que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno.

La parte hidrófoba del agente tensoactivo generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos olefinicos.<sup>1</sup>

### 1.2.2 Micelas

En soluciones diluidas, las moléculas de surfactante se encuentran en el seno del medio acuosa en forma de monómeros, pero a partir de cierta concentración llamada concentración micelar crítica (CMC), la fase acuosa se satura y la adición de nuevas moléculas de surfactante ocasiona la formación de agregados de tipo coloidal llamados micelas. Estos agregados pueden agrupar varias decenas y hasta centenas de moléculas, y su dimensión y estructura depende de la naturaleza del surfactante y del ambiente fisicoquímico. Por encima de la concentración micelar crítica, no se siguen adsorbiendo moléculas adicionales en la interfase y por lo tanto la tensión interfacial permanece prácticamente constante.<sup>12</sup>

La teoría micelar se ha desarrollado de manera incierta y en algunos aspectos sujetos a discusión todavía. Hartley propuso una estructura micelar de forma esférica y tamaño coloidal con los grupos polares orientados hacia el medio (considerado medio acuoso).<sup>17</sup>

Mc Bain propuso el modelo lamelar. Harkins considero la posibilidad de micelas cilíndricas, y otros investigadores han propuesto estructuras elipsoidales.<sup>17</sup>

#### 1.2.2.1 Cristales Líquidos

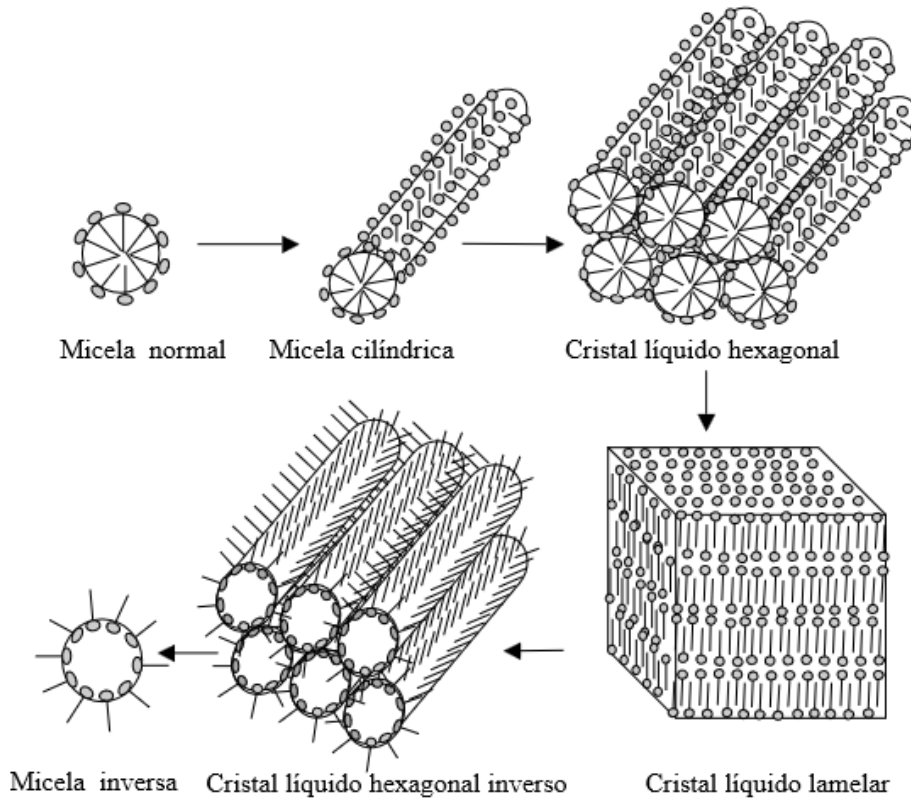
Cuando la fracción en volumen de micelas es alta, y la concentración de surfactante se incrementa, las micelas pueden empaquetarse debido al aumento de las interacciones intermicelares, dando lugar a fases con estructuras de cristales líquidos (ilustración 2) conocidos también como mesofases o fases intermedias.

Los cristales líquidos poseen una estructura con un grado de orden intermedio entre los líquidos y los sólidos cristalinos. Las moléculas individuales dentro del cristal líquido poseen una orientación restringida y una libertad relativa de movimiento. Las estructuras de cristal líquido comúnmente encontradas en los sistemas agua- surfactante son de tipo: lamelar, hexagonal y cúbica.

El cristal líquido lamelar (ilustración 2) está conformado por bicapas de moléculas de surfactante que se alternan con capas de agua. Es una mesofase ligeramente traslúcida y muestra propiedades semifluidas.

El cristal líquido hexagonal (ilustración 2), de acuerdo con el análisis por rayos-x, consiste en la disposición hexagonal de micelas cilíndricas. A nivel macroscópico, esta mesofase se asemeja a un gel transparente exhibiendo una viscosidad mayor que la del cristal líquido lamelar.

Los cristales líquidos cúbicos pueden poseer diferentes microestructuras, entre las cuales se encuentran la fase micelar cúbica, normal y reversa, formada por empaquetamiento de 7 pequeñas micelas (normales o inversas) y la fase cúbica bicontinua. Son mesofases isotrópicas muy viscosas y transparentes. <sup>12</sup>

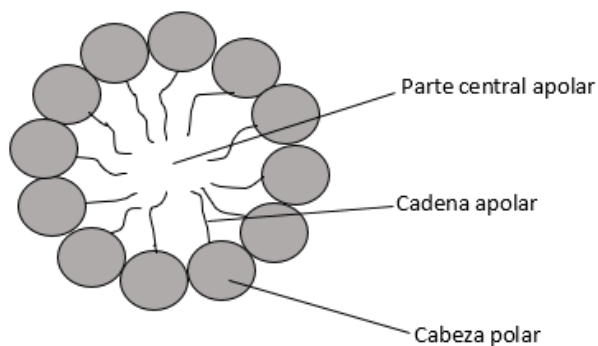


*Ilustración 2. Secuencia del proceso de autoagregación de las moléculas de surfactante con el aumento de la concentración.<sup>12</sup>*

### 1.2.3 Agentes tensoactivos en la interfase

Debido a la baja solubilidad de las cadenas de los hidrocarburos en el agua, los agentes tensoactivos tienden a minimizar la interfase o la superficie de contacto agua-hidrocarburo en la disolución acuosa. Para ello, existen dos posibles mecanismos: A bajas concentraciones de agente tensoactivo, las moléculas se acumulan en la interfase agua-aire, de manera que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua. Sin embargo, por encima de cierta concentración, conocida como la concentración micelar crítica (CMC), la interfase se ocupa completamente de moléculas de agentes tensoactivos y éstas se asocian formando agregados. La interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se dirigen hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia

la disolución. Estos agregados, denominados micelas, pueden tomar varias formas y tamaños en función de la concentración y naturaleza del tensoactivo. La ilustración 3 muestra una típica micela esférica.<sup>1</sup>

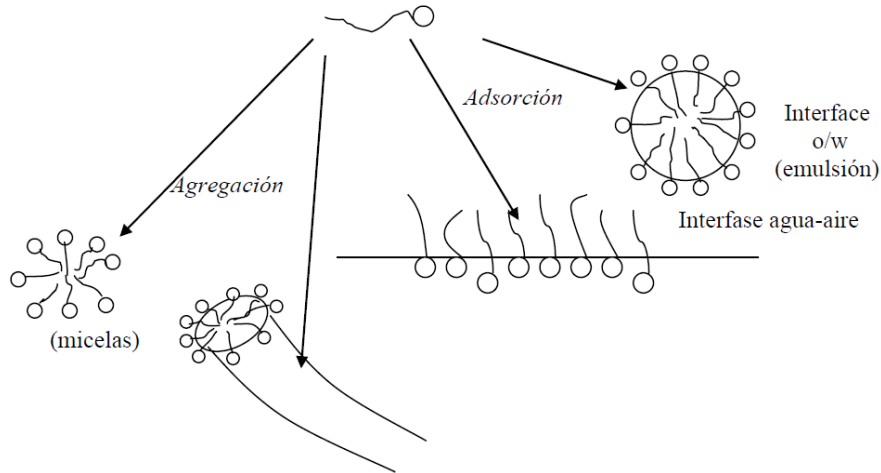


*Ilustración 3. Micela esférica.<sup>1</sup>*

Una manera para determinar la CMC es graficar la tensión superficial frente al logaritmo natural de la concentración expresada en Molaridad. Se observará una inflexión muy notoria en la pendiente de las curvas el cual indica la CMC. Es conveniente tomar para el cálculo los puntos de la curva alejados de la zona de cambio de pendiente y extrapolarla hasta lograr la intersección de ambas rectas.

El valor de la tensión superficial puede ser obtenido por distintos métodos y uno de ellos es con el método de Du Noüy.

En los procesos de adsorción en la interfase y micelización, las cadenas de hidrocarburos tienden a minimizar el contacto con las moléculas de agua. La interacción entre las cadenas de hidrocarburos y las moléculas de agua que las rodean son entrópicamente desfavorables. La interacción atractiva que ocurre entre los grupos apolares y la cual hace que se agreguen se denomina efecto hidrófobo. La ilustración 4 muestra esquemáticamente varias conformaciones de los tensoactivos en disolución y en la interfase agua-aire.



*Ilustración 4. Mecanismos de adsorción de los tensoactivos en las interfases de las emulsiones e interfase agua-aire<sup>1</sup>*

En la interfase, las moléculas de los tensoactivos experimentan menos interacciones con otras moléculas y por lo tanto llevar una molécula de la disolución a la interfase requiere energía.

La energía libre,  $\Delta G$ , necesaria para crear una unidad de superficie se denomina la energía libre superficial y se define en términos de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

*Ecuación 1. Energía libre superficial*

donde  $\gamma$  es la tensión superficial. La energía libre superficial es igual a la tensión superficial de un líquido, y por lo tanto se puede expresar tanto como energía por unidad de área ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) o por la fuerza por unidad de distancia ( $\text{N}/\text{m}$ ).

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertemente atractivas muestran altas tensiones superficiales. Por ejemplo, para comprobar la relación que existe entre las fuerzas intermoleculares con la tensión superficial podemos observar a tres líquidos distintos a 20 °C: El mercurio (enlaces metálicos) tiene una tensión superficial de 485 mN/m, el agua (principalmente enlaces de hidrógeno) 73 mN/m, y el n-heptano (fuerzas de dispersión) 20 mN/m. La tensión superficial de los líquidos puede ser afectada por la adición de tensoactivos debido a que éstos disminuyen la tensión superficial del líquido al concentrarse

en la interfase agua-aire. De esta manera, la concentración de los tensoactivos es mayor en la interfase que en la disolución y este exceso de concentración de tensoactivos se denomina el exceso superficial de Gibbs,  $\Gamma$ . El modelo de Gibbs relaciona el exceso superficial de tensoactivos ( $\Gamma$ ), la concentración de tensoactivos en disolución (C), y la tensión superficial del líquido ( $\gamma$ ). Para los tensoactivos no-iónicos, por ejemplo, se define  $\Gamma$ :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln C} \right)_{P,T} \quad \text{Ecuación 2. Exceso superficial de Gibbs}$$

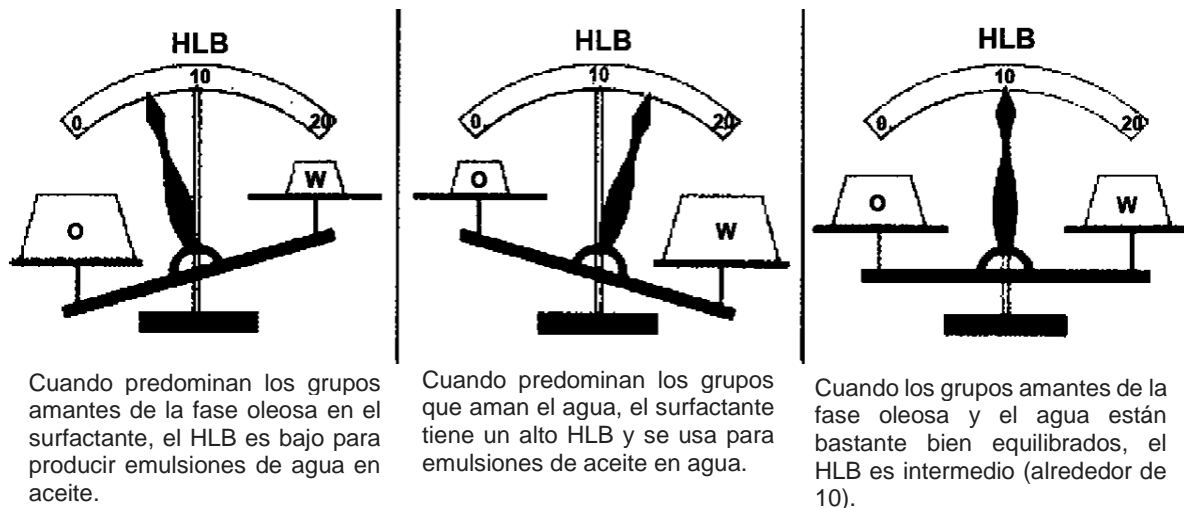
Siendo una ecuación válida para concentraciones bajas de tensoactivos donde la actividad es equivalente a la concentración. Mediante esta expresión se puede determinar el exceso de concentración superficial a partir de medidas de tensión superficial. <sup>1</sup>

#### 1.2.4 Equilibrio o Balance Hidrofílico- Lipofílico

Lo que hace el sistema HLB es ayudar a ahorrar tiempo en la selección de emulsionantes, ICI (ICI Americas Inc.) introdujo a finales de la década de 1940 un esquema sistemático de algunos emulsionantes que pueden ser adecuados para alguna aplicación dada. Esto se llama el Sistema HLB - las letras que significa HLB "Equilibrio hidrófilo-lipófilo. Brevemente, el Sistema HLB le permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que desea emulsionar, y luego elegir un emulsionante o una mezcla de emulsionantes con este mismo número. Al menos, este es el principio del sistema. En la práctica, desafortunadamente, la tarea nunca es simple. Pero el sistema HLB proporciona

una guía útil: una serie de señales para guiarlo a través de canales donde prácticamente no existen otros marcadores. La ilustración 5 explica el efecto del efecto del HLB.

*Ilustración 5. Efecto del HLB* <sup>13</sup>



La definición de HLB está basada en el hecho de que cualquier molécula de emulsionante contiene en ella grupos hidrofílicos y lipofílicos. La relación existente entre las proporciones en peso en que ambos se encuentran en la molécula se define como valor HLB. Así pues, el aumento del valor HLB significa un aumento en el carácter hidrofílico del emulgente; en el cuadro siguiente se exponen los valores HLB requeridos para diferentes aplicaciones. La Tabla 1 muestra los valores de HLB en un emulsionante y sus aplicaciones.<sup>13</sup>

*Tabla 1. Valores de HLB y aplicaciones.*

HLB	Aplicación
3-6	Emulsionantes para sistemas W/O (agua en aceite)
7-9	Productos humectantes
8-15	Emulsionantes para sistemas O/W (aceite en agua)
13-15	Detergente
15-18	Solubilizantes



a) *HLB requerido*

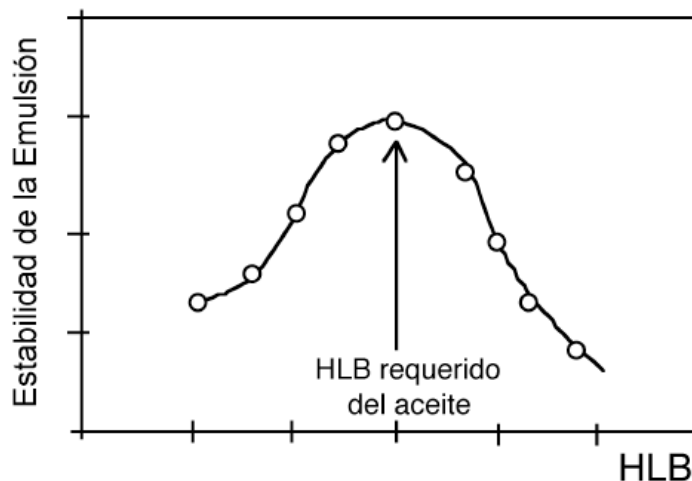
El HLB que corresponde al máximo de estabilidad de una emulsión O/W se llama el HLB requerido del aceite; éste HLB requerido es una propiedad del aceite, por tanto, se le supone independiente del surfactante utilizado en la mezcla.

Utilizando este aceite (de HLB requerido conocido), uno de los surfactantes de base (de  $HLB_1$  conocido) y algún otro surfactante (de  $HLB_x$  desconocido), se preparan una serie de emulsiones y se obtiene el máximo de estabilidad para una cierta mezcla  $x_1$ ,  $x_x$ , tal que:

$$HLB_{req} = x_1HLB_1 + x_xHLB_x \quad \text{Ecuación 3. Determinación de HLB requerido}$$

Esto permite calcular el  $HLB_x$ . Se puede, por tanto, determinar experimentalmente el HLB requerido por los aceites y el HLB de un surfactante.<sup>22</sup>

La Gráfica 1 muestra la estabilidad de una emulsión en función del HLB;



Gráfica 1. Estabilidad de una emulsión O/W en función del HLB de la mezcla de surfactantes utilizada.<sup>22</sup>

El HLB requerido para una emulsión de ácido oleico, según la ICI (ICI Americas Inc.), es de  $17 \pm 1$  unidades.<sup>13</sup>

b) *Cálculo de HLB de un tensoactivo*

Existen métodos para encontrar el valor de HLB de un nuevo agente tensoactivo. Griffin desarrollo ecuaciones simples que se pueden utilizar para obtener una estimación

con ciertos compuestos. Se ha demostrado que la capacidad de un compuesto para dispersarse sobre una superficie está relacionada con su HLB. En otro método, se ha observado una relación lineal entre HLB y el logaritmo de la constante dieléctrica para un número de tensoactivos no iónico. Un método interesante que ha sido desarrollado por Davies se relaciona con sus estudios sobre las velocidades relativas de coalescencia de las emulsiones O/W y W/O. De acuerdo con Davies, los grupos hidrófilos sobre la molécula de surfactante hacen una contribución positiva al número de HLB, mientras que los grupos lipófilos ejercen un efecto negativo. Davies calculó estas contribuciones y las denominó números de grupo HLB. Si se conoce la estructura molecular del tensoactivo, simplemente se suman los distintos números de grupo de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$HLB = \sum(\text{número de grupo hidrófilicos}) - m(\text{número de grupo hidrofóbico}) + 7$$

*Ecuación 4. Determinación de HLB del surfactante por el método de Davies.*

Donde m es el número de grupos -CH<sub>2</sub>- presentes en el tensoactivo.<sup>20</sup>

La Tabla 2 muestra las contribuciones que cada grupo hidrofílico o lipofílico realiza en el cálculo del HLB según Davies.

*Tabla 2. Contribuciones de los grupos hidrofílicos y lipofílicos.<sup>20</sup>*

Grupos hidrofílicos

-SO <sub>4</sub> Na	38.7	Ester libre	2.4
-COOK	21.1	-COOH	2.1
-COONa	19.1	-OH libre	1.9
-N< (amina terciaria)	9.4	-O-	1.3
-Ester (sorbitán)	6.8	-OH (sorbitán)	0.5
-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	0.33	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-	0.15

Grupos lipofílicos >CH-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>, =CH- 0.475 por átomo de carbono

c) *Relación entre HLB y las propiedades*

Las numerosas relaciones que se han propuesto para relacionar el HLB de un surfactante a sus propiedades tienden a indicar que el HLB tiene una significación

fundamental escondida. Sin embargo, existen ciertos límites en la utilización de estas relaciones, ya que estas relaciones se cumplen perfectamente para una familia de surfactantes (variando la longitud de la cadena hidrofílica polióxido de etileno o de la cadena lipofílica), pero ellas presentan incoherencias cuando se realizan comparaciones entre familias.

El interés de estas relaciones es que estas propiedades pueden relacionarse con ciertos conceptos fundamentales. Rosen (1978) y Becher (1967) mencionan numerosas referencias que muestran que el logaritmo de la concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante varía de manera lineal con: (1) el número de grupos metileno de la parte lipofílica para un grupo hidrofílico dado. (2) El número de grupos óxido de etileno EON de la parte hidrofílica para un grupo lipofílico dado.

Estas relaciones experimentales tienen un soporte fundamental que proviene de la termodinámica de micelización:

$$CMC = constante \exp(-n\Delta G/RT)$$

*Ecuación 5. Determinación de la concentración micelar crítica*

donde "n" es el número de grupos metileno y  $\Delta G$  la energía de libre de transferencia de un grupo  $-CH_2-$  desde la solución hasta el interior de la micela.<sup>22</sup>

Las concentraciones micelares críticas (CMC) de disoluciones pueden determinarse experimentalmente a partir de cambios en propiedades físicas, como la luz dispersada, tensión superficial, presión osmótica, conductividad eléctrica, etc. Con cualquiera de ellas será necesario realizar series de medidas de la magnitud estudiada a diferentes concentraciones y a temperatura constante; el valor de la CMC será aquel en el que exista una transición entre una zona con monómeros y micelas y otra sólo con monómeros.<sup>14</sup>

#### *d) Tensión superficial*

Entre las superficies o caras de un medio dispersante y de las películas dispersas se genera una tensión interfacial (fenómeno de tensión superficial). Las moléculas del interior de un líquido homogéneo son igualmente atraídas en todas las direcciones por las moléculas circundantes. Son libres de moverse en todas las direcciones. En cambio, las moléculas de la superficie del líquido son atraídas hacia abajo y hacia los lados más no

hacia arriba, salvo como consecuencia de la poca atracción de las moléculas del aire sobre el líquido. Por tanto, estas moléculas de la superficie no son tan libre de moverse como las del interior. Ellas se mantienen unidas unas a otras y de este modo forman una membrana sobre la superficie del líquido.

La fuerza con que estas moléculas superficiales son retenidas y aglutinadas se denomina tensión superficial del líquido. Y ella tiene como fundamental requisito la reducción de la tensión interfacial, sin que ello implique necesariamente que por este solo hecho se asegure la estabilidad de la emulsión dada. Los emulsificantes tienen entonces la misión de reducir la energía o tensión superficial de la fase dispersa respecto a la fase dispersante y de este modo dificultar la agregación de esas partículas dispersas.

La estabilización de las emulsiones se genera mediante tres mecanismos diferentes;

1) Formación de una capa o película fuerte de emulsificante alrededor de las gotitas individuales del líquido suspendido, 2) Existencia o formación de una capa electrostáticamente cargada en la superficie de las gotitas individuales, 3) Incremento de la viscosidad del medio de dispersión. Al aumentar la viscosidad del dispersante, el movimiento browniano se hace más lento (movimiento en zig-zag), las posibilidades de las partículas para aglomerarse son menores y por tanto se reduce la probabilidad de sedimentación de las partículas o formación de la crema o nata por flotación.<sup>21</sup>

### 1.3 Causas de inestabilidad de las emulsiones

Al ser termodinámicamente inestables, las emulsiones tienden a separar sus fases, al igual que ocurre con las suspensiones (ver ilustración 6). Esta inestabilidad se puede dividir en dos grupos:

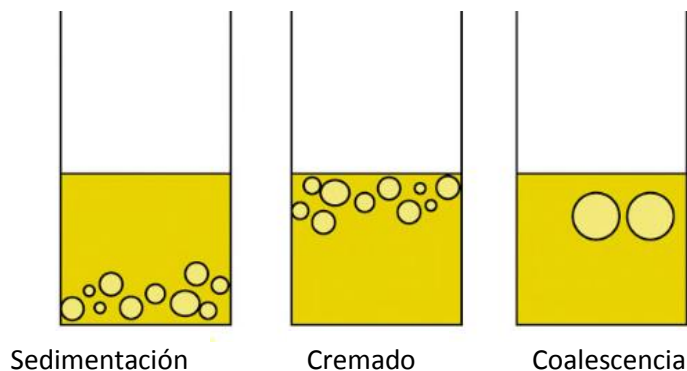
- Inestabilidad reversible;
  - Cremado y sedimentación
  - Floculación
- Inestabilidad irreversible;
  - Coalescencia o rotura de emulsión
  - Inversión de fases

### 1.3.1 Cremado y sedimentación

Como consecuencia de las diferentes densidades de los líquidos, las gotitas de la fase interna tienden a concentrarse, de modo que, si la fase interna es de menor densidad que la fase externa, esa aglomeración se dirige hacia la superficie. A este tipo de concentración se le denomina cremado.

Si la densidad de la fase interna es mayor que la de la fase externa, se van aproximando y concentrando las gotitas, pero sedimentando. A este tipo de concentración se denomina sedimentación.

Ambas situaciones son reversibles, es decir, mediante agitación se vuelve a obtener la emulsión inicial.



*Ilustración 6. Proceso de cremado, sedimentación y coalescencia.<sup>9</sup>*

### 1.3.2 Floculación

Como en las suspensiones, como consecuencia de las fuerzas atractivas y repulsivas entre gotas de la fase dispersa, van chocando unas con otras y se van agregando, pero sin perder el grado de dispersión, es decir, no contactan unas con otras y no pierden su individualidad. Si volvemos a agitar, se rehace la emulsión original. En ocasiones se fuerza la floculación, ya que posteriormente se pueden re-emulsionar. A veces estos flóculos actúan como gotitas individualizadas que pueden subir a la superficie o sedimentar.

### 1.3.3 Coalescencia

Las gotitas de fase interna que estaban agregadas como flóculos terminan uniéndose al cabo del tiempo unas con otras perdiendo su individualidad y se pierde también el grado de dispersión. De este modo, estas gotas grandes terminarían dirigiéndose a la superficie o sedimentado, rompiéndose de forma irreversible la emulsión. Esto se debe a que la película no está bien formada por poseer características inadecuadas.

### 1.3.4 Inversión de fases

Por lo general es irreversible. Puede ocurrir por:

*e) Pérdida de la fase externa*

(Evaporación del agua de una emulsión O/W). Lo que sucede es que se va disminuyendo tanto la fase acuosa, que se invierte la emulsión a W/O.

*f) Modificación de la temperatura*

Una modificación en la temperatura trae como consecuencia una modificación en la solubilidad del tensoactivo usado. Como el emulgente hace que la fase externa sea aquella en la que él es más soluble, al modificar su solubilidad, se puede modificar la fase interna y convertirla en fase externa.<sup>9</sup>

## 1.4 Métodos de Formación de emulsiones

Las emulsiones pueden prepararse mediante 4 métodos principales.

- **Adición de la fase interna a la fase externa.** Por lo general éste es el método más satisfactorio para preparar emulsiones, dado que siempre existe un exceso de fase externa que promueve el tipo de emulsión deseado. Si la fase externa es agua y la fase interna es aceite, las sustancias hidrosolubles se disuelven en agua y las sustancias liposolubles se mezclan completamente en el aceite. La mezcla oleosa se agrega en fracciones a la preparación acuosa agitando constantemente. A veces, para poder lograr una mejor emulsificación durante la preparación no se mezcla toda el agua con el agente emulsificante hasta que se forme la emulsión con el aceite; después se agrega el agua restante.

- **Adición de la fase externa a la fase interna.** Utilizando una emulsión W/O como ejemplo, el agregado de agua (fase externa) al aceite (fase interna) promueve la formación de una emulsión O/W debido al predominio de la fase oleosa. Después del agregado adicional de agua debe producirse la inversión de la fase para formar una emulsión O/W. Este método es especialmente útil y exitoso sobre todo cuando agentes como la goma arábiga, el tragacanto o la metil celulosa se mezcla en primer lugar con el aceite, lo que permite la dispersión sin humectación. Luego se agrega el agua y eventualmente se forma una emulsión O/W. Esta técnica de “goma seca” es un método rápido para preparar pequeñas cantidades de emulsión.
- **Mezcla de las dos fases después de calentar cada una.** Este método se utiliza con ceras u otras sustancias que requieren fusión. Los agentes emulsificantes liposolubles, los aceites y las ceras se fusionan y se mezclan completamente. Los componentes hidrosolubles disueltos en agua se calientan a una temperatura ligeramente mayor que la de la fase oleosa. Luego se mezclan las dos fases y se revuelve hasta que la mezcla se enfríe. Por motivos prácticos, la solución acuosa se agrega a la mezcla oleosa, aunque ese procedimiento no es imprescindible. Este método se utiliza a menudo en la preparación de ungüentos y cremas.
- **Adición alternada de las dos fases al agente emulsificador.** Si se prepara una emulsión O/W se agrega una fracción de aceite a todos los agentes emulsificantes liposolubles mientras se remueve y luego se agrega una cantidad igual de agua que contiene a todos los agentes emulsionantes hidrosolubles revolviendo hasta que se forme la emulsión. Posteriormente se agrega en forma alternada fracciones de aceite y agua hasta la formación del producto final. La alta concentración de agente emulsificante en la emulsión original facilita la emulsificación inicial y la gran viscosidad aporta una emulsificación efectiva que determina la formación de pequeñas gotitas en la emulsión. Este método a menudo se utiliza exitosamente en jabones.<sup>20</sup>

## Emulsificación por Inversión de fase

Se dice que una emulsión se invierte cuando pasa de emulsión O/W a W/O o viceversa. A veces la inversión puede ser producida por el agregado de un electrolito o por cambios en la relación fase-volumen. Por ejemplo, una emulsión O/W con estearato de sodio como emulsionante puede invertirse por el agregado de cloruro de calcio porque el estearato de calcio que se forma es un emulsionante lipófilo y favorece la formación de un producto W/O.

La inversión puede verse con frecuencia cuando una emulsión, preparada por calentamiento y mezclando las dos fases, se enfría. Esto se debe presumiblemente a los cambios de las solubilidades de los agentes emulsionantes que dependen de la temperatura.<sup>20</sup>

La inversión de fase en emulsiones puede ser de dos tipos: inversión de fase catastrófica (CPI) e inversión de fase de transición (TPI). Las emulsiones se llaman normales cuando el emulsionante es más soluble en la fase continua. Se llaman anormales si el emulsionante es más soluble en la fase dispersa. Las emulsiones anormales son altamente inestables. Solo se pueden mantener en este estado bajo una mezcla vigorosa y por un corto período de tiempo. Una inversión de fase catastrófica se produce entre una emulsión normal y una anormal, mientras que una inversión de transición es un proceso que ocurre entre dos emulsiones normales.

La técnica de CPI se usa a menudo cuando se necesita dispersar un aceite muy viscoso. En la mayoría de los casos, consiste en agregar agua poco a poco a la fase oleosa en la que inicialmente se disolvió o dispersó un surfactante hidrófilo. Al principio, se prepara una emulsión anormal de W/O. La tasa de coalescencia de las gotas de agua aumenta considerablemente a medida que aumenta la fracción de agua en la emulsión. Después de agregar una cierta cantidad de agua, el equilibrio entre la tasa de coalescencia de gotitas y la tasa de ruptura de las gotitas (es decir, la formación de gotitas) ya no puede mantenerse y la emulsión anormal cambia irreversiblemente a una emulsión normal de O/W.

Contrariamente a la inversión de fase catastrófica, la inversión de fase de transición es un proceso gradual. El cambio en la fase continua ocurre debido a un cambio continuo en la afinidad del surfactante hacia la fase dispersa. Este proceso es reversible, es decir, el estado inicial de la emulsión se puede restaurar si se invierte el cambio en la variable. La TPI permite la preparación de nanoemulsiones y puede inducirse por factores como la temperatura, la concentración de sal o el pH. Dentro de un rango limitado de HLB, también



puede ocurrir al cambiar la relación de aceite a agua a una temperatura constante. Esta última técnica se conoce como el método del Punto de Inversión de Emulsión (EIP).

Para preparar nanoemulsiones, los métodos de Punto de Inversión de Emulsión (EIP) y Temperatura de Inversión de Fase (PIT) son los más utilizados. Se describen con más detalle en los párrafos siguientes.<sup>16</sup>

- El método PIT

El método de temperatura de inversión de fase (PIT) fue introducido por Shinoda et. al. Utilizaron tensoactivos etoxilados no iónicos cuyas propiedades en la interfaz de las gotitas dependen en gran medida de la temperatura. Estos tensoactivos se someten a la deshidratación de la cadena de óxido de polietileno con el aumento de la temperatura. Como consecuencia, los surfactantes se vuelven más lipófilos. Las mezclas de aceite, agua y surfactante se preparan a su temperatura de inversión de fase (PIT), también conocida como temperatura del equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB), que es la temperatura por la cual las afinidades del surfactante para el agua y el aceite están equilibradas. Luego, las soluciones se calientan o enfrían rápidamente para obtener emulsiones de agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W) respectivamente.

Disminución de temperatura



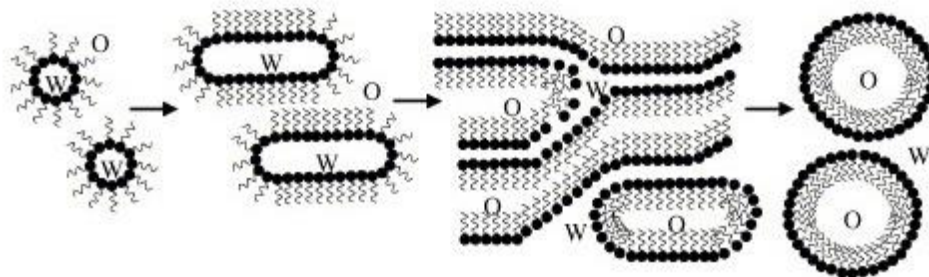


Ilustración 7. Esquema del procedimiento de emulsificación PIT. <sup>16</sup>

De hecho, a baja temperatura, se pueden formar macroemulsiones de O/W y son bastante estables ya que el surfactante tiene más afinidad con la fase acuosa. Al aumentar la temperatura, la estabilidad de la emulsión O/W disminuye y la macroemulsión finalmente se resuelve a la temperatura HLB (tanto las emulsiones O/W como W/O son inestables).

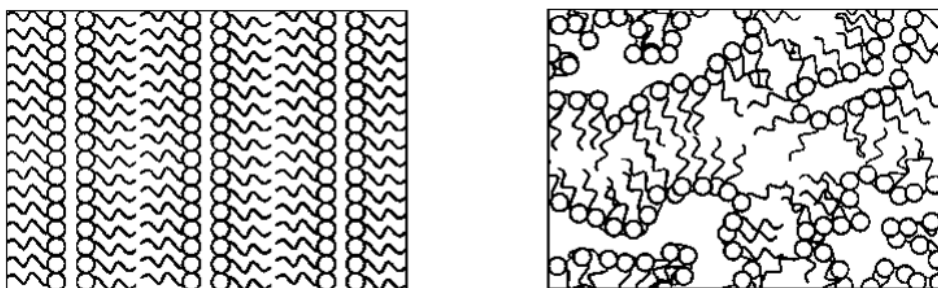
A temperaturas más altas, las emulsiones de W/O se vuelven estables. Al preparar la emulsión en la región del PIT y proceder a un rápido enfriamiento (o calentamiento), el sistema se somete a una inversión de transición y se pueden producir nanoemulsiones (Ilustración 7).

Las temperaturas de HLB se pueden medir con conductimetría, aumentando gradualmente la temperatura hasta que se produce un salto de conductividad. También pueden determinarse mediante la observación visual de la separación de fases. El valor PIT depende de la relación de volumen de fase, la naturaleza del aceite y el tipo de surfactante. Si el surfactante es mono distribuido, entonces el PIT es independiente de su concentración. Los surfactantes comerciales generalmente muestran una cierta polidispersidad en el número de grupos de óxido de etileno. Dado que los surfactantes más etoxilados imponen su comportamiento en la interfaz, la temperatura del HLB aumenta con la disminución de la concentración de estos surfactantes comerciales. Este efecto se vuelve menos importante a altas concentraciones de surfactante.

Generalizado por el concepto de diferencia de afinidad del surfactante (SAD), el método PIT se puede aplicar utilizando otros parámetros en lugar de la temperatura. También puede considerarse la concentración de sal o el valor de pH. Estas últimas técnicas tienen algunas ventajas sobre su contraparte térmica, ya que no requieren un surfactante sensible a la temperatura y no darían como resultado una degradación térmica

final. Sin embargo, estos cambios a menudo se pueden aplicar en una sola dirección. Por ejemplo, el aumento de la salinidad se puede obtener fácilmente agregando una pequeña cantidad de salmuera concentrada, mientras que disminuirla cambiaría considerablemente la composición de la emulsión general.

En cuanto a la emulsificación EIP, el tamaño de las gotitas de nanoemulsión está gobernado por la estructura del surfactante (bicontinua o laminar (Ilustración 8)) presente en el punto de inversión de fase. Uno de los requisitos principales para la formación de nanoemulsiones O/W con el tamaño de gota más pequeño es lograr una solubilización completa de la fase oleosa a la temperatura HLB; si hay agua en exceso, actúa como un medio de dilución para las gotas de aceite dispersas y viceversa si se desea la preparación de pequeñas gotas de agua en aceite. El ciclo de temperatura alrededor del PIT también puede mejorar el tamaño de las gotitas de nanoemulsión porque aumenta la concentración de anfífilos que quedan atrapados en la región interfacial.

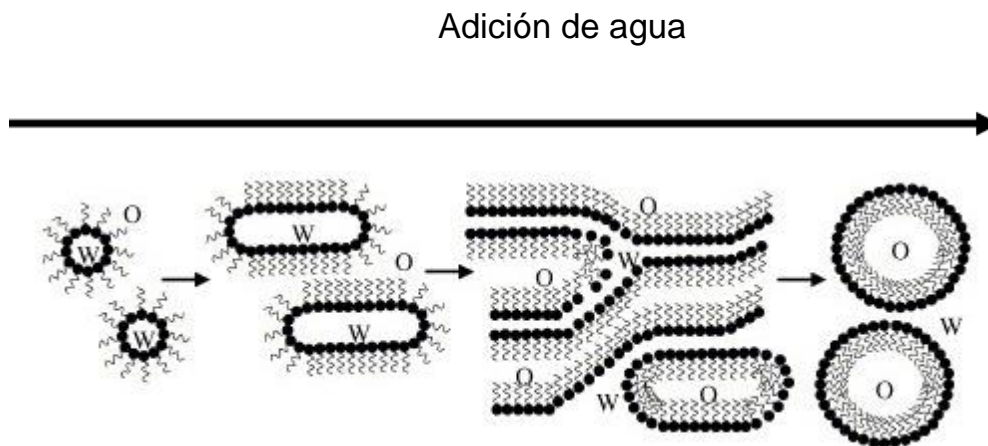


*Ilustración 8. Estructuras de surfactantes lamelares (izquierda) y bicontinua (derecha).<sup>16</sup>*

Otro parámetro para tener en cuenta para la preparación exitosa de nano gotas finas es la velocidad de enfriamiento o calentamiento. Si el proceso de enfriamiento o calentamiento no es lo suficientemente rápido, predomina la coalescencia y se forman emulsiones gruesas polidispersas. También se demostró que se obtienen emulsiones de tipo O/W relativamente estables cuando el PIT de los sistemas respectivos es aproximadamente de 20 a 65 ° C más alto que la temperatura de almacenamiento. Finalmente, la estabilidad de las nanoemulsiones disminuye con el aumento de la solubilidad del aceite en la fase continua, ya que produce un aumento en la velocidad de difusión del aceite.<sup>16</sup>

- El método EIP

En este método, el cambio en el radio de curvatura espontáneo se obtiene cambiando la composición a temperatura constante. Al agregar agua a las mezclas de aceite / surfactante, las gotas de agua se forman primero en una fase continua de aceite. Con el aumento del volumen de agua, la curvatura espontánea del surfactante cambia de estabilizar una emulsión W/O a una emulsión O/W a través del Punto de inversión de emulsión (Ilustración 9).<sup>16</sup>



*Ilustración 9. Esquema del procedimiento de emulsificación EIP.* <sup>16</sup>

En el EIP, la afinidad del surfactante hacia ambas fases se equilibra y se forma una fase de microemulsión o cristal líquido laminar con posible exceso de agua y formas de aceite (Ilustración 8). La tensión interfacial alcanza un mínimo y el sistema cruza un punto de curvatura espontánea igual a cero. Cuando el sistema se diluye más con agua, esta estructura se rompe en una nanoemulsión O/W.

Las nanoemulsiones que utilizan el método EIP se obtienen según el orden de adición de los componentes y si la relación agua / aceite está por encima de un determinado valor, que se puede determinar con un diagrama de fase. Por encima de este valor, se puede agregar el exceso de agua sin afectar el tamaño de la gota. Es necesaria una concentración mínima de surfactante para la preparación de gotitas de tamaño submicrométrico, ya que el aceite tiene que solubilizarse completamente en el EIP. Además, la distribución de tamaño resultante depende principalmente de la relación de

surfactante a aceite, lo que sugiere que el tamaño de las gotas está gobernado por la estructura en el punto de inversión.<sup>16</sup>

## Geles

La terminología en cuanto a este concepto es confusa y no existen dos libros que clasifiquen de la misma manera los geles, las jaleas, los magmas, las leches y otras mezclas. La definición de gel establecida en la USP (United States Pharmacopeia) es la siguiente:

*Los geles (a veces llamados jaleas) son sistemas semisólidos que consisten en suspensiones compuestas por partículas inorgánicas pequeñas o moléculas orgánicas grandes interpenetradas por un líquido. Cuando la masa del gel consiste en una red de partículas pequeñas separadas el clasifica como un sistema bifásico, si el tamaño de las partículas de la fase dispersa es relativamente grande, la masa del gel a veces se designa con el nombre de magma (p ej. Magma de bentonita). Tanto los geles como los magmas pueden ser tixotrópicos por que forman semisólidos en reposo y se tornan líquidos después de agitar la preparación.*

*Los geles monofásicos consisten en macromoléculas orgánicas distribuidas de modo uniforme a través de un líquido de manera que no existan límites aparentes entre las macromoléculas dispersas y el líquido. Los geles monofásicos pueden obtenerse de macromoléculas sintéticas (p. ej. Carbómero) o de gomas naturales (p. ej. Tragacanto). Estas últimas preparaciones también se denominan mucilagos. Si bien los geles son generalmente acuosos, pueden utilizarse alcoholes o aceites como fase continua. Por ejemplo, el aceite mineral puede combinarse con una resina polietilénica para formar una base de pomada oleaginosa.*

\*Tixotrópicos: Líquidos para los cuales la viscosidad disminuye con el tiempo. Este es el caso de pinturas o gelatinas.

Existen dos clases de geles;

*Geles hidrófobos. Las bases de los geles hidrófobos (oleogeles) por lo general consiste en parafina líquida con polietileno a aceites grasos gelificados con sílica coloidal o jabones de aluminio o cinc.*

*Geles hidrófilos. Las bases de los geles hidrófilos (hidrogeles) por lo general consiste en agua, glicerol o propilenglicol gelificados con agentes gelificantes como tragacanto, almidón, derivados de la celulosa, polímeros de carboxivinilo y silicatos de magnesio y aluminio.<sup>20</sup>*

## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1 Materiales

Tabla 3. Materiales

Material	Equipo	Reactivos
-3 vasos pp de 100 mL	-Balanza analítica August Sauter KG. D7470 Ebingen 1 (West-Germany)	-Ácido Oleico grado comercial
-1 vaso pp de 1000 mL		-Agua destilada
-Varilla de vidrio	-Parrilla de agitación magnética	-Acetona
-Vidrio de reloj		-Polysorbate 20, (Tween20), SIGMA ALDRICH
-Agitadores magnéticos	-Bureta graduada de 50 mL	
-Pinzas de mariposa	-Viscosímetro de Brookfield, Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Modelo RVDVE115	
-Soporte universal		
-Espátula		
-Pinzas metálicas	-Microscopio óptico Luzeren XSZ-107BN	
-Caja Petri	-Cronometro	
-Portaobjetos	-Termómetro	
-Cubreobjetos	-Tensiómetro de Du Nüoy CENCO No. 70535. Anillo con circunferencia de 6.020 cm y R/r=53.9280802	
-Perilla de 3 pasos		
-Mechero de bunsen		

---

---

\*R/r; Representa la relación entre el radio del anillo (R) y el radio del alambre que forma el anillo(r). Sirve para determinar el factor de corrección "F" mediante la ecuación de Zuidema & Waters.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Cálculo de CMC de Tween 20

La concentración micelar crítica (CMC) se obtiene mediante medidas de Tensión Superficial, estas medidas se realizan con ayuda de un Tensiómetro de Du Nüoy (Técnica descrita en la sección de anexos, numero 1).

La primera determinación se realiza a temperatura ambiente (26°C) para determinar la  $\Delta G_{mic}$  y así determinar la espontaneidad de la micelización, posterior a esto se realiza a la temperatura de trabajo (60°C) para conocer el efecto de la temperatura en la  $\Delta G_{mic}$ .

Los componentes del sistema al cual se le realizan las mediciones esta descrito en la siguiente tabla (Tabla 4). Cabe mencionar que cada componente del sistema se realiza mediante diluciones, es por ello por lo que el valor de agua no se ve modificado sustancialmente, pero si la cantidad de Tween 20.

*Tabla 4. Componentes del sistema para la medición de tensión superficial*

Agua (g)	Tween 20 (g)
20	0.122
15	0.061
15	0.020333333
15	0.006777778



15	0.002259259
10	0.00122
20	0.00122
15	0.000753086
15	0.000251029
15	8.36763E-05
15.4	2.78921E-05
15	9.29736E-06

### 2.2.2 Cálculo del $\Delta G_M$

Para detergentes iónicos se puede determinar el  $\Delta G$  mediante el uso de la siguiente ecuación;

$$\Delta G_M = RT \left(1 + \frac{m}{n}\right) \ln CMC \dots \text{Ec. General} \quad \text{Ecuación 6. Determinación de } \Delta G \text{ de micelización general}$$

$$\Delta G_M = (2 + \alpha)RT \ln CMC \dots \text{Ec. tomando en cuenta } \alpha \text{ (disociación)}$$

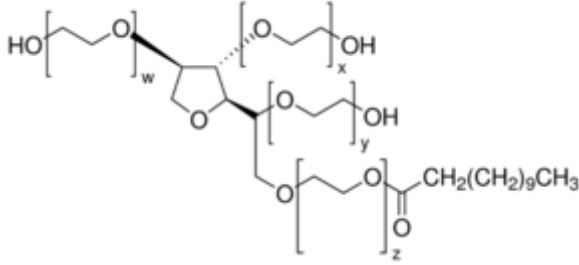
donde  $\Delta G_M$  se refiere a la variación de energía libre de Gibbs del proceso de micelización. Las variables n y m corresponden al número de agregación y al número de contraiones respectivamente, mientras que R es la constante universal de los gases y T la temperatura del proceso en grados Kelvin. La ausencia de contraiones en el caso de micelas no iónicas hace m igual a 0, por lo que esta expresión se reduce a:<sup>14</sup>

$$\Delta G_M = RT \ln CMC \quad \text{Ecuación 7. Determinación de } \Delta G \text{ de micelización de micelas no iónicas}$$

### 2.2.3 Cálculo teórico de HLB

El cálculo de HLB se realizó por el método de Davies;

$$HLB = \sum (\text{número de grupo hidrofílicos}) - m (\text{número de grupo hidrofóbico}) + 7$$



De acuerdo con las contribuciones de los grupos hidrofílicos y lipofílicos de la molécula de Tween se tiene lo siguiente;

Ilustración 10. Estructura molecular del Tween 20

Tabla 5. Aportación grupos hidrofílicos

Grupo Hidrofílico	Unidades	Aportación unitaria
-OH (sorbitán)	3	0.5
-O-	5	1.3
éster de sorbitán	1	6.8

$$HLB_{\text{calculado}} = ((3 \times 0.5) + (5 \times 1.3) + (1 \times 6.8)) - (10 \times 0.475) + 7$$

$$HLB_{\text{calculado}} = 17.05$$

Tabla 6. Aportación grupos lipofílicos

Grupo Lipofílico	Unidades	Aportación unitaria
-CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub> -	10	0.475

$$HLB_{\text{teórico}} = 16.7$$

## 2.2.4 Barrido con microscópico óptico

Se realiza la adición de agua destilada a una mezcla de ácido oleico (fase oleosa) y Tween 20 (emulsionante) con la finalidad de determinar las fracciones de volumen en las que se presentan el cambio de fase en la emulsión; de una emulsión W/O a una emulsión O/W.

La cantidad de ácido oleico y de Tween que se utilizó en este proceso fue la siguiente; <sup>11</sup>

*Tabla 7. Preparación del sistema para el barrido microscópico*

Sistema	Ácido Oleico		Tween 20		Agua (mL)	Tiempo (min)	Flujo (mL/min)
	(g)	(mL)	(g)	(mL)			
Sistema 1- Microscopio	2.039	2.2531	3.0053	2.68974	0-51	51	1

La temperatura de trabajo fue constante a 60°C.

Durante este proceso se fue tomando una pequeña muestra cada 3 mL de agua adicionados con el fin de darle seguimiento y visualizar con ayuda del microscopio, se plasmaron en imágenes dando como resultado un barrido de la dilución.

### 2.2.5 Determinación de tamaño de partícula

Para determinar el tamaño de partícula de la emulsión se tomó una imagen tomada con el microscopio óptico a un acercamiento de X100.

Con esta imagen fue posible determinar el tamaño de la imagen total y a su vez el tamaño promedio de las partículas de ácido oleico dispersas en el medio acuoso.

### 2.2.6 Determinación de viscosidad Brookfield.

Se realiza la generación de un sistema similar al “sistema 1- Microscopio” (igual en fracción masa/masa), con la finalidad de realizar un estudio viscosimétrico. Los componentes del sistema son los siguientes;

*Tabla 8. Preparación del sistema para la determinación de viscosidad*

Sistema	Ácido Oleico		Tween 20		Agua (mL)	Tiempo (min)	Flujo (mL/min)
	(g)	(mL)	(g)	(mL)			
Sistema 2- Viscosidad	32.02	35.3821	48.0522	43.0067	0-800	800 (aprox.)	1

La temperatura de trabajo 60 °C.

Las lecturas fueron tomadas con ayuda de un viscosímetro de Brookfield analógico. La lectura que el instrumento nos da se trata con la Tabla “no.14 de viscosidad” que se encuentra en la sección de anexos (Anexos 2.c).

Durante este proceso se fue tomando una muestra del sistema, primero cada 5 mL hasta los 60 mL, posterior a esto se fue alargando el tiempo de toma de muestra a 10 mL.

### 3. Resultados y discusión

#### Cálculo de la CMC

La concentración micelar crítica (CMC) se obtiene graficando los valores de tensión superficial corregidos del sistema Tween 20- Agua contra concentración a temperatura ambiente (26°C) y a temperatura de trabajo (60°C), (Tabla 9 y Tabla 10). Cabe recordar que los valores corregidos se obtienen de la multiplicación de la lectura obtenida (tensión superficial aparente) por un factor de corrección  $F$ , Este factor se obtienen con ayuda de la ecuación de Zuidema y Waters. (Anexo 1).

$$\gamma_{\text{real}} = F \cdot \gamma_{\text{aparente}}$$

*Ecuación 8. Determinación de  $\gamma_{\text{real}}$  con ayuda del factor de corrección “F” obtenido con la ecuación de Zuidema & Waters.<sup>17</sup>*

*Tabla 9. Valores de tensión superficial obtenidos del sistema Tween 20- Agua a 26°C*

OBTENIDOS	CORREGIDOS
-----------	------------

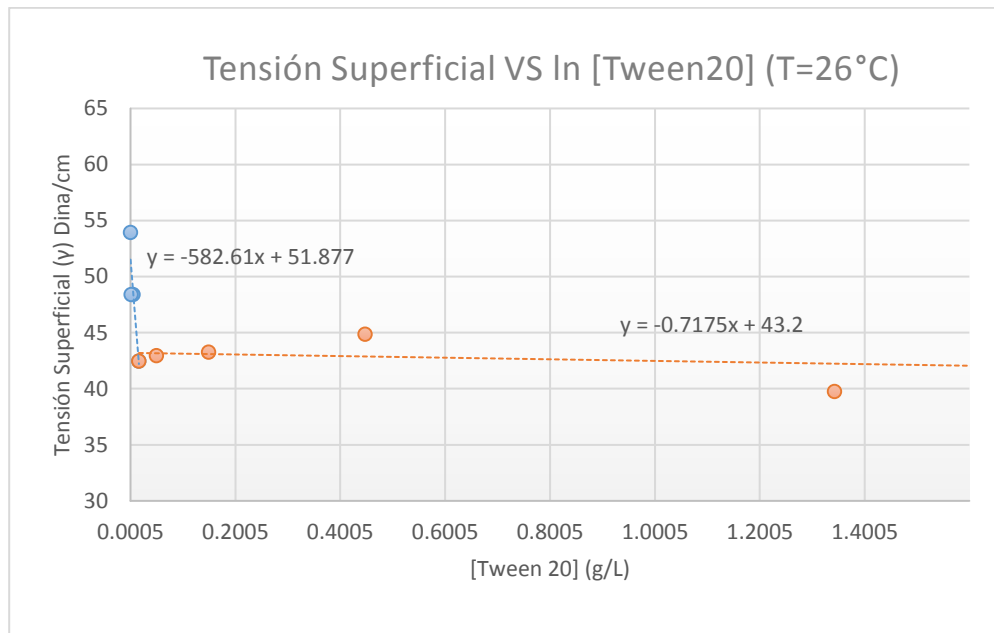
Agua (g)	Tween 20 (g)	Tensión superficial (Dinas/cm)	Tensión superficial (Dinas/cm)
20	0.121	41.66666667	37.5356603
15	0.0605	47.33333333	42.94153632
15	0.020166667	44	39.75408774
15	0.006722222	49.33333333	44.86411819
15	0.002240741	47.66666667	43.26144481
20	0.00121	43.33333333	39.11916545
15	0.000746914	47.33333333	42.94153632
15	0.000248971	46.83333333	42.46206742
15	8.29904E-05	53	48.40811506
15.4	2.76635E-05	53	48.40811506
15	9.22116E-06	58.66666667	53.93294279

Tabla 10. Valores de tensión superficial obtenidos del sistema Tween 20- Agua a 60°C

Agua (g)	Tween 20 (g)	OBTENIDOS	CORREGIDOS
		Tensión superficial (Dinas/cm)	Tensión superficial (Dinas/cm)
20	0.122	37.33333333	33.44442698
15	0.061	40.66666667	36.58818698
15	0.020333333	40	35.95764391
15	0.006777778	41.33333333	37.21961551
15	0.002259259	37.33333333	33.44442698
10	0.00122	38	34.07137765
20	0.00122	39	35.01350047
15	0.000753086	39.33333333	35.32799129
15	0.000251029	40	35.95764391
15	8.36763E-05	47.33333333	42.94153632
15	2.78921E-05	48	43.58156272
15	9.29736E-06	51.66666667	47.11653467

Al graficar estos valores se obtiene una gráfica donde se visualiza un cambio muy pronunciado, por lo que es necesario determinar las ecuaciones lineales que describan este gráfico. La intersección de estas líneas será el valor de CMC. (Gráfica 2 y gráfica 3).

Gráfica 2. Gráfico de tensión superficial vs concentración utilizado para la determinación de la CMC a T=26°C



Para determinar la intersección de estas líneas se igualan las ecuaciones;

$$y_1 = -582.61x + 51.877$$

$$y_2 = -0.7175x + 43.2$$

Entonces;

$$-582.61x + 51.877 = -0.7175x + 43.2$$

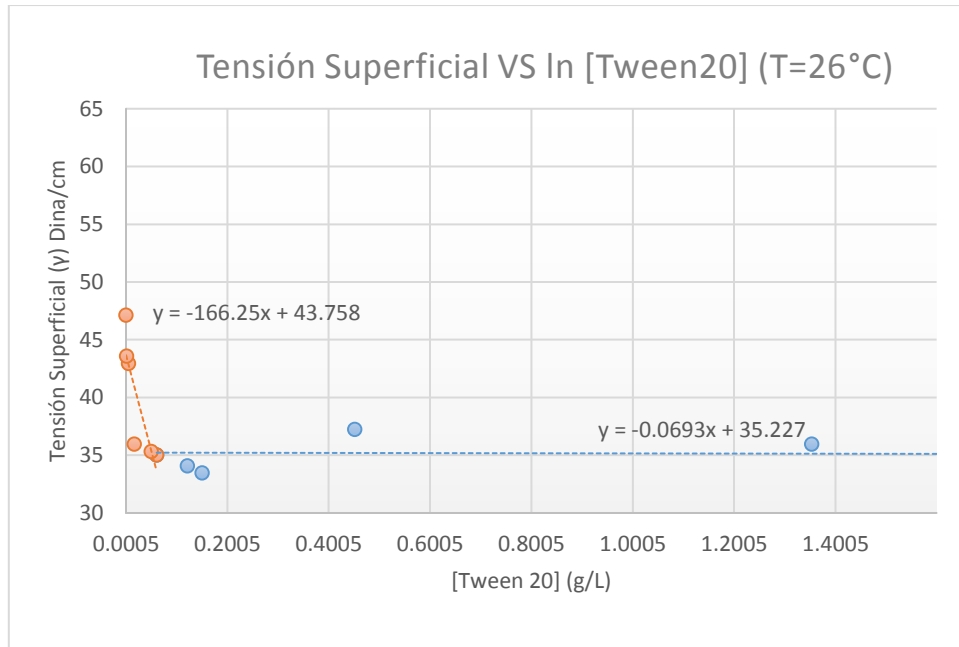
$$-582.61x + 0.7175x = 43.2 - 51.877$$

$$x = -8.677 / -581.8925$$

$$\underline{x = 0.014911689}$$

CMC calculada experimentalmente del Tween 20 en agua a 26°C es de 0.014911689 en g/L o 4.85905E-06 en mol/L.

Gráfica 3. Gráfico de tensión superficial vs concentración utilizado para la determinación de la CMC a T=60°C



Para determinar la intersección de estas líneas se igualan las ecuaciones;

$$y_1 = -166.25x + 43.758$$

$$y_2 = -0.0693x + 35.227$$

Entonces;

$$-166.25x + 43.758 = -0.0693x + 35.227$$

$$-166.25x + 0.0693x = 35.227 - 43.758$$

$$x = -8.531 / -166.1807$$

$$\underline{x = 0.051335685}$$

CMC calculada experimentalmente del Tween 20 en agua a 60°C es de 0.051335685 en g/L o 1.6728E-05 en mol/L.

Como se observa, el valor de la CMC experimental para la T=60°C es de 0.051335685 g/L, mayor al determinado experimentalmente a temperatura ambiente (26°C) que es de

0.014911689 g/L. Este fenómeno se explica por el aumento de la energía en el sistema, donde la afinidad entre las moléculas de surfactante se ve interferida por la disminución en la tensión superficial y la búsqueda de escape de las moléculas del medio acuoso. Por esto se incrementa la concentración mínima para la formación de micelas (aumenta el valor de CMC).

*\*Las gráficas 2 y 3 representan todos los valores de tensión superficial obtenidos a las 2 temperaturas de trabajo y para una mejor visualización se genera un acercamiento por lo que se observan solo algunos puntos.*

### Cálculo del $\Delta G_M$

Para el Tween 20, que es un emulsificante no iónico se tiene lo siguiente;

#### A Temperatura de 26°C

$$T=273+26^\circ\text{C}=299\text{K}$$

$$\Delta G_{\text{mic}}= RT \ln \text{CMC}$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = (8.314472 \text{ J/mol K}) (299\text{K})$$

$$\ln (4.85905\text{E-}06\text{mol/L} \div 55.55\text{mol/L})$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = -40402.79139 \text{ J/mol}$$

#### A Temperatura de 60°C

$$T=273+60^\circ\text{C}=333\text{K}$$

$$\Delta G_{\text{mic}}= RT \ln \text{CMC}$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = (8.314472 \text{ J/mol K}) (333\text{K})$$

$$\ln (1.6728\text{E-}05\text{mol/L} \div 55.55\text{mol/L})$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = -41574.28453 \text{ J/mol}$$

Como es bien sabido, cuando se tiene un  $\Delta G$  negativo la reacción será espontánea, mientras que, si el  $\Delta G$  es positivo la reacción no será espontánea y requerirá suministro de



energía. El  $\Delta G_{mic}$  determinado a temperatura ambiente, (donde no se suministra energía) demuestra la espontaneidad de la reacción de micelización para el Tween 20 en agua.

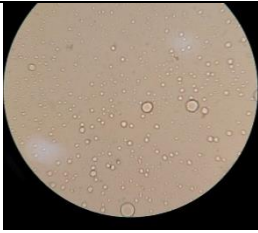
### Barrido microscópico

El barrido microscópico se llevó a cabo utilizando un microscopio óptico (Luzeren XSZ-107BN) y se tomaron fotografías para observar el efecto de la dilución con agua en la microestructura de la emulsión. Las imágenes se observaron a x10, x40 y x100 ampliación.

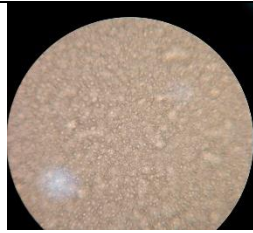
El seguimiento microscópico de esta dilución progresiva se plasma en las siguientes imágenes microscópicas;

*Tabla 11. Resultados del barrido microscópico.*

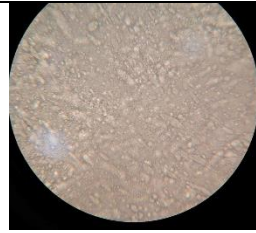
---



3mL



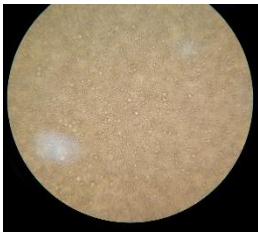
6mL



9mL



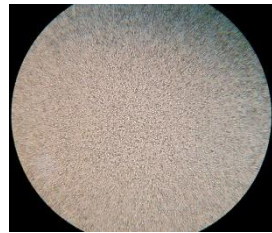
12mL



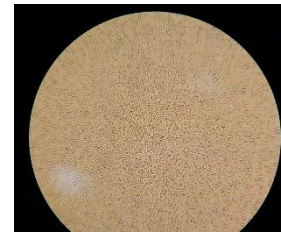
15mL



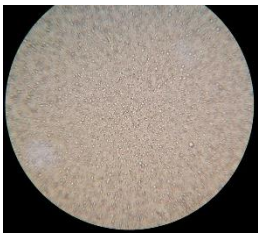
18mL



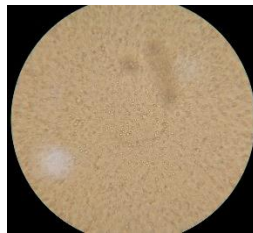
21mL



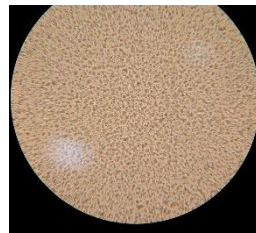
24mL



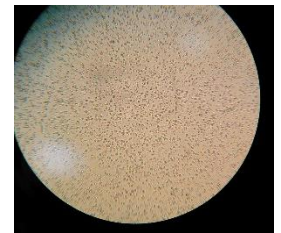
27mL



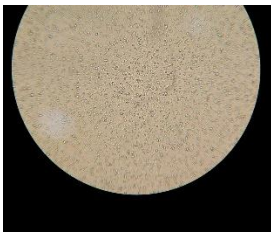
30mL



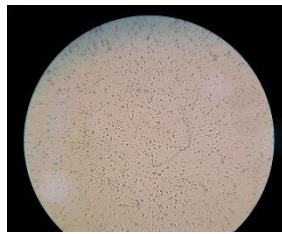
33mL



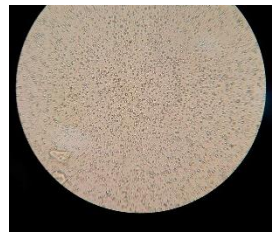
36mL



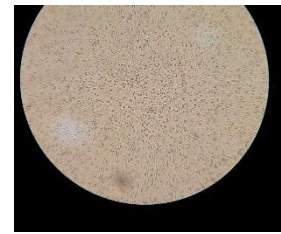
39mL



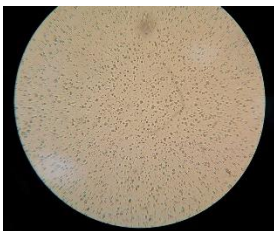
42mL



45mL



48mL



51mL

---

En este estudio se perciben los cambios en la composición de la mezcla, denotando claramente el cambio en la composición de esta. Cuando la adición de agua es mínima (3 mL), se observa en la estructura las pequeñas gotas de agua dentro del medio oleoso, y a medida que se incrementando esta adición se observa un cambio en la estructura, incluso se puede percibir una fase gel (9 mL). La inversión de composición de esta emulsión se presenta entre los 23 y 27 mL adicionados, donde se denota claramente las gotas de ácido oleico dispersas alrededor de todo el sistema acuoso. Después de este punto, a medida que se va adicionando agua al sistema se hace más notoria la separación de las gotas de ácido oleico en el medio acuoso.

### Determinación del tamaño de partícula de la emulsión

Posterior a este estudio microscópico se preparó el siguiente sistema para visualizar en el microscopio a un acercamiento de X100.

Tabla 12. Componentes del sistema O/W para la determinación de tamaño de partícula de la emulsión a 60°C

Sistema	Ácido Oleico (g)	Ácido Oleico (mL)	Tween 20 (g)	Tween 20 (mL)	Agua (mL)	Tiempo (min)	Flujo (mL/min)
O/W	2.0068	1.816109	3.1013	3.46514	51	51	1

Una vez preparado este sistema se obtuvieron fotografías de este objetivo.

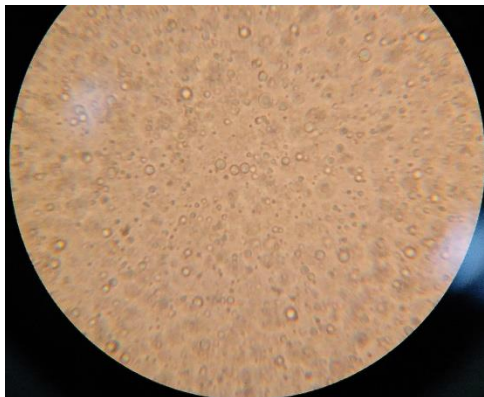


Ilustración 11. Imagen obtenida con ayuda del microscopio óptico a X100

Esta fotografía demuestra la presencia de una dispersión de ácido oleico en un medio acuoso.

El tamaño de partícula se determina conociendo el tamaño de la imagen que arroja el microscopio óptico que es de 18mm. Si contemplamos que la imagen fue tomada con un objetivo igual a X100 entonces podremos determinar el valor. Para encontrar este valor se amplía esta imagen y se le determina el valor de su diámetro, así como el valor promedio de las partículas, lo que arroja los

siguientes valores;

- Medida del diámetro de la imagen ampliada; 26.25cm
- Medida promedio de las partículas de ácido oleico con la imagen ampliada; 0.5425cm

Con estos datos podemos plantear la siguiente ecuación y determinar el tamaño de las partículas;

$$D_{real\ de\ las\ partículas\ a\ x100} = \frac{D_{real\ de\ la\ imagen\ a\ x100}}{D_{de\ la\ imagen\ ampliada}} \times D_{promedio\ de\ partículas\ con\ la\ imagen\ ampliada}$$

*Ecuación 9. Determinación del tamaño de partícula*

Entonces;

$$D_{real\ de\ las\ partículas\ a\ x100} = \frac{18mm}{26.25\ cm} \times 0.5425\ cm = 0.372mm$$

Una vez determinado el valor del diámetro de las partículas a x100 podemos encontrar el valor del del diámetro a x1 sabiendo que x100 se refiere a la imagen ampliada 100 veces. Entonces se plantea lo siguiente;

$$\times 1 = \frac{0.372mm}{100} = 0.00372mm = 3.72\mu m$$

Así entonces encontramos que el valor promedio del diámetro de las partículas de ácido oleico suspendidas en el medio acuoso es de 3.72 $\mu$ m.

### Estudio viscosimétrico

Para la determinación de viscosidad los resultados arrojados por el viscosímetro analógico de Brookfield son los de la columna LI (Lectura inmediata), y son tratados con

ayuda de la tabla no.14 (anexos sección 2.c) para determinar el valor de viscosidad en cP.

La ecuación es la siguiente;

$$\text{Viscosidad} = \text{LI} \times \text{F}$$

*Ecuación 10. Determinación de la viscosidad*

Los resultados están a continuación;

*Tabla 13. Resultados del barrido para la determinación de viscosidad*

Volumen (mL)	LI (Lectura inmediata)	Aguja	Viscosidad (cP)
0	19.8	4	792
5	13.8	4	552
10	29.4	4	1176
15	33.6	4	1344
20	28.2	4	1128
25	32.4	4	1296
30	49.2	4	1968
35	73.2	4	2928
40	93.6	4	3744
45	132.6	4	5304
50	147	4	5880
55	387.6	4	15504
60	402	4	16080
70	27	5	21600
80	81.6	7	65280
90	95.4	7	76320
100	113.4	7	90720
110	142.2	7	113760
120	203.4	7	162720
130	228.6	7	182880
140	248.4	7	198720
150	183.6	7	146880
160	132.6	7	106080
170	70.8	7	56640
180	105.6	7	84480
190	92.4	7	73920
200	29.4	7	23520
210	45	7	36000
220	85.2	7	68160

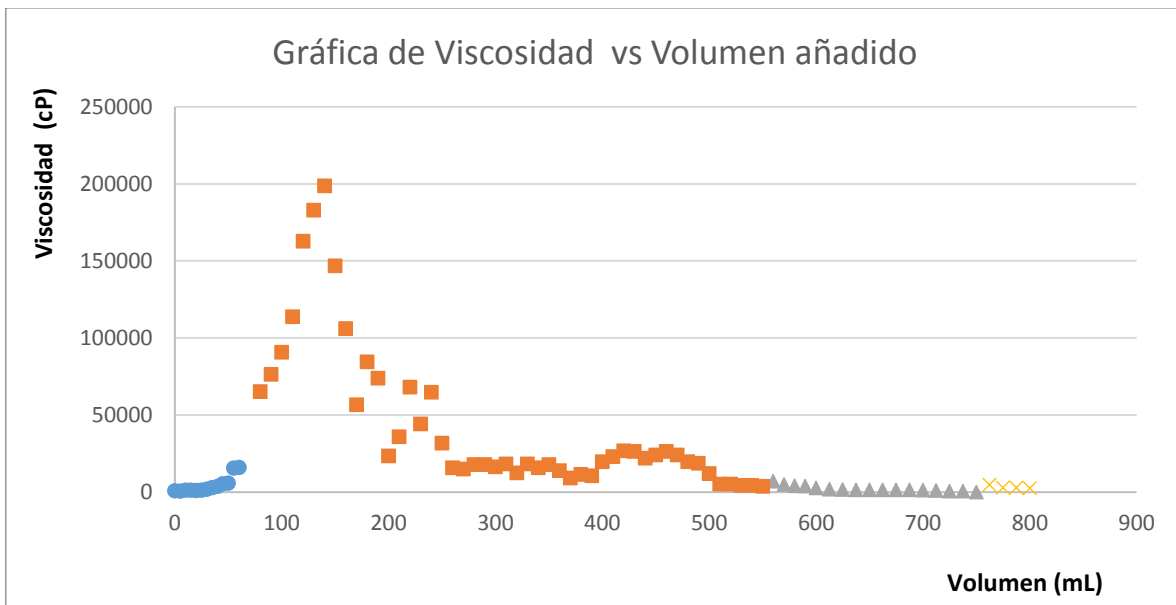
230	55.2	7	44160
240	81	7	64800
250	39.6	7	31680
260	19.8	7	15840
270	18.6	7	14880
280	22.2	7	17760
290	22.2	7	17760
300	20.4	7	16320
310	22.8	7	18240
320	15.6	7	12480
330	22.8	7	18240
340	19.8	7	15840
350	22.2	7	17760
360	17.4	7	13920
370	11.4	7	9120
380	14.4	7	11520
390	13.2	7	10560
400	24.6	7	19680
410	28.8	7	23040
420	33.6	7	26880
430	33	7	26400
440	27.6	7	22080
450	30	7	24000
460	33	7	26400
470	30	7	24000
480	24.6	7	19680
490	23.4	7	18720
500	15	7	12000
510	6.6	7	5280
520	6.6	7	5280
530	5.4	7	4320

540	5.4	7	4320
550	4.8	7	3840
560	34.8	6	6960
570	25.2	6	5040
580	21	6	4200
590	19.8	6	3960
600	13.8	6	2760
612.5	9.6	6	1920
625	8.4	6	1680
637.5	7.8	6	1560
650	7.8	6	1560
662.5	7.8	6	1560

675	7.2	6	1440
687.5	7.2	6	1440
700	6	6	1200
712.5	4.8	6	960
725	3	6	600
737.5	3	6	600
750	0	6	0
762.5	6	5	4800
775	3.6	5	2880
787.5	3.6	5	2880
800	3	5	2400

Para obtener un mejor panorama que describa el desarrollo de este proceso los valores fueron graficados, obteniéndose la siguiente gráfica;

Gráfica 4 Seguimiento de la dilución progresiva.



En la gráfica 4 se muestra el comportamiento de la viscosidad contra el volumen de fase acuosa añadido. A medida que se incrementa la fracción v/v de agua en el sistema la viscosidad empieza a caer, pero esto no sucede todo el experimento pues la gráfica muestra una tendencia ascendente de viscosidad de los 0 a los 140 mL, donde se encuentra el valor

más alto, y en ese punto empieza una tendencia descendente de viscosidad que se mantienen hasta el final de experimento a los 800mL añadidos. Este comportamiento demuestra la transición del sistema de una mezcla ácido oleico-Tween 20 a un gel ácido oleico-Tween 20- Agua y, donde la viscosidad incrementa por este motivo. Posteriormente, el incremento en la concentración de agua en el sistema genera la formación de una emulsión O/W y la disminución de su densidad.

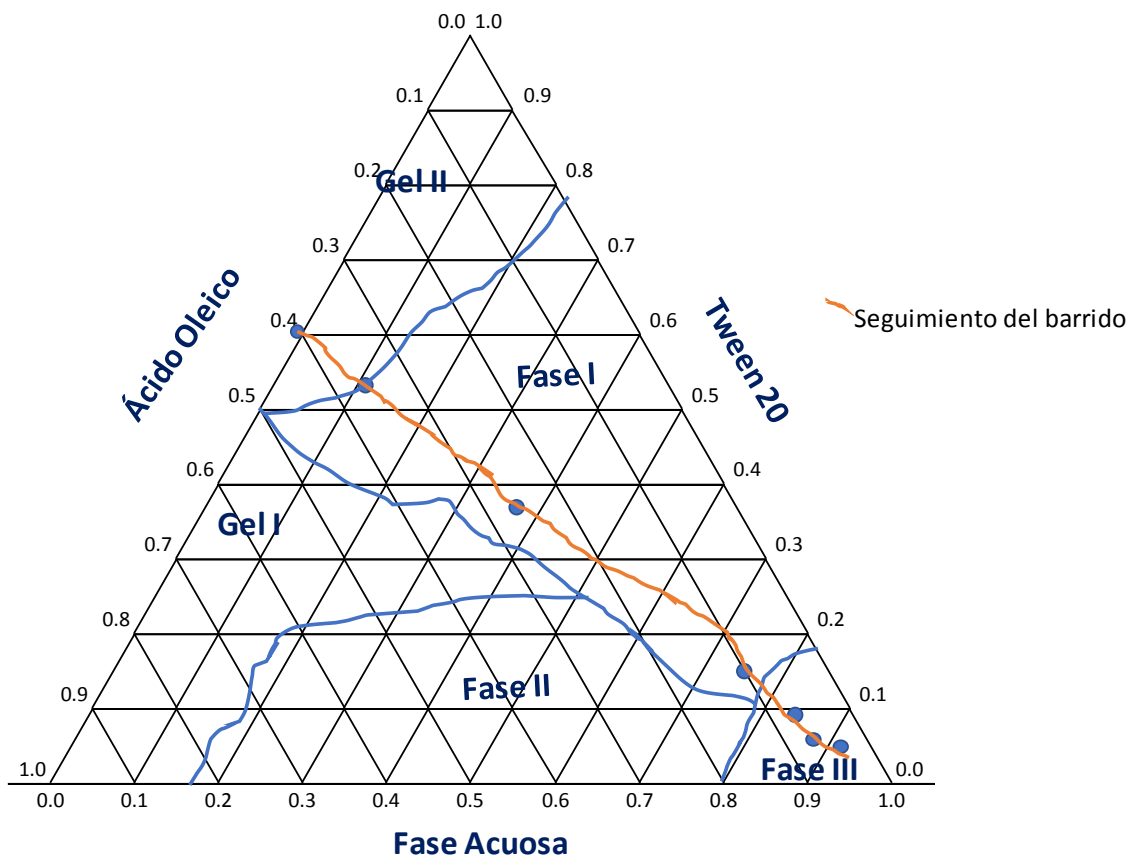
### Diagrama ternario de composición

Al final se generó un diagrama ternario de composición, donde se plasmó el seguimiento de la adición progresiva de agua, desde el sistema inicial Ácido oleico-Tween



20 hasta el final donde se cuenta con una emulsión O/W compuesta por Ácido oleico-Tween 20-Agua.

Gráfica 5. Diagrama ternario de composición. <sup>11</sup>



Fase I Fase Monofásica

Gel I Gel rico en Ácido Oleico

Gel II Gel rico en tensoactivo; presencia de Gel Phase

Fase II Presencia de dos fases; Gel I, W/O

Fase III Presencia de tres fases; Fase bicontinua, W/O, O/W

El seguimiento en el diagrama ternario demuestra la transición de fases del sistema estudiado, explicando el porqué de los cambios de viscosidad en el sistema.

La línea naranja dentro del diagrama ternario representa el proceso de dilución progresiva que se siguió.

Al inicio del sistema se encuentra en la zona “Gel II” que se describe como un gel rico en tensoactivo. A medida que aumentamos la cantidad de agua en el sistema este se cambia y pasa de la zona “Gel II” a la zona “Fase I”, que es una zona caracterizada por mantener una sola fase visible. Al final de la adición de agua, donde la fracción m/m de agua es muy grande (aproximadamente 0.8 m/m) contra la de ácido oleico y Tween 20, la zona a la que cambia este sistema es la “Fase III”, donde existe la presencia de 3 fases; fase bicontinua, emulsión O/W y emulsión W/O. Este procedimiento se encuentra estrechamente relacionado con el estudio microscópico y el barrido viscosimétrico pues en ambos casos denotan el cambio de composición en el sistema que aquí se encuentran graficados (Gráfica 4).

## 4. Conclusiones

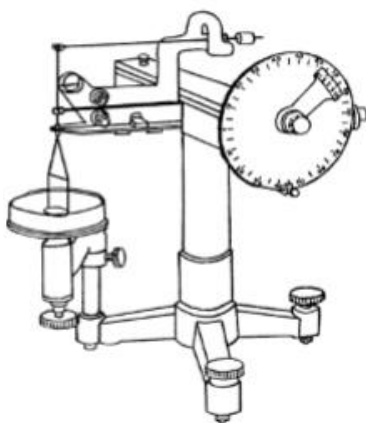
Al término del presente proyecto de investigación se concluye:

- Se generó una emulsión O/W de ácido oleico-Tween 20-Agua utilizando un método de baja energía, que fue comprobado mediante un estudio microscópico.
- El aumento en el valor de la temperatura de trabajo disminuye la tensión superficial del sistema en estudio.
- El valor de concentración micelar crítica es inversamente proporcional a la tensión superficial del sistema, esto debido a que las partículas del medio acuoso buscan escapar del sistema por la caída de tensión superficial e interfieren en la afinidad que tienen las moléculas de emulsionante para la formación de micelas.
- El valor determinado de  $\Delta G_{mic}$  a temperatura ambiente (26°C) resulta un valor negativo, por lo que se demuestra que se tienen un proceso de micelización espontaneo.
- El método de punto de inversión generó emulsiones con tamaño promedio de partícula considerablemente bajos (<3.8 $\mu$ m), si se toma en cuenta que no se le aplica fuerza mecánica considerable al sistema, este valor fue determinado mediante el estudio microscópico.
- El barrido microscópico plasmado en imágenes demuestra la existencia de diversas fases en el sistema de trabajo, denotando el cambio en la composición de acuerdo al incremento de la proporción agua - ácido oleico
- El estudio viscosimétrico plasmó los cambios de viscosidad en el sistema y demostró las diferentes fases por las que pasa el barrido, iniciado en una fase rica en emulsionante, pasando por una fase gel de viscosidad alta, hasta llegar a una fase denominada “Fase III” donde se denota la presencia de diversas fases (O/W, Fase Gel y W/O).
- Esta investigación puede servir como base para desarrollar nuevas investigaciones referentes a emulsiones, es especial métodos de emulsificación de baja energía. El ampliar el conocimiento existente sobre los métodos de emulsificación de baja energía genera un mayor interés en ellos puesto que se visualizan los beneficios de estos contra métodos convencionales de emulsificación. Beneficios tales como; estabilidad de la emulsión, formación de emulsiones con menor tamaño de partícula, tiempo de emulsificación y uso mínimo de energía mecánica para la formación de la emulsión.

## 5. Anexos

### 1. Determinación de la Tensión superficial (método del anillo de Du Noüy)

El método del anillo de Du Noüy permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar un anillo de platino – iridio de la superficie del líquido (Ilustración 12). Históricamente fue el primero desarrollado, es por eso por lo que la mayoría de los valores reportados en la literatura fueron obtenidos por este método. El anillo se sumerge en el líquido y luego se lo hace ascender lentamente. A medida que el mismo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido del anillo y volviendo a su posición original. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero. El tensiómetro de Du Noüy consta de un fino alambre de torsión de acero asegurado en una grampa fuerte para resistir la tensión del acero en un



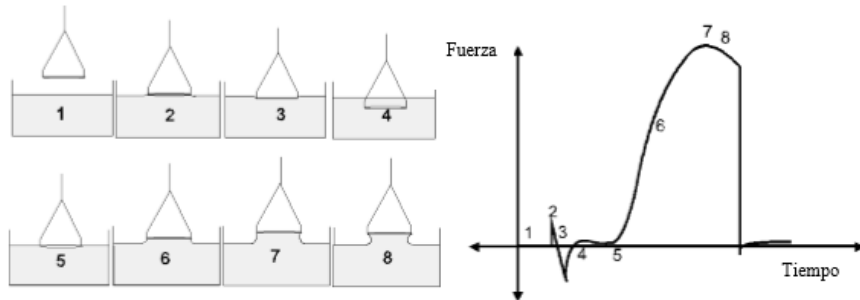
extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier que permite la lectura a 0.1 dina/cm y una estimación de 0.05 dinas/cm. La escala está graduada de cero a noventa. La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco. La plataforma que soporta el recipiente de líquido se puede elevar o bajar utilizando una rampa sobre un eje vertical. El ajuste fino de la plataforma se logra a través de un tornillo micrométrico.

extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier que permite la lectura a 0.1 dina/cm y una estimación de 0.05 dinas/cm. La escala está graduada de cero a noventa. La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco. La plataforma que soporta el recipiente de líquido se puede elevar o bajar utilizando una rampa sobre un eje vertical. El ajuste fino de la plataforma se logra a través de un tornillo micrométrico.

Ilustración 12. Tensiómetro de Du Noüy.<sup>3</sup>

Para efectuar la determinación de tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy, el líquido a determinar se coloca en un recipiente lavado previamente con nafta pura. El plato que sostiene al recipiente con el líquido se sube manualmente hasta que el anillo se sumerja en el líquido y luego se baja para que el anillo quede en la superficie y el índice esté en posición cero. Este es el punto de partida de la determinación. Los pasos se esquematizan en la ilustración 13. Se aumenta la torsión sobre el alambre rotando la perilla para llevar el vernier a un punto cercano, pero por debajo del valor de la tensión superficial

del líquido. Mientras se gira lentamente la perilla, el plato conteniendo al líquido se baja, manteniendo siempre la posición neutra del brazo de la balanza (coincidiendo con la línea del círculo blanco). Este procedimiento de doble movimiento es seguido hasta la ruptura de la película (despegue del anillo de la superficie del líquido). En la etapa 7 de la ilustración 13, la fuerza es máxima y el ángulo de contacto es cero.



*Ilustración 13. Etapas en la determinación de la tensión superficial y diagrama de Fuerza vs Tiempo.<sup>3</sup>*

La lectura sobre la escala en el momento de la ruptura es el indicativo de la tensión superficial aparente del líquido ( $P$ ). Para obtener el valor real ( $\gamma$ ) debe multiplicarse por un factor de corrección " $F$ ", que se obtiene mediante el método propuesto por Zuidema y Waters.

Para el uso de las curvas de Zuidema y Waters (Ilustración 14), es necesario conocer la relación  $R/r$  del anillo, el valor de tensión superficial aparente ( $P$ ), el valor de densidad ( $D$ ), de él líquido al cuál se le quiere determinar la tensión superficial o bien el líquido de menor densidad para determinaciones de tensión interfacial, y por último, el valor de densidad ( $d$ ), de él aire saturado para determinaciones de tensión superficial, o bien él líquido de mayor densidad para determinaciones de tensión interfacial. En el caso de tensión superficial, la densidad del aire ( $d$ ), es pequeño con respecto a la densidad del líquido ( $D$ ), por lo que puede despreciarse.

Por lo tanto, para determinar el factor de corrección  $F$ , divida el valor de  $P$  entre la diferencia de  $D-d$  y localice su valor en el eje de las abscisas. El valor Anterior llévelo a la curva donde tenga la relación  $R/r$  más próxima y de aquí refiera su lectura a la ordenada.<sup>17</sup>

$$(F - a)^2 = \left( \frac{4b}{\pi^2} \cdot \frac{1}{R^2} \right) \times \frac{P}{(D - d)} + c$$

Ecuación 11. Determinación de factor de corrección "F",  
Zuidema & Waters.<sup>17</sup>

Donde;  $a = 0.7250$

$b = 0.0009075$

$c = 0.04534 - 1.679 \left( \frac{r}{R} \right)$

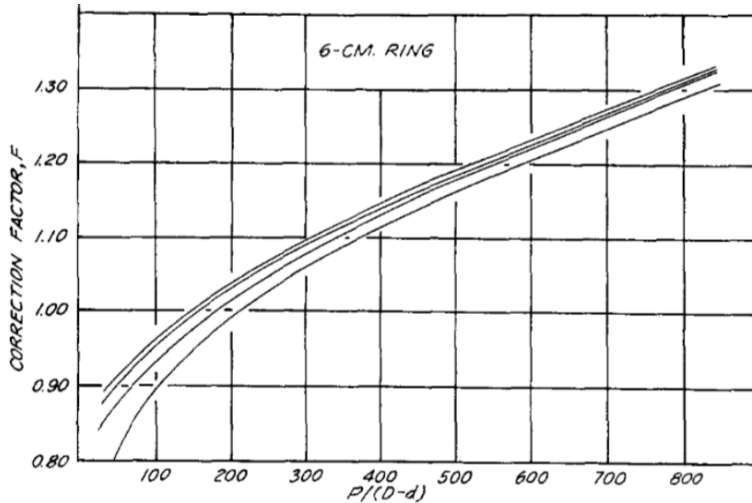


Ilustración 14. Curvas para la determinación del factor de corrección  $F$  propuestas por Zuidema y Waters.<sup>17</sup>

Al utilizar los anillos de platino – iridio se deben tomar precauciones importantes a efectos de asegurar valores constantes:

- El alambre del anillo debe estar perfectamente horizontal.
- El anillo debe estar suspendido de tal forma que el plano de este quede paralelo a la superficie del líquido.
- Tanto el anillo como el recipiente que contiene el líquido deben estar perfectamente limpios. La limpieza del anillo se realiza con algún solvente, luego con agua destilada y finalmente se calienta a la llama de un mechero común.
- Para cada solución estudiada se realizan varias medidas de tensión superficial, reportándose el promedio.<sup>3</sup>

## 2. Caracterización de las emulsiones

### a. Tamaño de gota

La mejor descripción de una emulsión es a través de su distribución de tamaño de gota, la cual proporciona un inventario estadístico de la fragmentación de la fase dispersa. Esta información es extremadamente valiosa en la práctica porque tanto la estabilidad como la viscosidad dependen de la distribución de tamaño de gota.

La ilustración 15, muestra los diferentes tipos de distribución encontrados en las emulsiones: unimodal del tipo log normal producida por una agitación turbulenta homogénea; de forma estrecha o altamente polidispersa; emulsiones bimodales producto de la mezcla de dos emulsiones, las cuales pueden ser realizadas intencionalmente para obtener una baja viscosidad. <sup>12</sup>

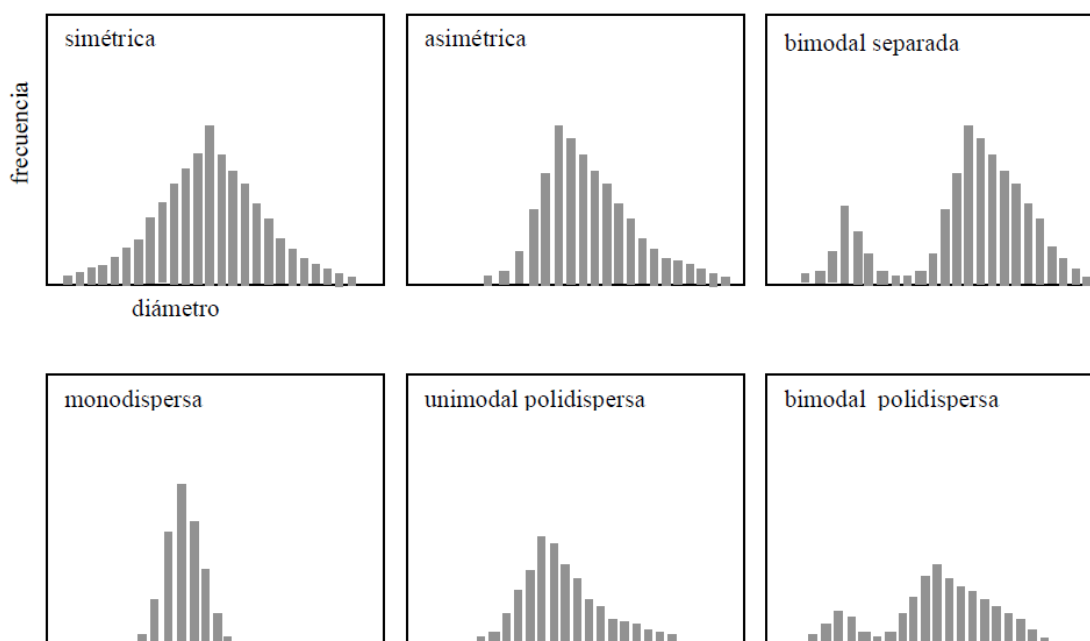


Ilustración 15. Diferentes formas de distribución de tamaño de gota. <sup>12</sup>

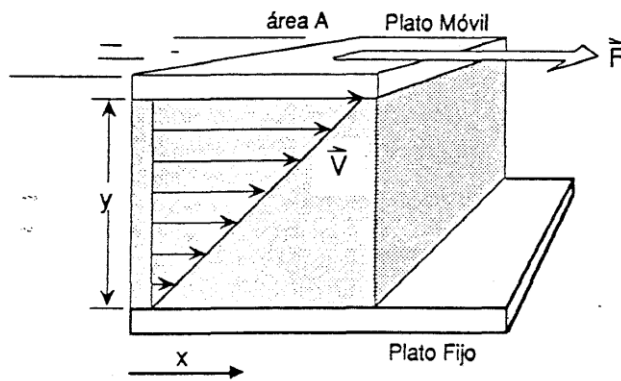
La forma de distribución y sus cambios son informaciones valiosas del proceso de formación de las emulsiones o de evolución de estas. Por ejemplo, la presencia de dos modas indica dos procesos separados de agitación, y pudieran estar relacionados con

simétrica asimétrica bimodal separada monodispersa unimodal polidispersa bimodal polidispersa frecuencia diámetro la mezcla de dos emulsiones o una agitación inapropiada. Una distribución asimétrica con una larga cola en el tamaño de gota más grande, particularmente en escala logarítmica, es señal de un mezclado incompleto. El incremento de la frecuencia a medida que el tiempo pasa da indicios de futuros problemas de estabilidad. <sup>12</sup>

b. Viscosidad de las emulsiones

1. Definición de la viscosidad

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse. Se define la viscosidad a partir de un caso simple en el cual un fluido se ubica entre dos laminas paralelas distantes de  $Y$  (ilustración 16). Una de las láminas se mantiene fija, mientras que la otra se pone en movimiento (paralelamente a la primera) al aplicarse una fuerza  $F$ . Siendo  $V$  la velocidad de la lámina y  $A$  el área correspondiente se obtiene la relación:



$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{y}$$

Ecuación 12. Definición de viscosidad

Ilustración 16. Concepto de viscosidad. <sup>4</sup>

Esta relación define el coeficiente de viscosidad  $\eta$ . A partir de este caso llevado al límite (diferencial) se deriva una fórmula más general.

$$\tau_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy}$$

Ecuación 13. Fórmula más general de la definición de viscosidad.



Donde  $\tau$  es el esfuerzo ejercido en la dirección  $x$  sobre una superficie  $a$  y constante por el fluido ubicado a menores valores de  $y$ . Por otra parte,  $v_x$  representa el componente en la dirección  $x$  de la velocidad. Su derivada respecto a  $y$  es el gradiente de velocidad llamado velocidad de deformación, o cizallamiento.

$$v_x = \frac{dx}{dt} \qquad \frac{dv_x}{dy} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) \qquad \text{Ecuación 14. Velocidad de deformación o cizallamiento}$$

El significado del tensor de esfuerzo  $\tau$  es simplemente difícil de comprender en su forma original. Se puede utilizar la ecuación (ec. 13) para deducir un significado más fácil de entender.

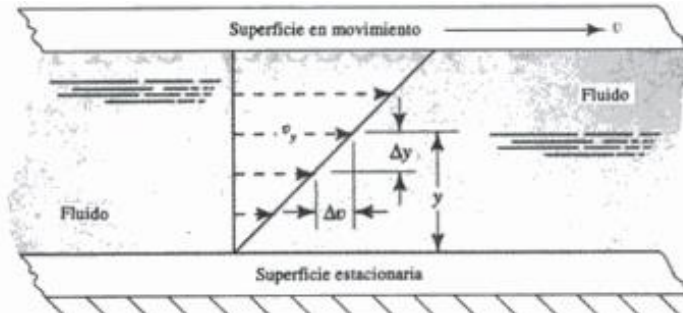
En la velocidad de  $y=0$ , cerca de la superficie en movimiento, el fluido adquiere una cierta cantidad de movimiento. Al desplazarse este fluido, provoca el desplazamiento de otra capa más alejada y así sucesivamente. En consecuencia, la cantidad de movimiento o momentum en la dirección  $x$  se transmite en la dirección  $y$ .

$\tau_{xy}$  es por lo tanto el flujo del componente “ $x$ ” de la cantidad de movimiento en la dirección “ $y$ ”.<sup>4</sup>

## 2. Viscosidad Dinámica

Cuando un fluido se mueve, se desarrolla en él una tensión de corte, cuya magnitud depende de la viscosidad del fluido. La tensión de corte, denotada con la letra griega  $\tau$  (tao), puede definirse como la fuerza requerida para deslizar una capa de área unitaria de una sustancia sobre otra capa de la misma sustancia. Así pues,  $\tau$  es una fuerza dividida entre un área y puede medirse en unidades de Newton por metro cuadrado o en lb/pies<sup>2</sup>. En un fluido como el agua, el aceite, el alcohol, o cualquier otro liquido común, encontramos que la magnitud de la tensión de corte es directamente proporcional al cambio de velocidad entre diferentes posiciones del fluido.

En la siguiente figura se ilustra el concepto de cambio de velocidad en un fluido mediante la exhibición de una capa delgada del fluido situada entre dos superficies, una de las cuales está estacionaria, mientras que la otra se está moviendo.



*Ilustración 17. Gradiente de velocidad en un fluido en movimiento.<sup>18</sup>*

Una condición fundamental que se presenta cuando un fluido real está en contacto con una superficie frontera, es que el fluido tiene la misma velocidad que la frontera. En la figura, entonces, el fluido que está en contacto con la superficie superior tiene velocidad  $v$ . Si la distancia entre las dos superficies es pequeña, entonces la rapidez de cambio de velocidad con respecto de la posición y es lineal. Esto es, varía como una línea recta. El gradiente de velocidad es una medida del cambio de velocidad y se define como  $\Delta v/\Delta y$ . También se le conoce como rapidez de corte.

El hecho de que la tensión de corte del fluido es directamente proporcional al gradiente de velocidad puede establecerse matemáticamente como:

$$\tau = \mu(\Delta v/\Delta y)$$

*Ecuación 15. Relación de la tensión de corte del fluido con el gradiente de velocidad*

en la que la constante de proporcionalidad  $\mu$  se conoce como viscosidad dinámica del fluido.<sup>18</sup>

### 3. Tipos de fluidos

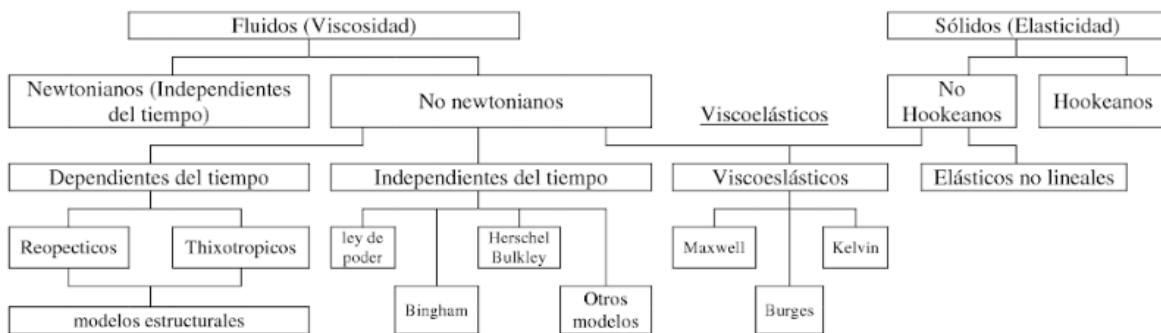
El estudio de las características de deformaciones y de flujo se conoce como reología, que es el campo del cual aprendemos acerca de la viscosidad de los fluidos. Una diferencia importante que se debe entender es la de los fluidos newtonianos y no newtonianos.<sup>18</sup>

Existen 3 tipos de fluidos: Newtonianos (proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación); No Newtonianos (no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación); y viscoelásticos (se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos): La relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad viene dada por la ecuación;

$$\tau_{xy} = \mu \frac{du}{dt} = \mu \cdot \gamma$$

*Ecuación 16. Relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad*

Siendo;  $\tau_{xy}$  el esfuerzo cortante (mPa),  $\mu$  la viscosidad dinámica del fluido (mPa·s),  $du/dt$  la velocidad de deformación del fluido ( $s^{-1}$ ) =  $\gamma$ . (Estas unidades son las más utilizadas en reología).<sup>19</sup>



*Ilustración 18. Tipos de fluidos.*<sup>19</sup>

#### 4. Factores que influyen en la viscosidad de una emulsión

##### a. Fase interna

- a. Concentración de volumen ( $\Phi$ ); interacción hidrodinámica entre glóbulos; floculación, que lleva a la formación de agregados de glóbulos.
- b. Viscosidad ( $\eta_1$ ): deformación de los glóbulos por agitación
- c. Tamaño de los glóbulos y distribución por tamaños; técnica utilizada para preparar la emulsión; tensión de interfase entre las dos fases líquidas: comportamiento de los glóbulos bajo agitación; interacción con la fase continua; interacción entre glóbulos

- d. Constitución química
  - b. Fase continua
    - a. Viscosidad ( $\eta_0$ ) y otras propiedades reológicas
    - b. Constitución química, polaridad, pH; energía potencial de interacción entre glóbulos
    - c. Concentración de electrolitos si el medio es polar
  - c. Agente emulsionante
    - a. Constitución química: energía potencial de interacción entre glóbulos
    - b. Concentración y solubilidad en las fases interna y continua; tipo de emulsión; inversión de la emulsión; disolución de fases líquidas en micelas
    - c. Espesor de la película adsorbida alrededor de los glóbulos y sus propiedades reológicas, deformación de los glóbulos por agitación; circulación líquida dentro de los glóbulos
    - d. Efecto electroviscoso
  - d. Agentes estabilizadores adicionales
    - a. Pigmentos, hidrocoloides, óxidos hidratados
    - b. Efecto sobre las propiedades reológicas de las fases líquidas y la región limitante de interfases.<sup>20</sup>

## 5. Viscosímetro de Brookfield



Ilustración 199. Viscosímetro de rotación tipo Brookfield <sup>24</sup>

El viscosímetro más ampliamente utilizado es el de rotación, y de esos el más usado en laboratorios es el tipo Brookfield que se caracteriza por tener un disco o un cilindro que rota en el líquido a analizar. Este viscosímetro mide la resistencia del líquido a la velocidad angular conocida, y obtiene directamente la viscosidad de la sustancia. Tiene una estructura compacta y estable y es muy preciso y exacto. Algunos modelos, poseen una sonda para controlar la temperatura debido a la importancia que tiene esta para la medida de la viscosidad. <sup>24</sup>

Tabla 14. Viscosímetro Brookfield RVT y RVF.<sup>8</sup>

RV													
1		2		3		4		5		6		7	
0.5	200	0.5	800	0.5	2M	0.5	4M	0.5	8M	0.65	20M	0.5	80M
1	100	1	400	1	1M	1	2M	1	4M	1	10M	1	40M
2	50	2	200	2	500	2	1M	2	2M	2	5M	2	20M
2.5	40	2.5	160	2.5	400	2.5	800	2.5	1.6M	2.5	4M	2.5	16M
4	25	4	100	4	250	4	500	4	1M	4	2.5M	4	10M
5	20	5	80	5	200	5	400	5	800	5	2M	5	8M
10	10	10	40	10	100	10	200	10	400	10	1M	10	4M
20	5	20	20	20	50	20	100	20	200	20	500	20	2M
50	2	50	8	50	20	50	40	50	80	50	200	50	800
100	1	100	4	100	10	100	20	100	40	100	100	100	400

■ RPM

■ Factor

■ Factor

Tabla 15. HLB requerido por emulsiones O/W (Aprox.  $\pm 1$ ).<sup>13</sup>

Acetophenone.....14	Carbon Tetrachloride.....16	Isopropyl Myristate.....11-12	toluamide.....7-8
Acid. Dimer.....14	Carnauba Wax.....15	Isopropyl Lanolate.....14	Nonyl Phenol.....14
Acid. Isostearic.....15-16	Castor Oil.....14	Isopropyl Palmitate.....11-12	Orthodichlorobenzene.....13
Acid. Lauric.....16	Ceresine Wax.....8	Jobba Oil.....6-7	Palm Oil.....10
Acid. Linoleic.....16	Chlorinated Paraffin.....12-14	Kerosene.....12	Paraffin Wax.....10
Acid. Oleic.....17	Chlorobenzene.....13	Lanolin, Anhydrous.....9	Petrolatum.....7-8
Acid. Recinoleic.....16	Cocoa Butter.....6	Lanolin, Liquid.....9	Petroleum Naphtha.....14
Alcohol, Cetyl.....15-16	Corn Oil.....10	Lard.....5	Pine Oil.....16
Alcohol, Decyl.....15	Cottonseed Oil.....5-6	Lauryl Amine.....12	Polyethylene Wax.....15
Alcohol, Hexadecyl.....11-12	Cyclohexane.....15	Menhaden Oil.....12	Polyoxypropylene 30
Alcohol, Isodecyl.....14	Decahydro Naphthalene.....15	Methyl Phenyl Silicone.....7	Cetyl Ether.....10-11
Alcohol, Isohexadecyl.....11-12	Decyl Acetate.....11	Methyl Silicone.....11	Propene, Tetramer.....14
Alcohol, Lauryl.....14	Diethyl Aniline.....14	Mineral Oil (light)	Rapeseed Oil.....6
Alcohol, Oleyl.....13-14	Diisooctyl Phthalate.....13	Napthenic.....11-12	Silicone Oil (volatile).....7-8
Alcohol, Stearyl.....15-16	Diisopropyl Adipate.....9	Mineral Oil, Paraffinic.....10	Soybean Oil.....6
Alcohol, Tridecyl.....14	Diisopropyl Benzene.....15	Mineral Oil (light)	Styrene.....15
Arachidyl Propionate.....7	Dimethyl Silicone.....9	Paraffinic.....10-11	Toluene.....15
Arlamol E.....7	Ethyl Aniline.....13	Mineral Oil (medium)	Trichlorotrifluoroethane.....14
Beeswax.....9	Ethyl Benzoate.....13	Paraffinic.....9	Tricresyl Phosphate.....17
Benzene.....15	Fenchone.....12	Mineral Spirits.....14	Xylene.....14
Bensonitrile.....14	Glycerol Monostearate.....13	Mink Oil.....5	
Bromobenzene.....13	Hydrogenated Peanut	Nitrobenzene.....13	
Butyl Stearate.....11	Oil.....6-7	N,N-diethyl-m-	

Tabla 16. HLB requerido por emulsiones W/O (Aprox.  $\pm 1$ ).<sup>13</sup>

Gasoline.....7	Kerosene.....6	Mineral Oil.....6
----------------	----------------	-------------------

Tabla 17. Unidades de viscosidad.<sup>18</sup>

Sistema de unidades	Unidades de viscosidad dinámica
Sistema internacional (SI)	$N \cdot s/m^2$ , $Pa \cdot s$ , o $kg/m \cdot s$
Sistema Británico de unidades	$lb \cdot s/pies^2$ o $splug/pie \cdot s$
Sistema cgs (obsoleto)	poise = $dina \cdot s/cm^2 = g/(cm \cdot s) = 0.1 Pa \cdot s$ centipoise = poise/100 = $0.001 Pa \cdot s = 1.0 mPa \cdot s$

## 6. Bibliografía

- [1]. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher. (2006). ELABORACION Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR POLIMEROS Y AGENTES TENSIOACTIVOS. The University of Hull. Reino Unido. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 7, pp. 211-231.
- [2]. Bailey E. Alton. (1984). Aceites y grasas industriales. Barcelona. Editorial Reverte.
- [3]. Carrera M. C., Romero A. I., Villegas M., Parentis M. L. y Gonzo E. E. (2013) Obtención de la tensión superficial mediante el método de Du Noüy y el método de la gota pendiente. Facultad de Ingeniería – UNSa. Av. Bolivia 5150. Salta – Argentina. AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos – CSPQ
- [4]. Cuaderno FIRP #231; Propiedades y Formulación de una emulsión. Mérida-Venezuela. Universidad de los andes, Facultad de ingeniería pp.1-10
- [5]. Faustino Vega, Abraham., Miranda Calderón, Jorge E. (2009). EMULSIONES FARMACÉUTICAS. 15 de mayo de 2017, de Facultad de Química-Universidad Autónoma de México Sitio web: [depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Emulsiones\\_5452.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Emulsiones_5452.pdf)
- [6]. Fernández Arteaga, Alejandro. (2006). Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones OW. Universidad de Granada: Tesis doctoral.
- [7]. Fernández del Campo, J. A. (1983). Pavimentos bituminosos en frío. Barcelona: Ed. Editores técnicos asociados.
- [8]. FFJ / PVR, Técnicos analistas. (2005) Método Brookfield para el análisis de la viscosidad. Amtex. pp. 4-5.
- [9]. García Gamiz, Mari Luz. (2014). Formulación Magistral. España. Ed. Ediciones Paraninfo.
- [10]. Guojun Lv, Fumin Wang, Wangfeng Cai, Xubin Zhang (2014). Characterization of the emulsion formed by catastrophic phase inversion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 450, 141-147.
- [11]. Hafiz Muhammad Abd Ur Rahman, Saira Afzal, Muhammad Faizan Nazar, Dildar Ahmed Alvi, Asad Muhammad Khan, Muhammad Nadeem Asghar. (2017). Phase behavior of a TX-100/oleic acid/water based ternary system: A microstructure study. Journal of Molecular Liquids, 230, 15-19

- [12]. Hernández M. Carolina. (2004). Formación de nanoemulsiones O/W mediante el cambio en la composición-formulación por dilución con agua de sistemas próximos a la formulación óptima. Ingeniería Química ULA: Tesis de pregrado informe técnico FIRP No. 0401.
- [13]. ICI Americas Inc. (1980). The HLB system a time-saving guide to emulsifier selection. USA: Chemmunique.
- [14]. Katime Issa, Quintana J. R., Villacampa, M. (2003) Micelas. Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Campus de Lejona. Universidad del País Vasco. Apartado 644. Bilbao. España. Revista Iberoamericana de Polímeros.
- [15]. Koos, E., Johannsmeier, J., Schwebler L and Willenbacher N. (2012). Tuning suspension rheology using capillary forces. The Royal Society of Chemistry, Soft Matter, 8, 6620-6628
- [16]. Marino Helene. (2010). Phase Inversion Temperature Emulsification: From Batch to Continuous Process. University of Bath- Department of Chemical Engineering.
- [17]. Mendoza Flores, Juan José. (1985). Implementación de un manual de practicas de laboratorio de Fisicoquímica VI. Tesis de licenciatura (Químico) UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
- [18]. Mott, Robert L. (1996) Mecánica de fluidos aplicada. Naucalpan de Juárez, Edo. De México, Prentice Hall Hispanoamericana SA.
- [19]. Ramirez Navas, Juan Sebastián. (2006). Introducción a la reología de los alimentos. Cali Colombia, Universidad del Valle de Cali.
- [20]. Remington. (2003). Farmacia. Buenos Aires: Ed. Medica panamericana.
- [21]. Revista Industria y alimentos (2015), Emulsiones en alimentos, Osmosis internacional, (17-19) Sitio WEB;  
[https://issuu.com/revistaindustriayalimentos/docs/revista\\_industria\\_y\\_alimentos\\_67/15](https://issuu.com/revistaindustriayalimentos/docs/revista_industria_y_alimentos_67/15).
- [22]. Salager, Jean Luis. (1998). FORMULACION HLB, PIT, R de Winsor. Mérida Venezuela. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería.
- [23]. Weirong Liu, Dejun Sun. (2006). Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. Journal of Colloid and Interface Science, 303, 557–563.
- [24]. Yaque Sanchez, A., (2013). Operaciones auxiliares elementales en laboratorio y en procesos en la industria química y afines. Antequera, Málaga. Ed. IC Editorial.



- [25]. Ying L., Zi, T., Chen, P., Song, Y., Luo, Y., Wang, Q. (2014). Enhancement of aqueous stability of allyl isothiocyanate using nanoemulsions prepared by an emulsion inversion point method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 438, 130-137.

## 7. Índice de abreviaturas

A	Área
$\alpha$	Disociación de un compuesto
Br <sup>-</sup>	Bromo iónico
C	Concentración de tensoactivos en disolución
°C	Grados centígrados
CMC	Concentración micelar crítica
cP	Centipoise
CPI	Inversión de fase catastrófica
D	Diámetro
Dinas/cm	Dinas por centímetro
ICI	ICI Americas Inc.
EIP	Punto de inversión de la emulsión
EON	Óxido de etileno
F	Fuerza
<i>F</i>	Factor de corrección (Zuidema & Waters)
g	Gramos
g/L	Gramos por litro
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\Delta G_{mic}$	Energía libre de Gibbs de micelización
$\Gamma$	Exceso superficial de Gibbs
$\gamma$	Tensión superficial
HLB	Balance hidrofílico- lipofílico
HLB <sub>1</sub>	Balance hidrofílico- lipofílico conocido
HLB <sub>x</sub>	Balance hidrofílico- lipofílico desconocido

$J/m^2$	Joule sobre metro cuadrado
J/mol	Joule sobre mol
K	Grados Kelvin
k	Factor de corrección
L	Litro
LI	Lectura inmediata
$\mu m$	Micrómetro
mL	Mililitros
min	Minutos
n	Número de grupos
$\eta$	Coefficiente de viscosidad
$Na^+$	Sodio iónico
$-N(CH_3)_3^+$	Ion trimetil amonio
nm	Nanómetro
N/m	Newton sobre metro
O/W	Emulsión aceite en agua
$-(OCH_2-CH_2)_m OH$	Grupo etoxilato
$P$	Tensión superficial aparente
$Pa \cdot s$	Pascal por segundo
pH	Potencial hidrogeno
$\Phi$	Concentración de volumen
PIT	Temperatura de inversión de fase
$\Sigma$	Sumatoria
SAD	Afinidad del surfactante
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura

TPI	Inversión de fase de transición
USP	United States Pharmacopeia
W/O	Emulsión agua en aceite
X10	Ampliación de imagen 10 veces
X40	Ampliación de imagen 40 veces
X100	Ampliación de imagen 100 veces