

300627

18
2oj



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**" ESTUDIO TEORICO Y ELABORACION DEL MODELO
MATEMATICO QUE REPRESENTA EL FENOMENO DE
AUMENTO DE VISCOSIDAD "**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

PEDRO MARIA MACIAS GRAUE

DIRECTOR DE TESIS: ING. ANDRES RAMIREZ Y VILLA

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE CRISIS**

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

INDICE

I.- Estudio Teórico.

I.1- Introducción.....	1
I.2.- Viscosidad.....	5
I.2.1.- Fluidos no Newtonianos.....	20
I.2.2.- Ley de Poiseville.....	26
I.2.3.- Ley de Stokes.....	34
I.2.4.- Efecto de la presión sobre la viscosidad.....	41
I.2.5.- Efecto de la temperatura sobre la viscosidad.....	42
I.2.6.- Estimación de la viscosidad.....	44
I.3.- Aceites.....	60
I.3.1.- Aceites vegetales.....	66
I.3.2.- Aceites de uso farmacéutico.....	80
I.3.3.- Aceite de Ajonjolí.....	81
I.4.- Emulsiones.....	84
I.4.1.- Facilidad de dilución.....	88
I.4.2.- Viscosidad de emulsiones.....	88
I.4.3.- Análisis de emulsiones.....	127
I.4.4.- Estabilidad de las emulsiones.....	133
I.4.5.- Propiedades de los emulsivos.....	140
I.4.6.- Elección de la fase oleosa.....	144

II.- Estructura del modelo matemático.....	146
III.- Programa por computadora.....	151
IV.- Resultados.....	158
V.- Conclusiones.....	161

I. 1. - INTRODUCCION

En la presente tesis, como su título lo indica, se expone un estudio teórico sobre lo referente a la viscosidad, aceites y emulsiones para elaborar un modelo matemático que sea representativo del aumento de la viscosidad en aceites por medio de un proceso mecánico. Dichos aceites están destinados para uso farmacéutico.

Dentro del estudio teórico realizado, se pueden destacar puntos importantes que sirven como base fundamental para la buena elaboración del modelo matemático. Entre éstos se puede destacar el estudio de la viscosidad, teniendo en cuenta las diferentes leyes que rigen ésta propiedad reológica, como son fundamentalmente las leyes de Newton, Poiseville y Stokes, quienes realizaron estudios de los diferentes tipos de fluidos, así como de sus propiedades desde diferentes puntos de vista. Diferentes autores han estudiado el comportamiento de los fluidos dentro de un flujo laminar, así como el estudio realizado sobre el movimiento de un fluido alrededor de un cuerpo sólido.

Estos trabajos han dado la pauta para que se propongan las diferentes leyes que rigen a los fluidos en cuanto a su viscosidad, leyes que en la presente tesis servirán de base para la realización del modelo matemático que represente el fenómeno del aumento de viscosidad por medio de un proceso mecánico en un aceite de uso farmacéutico.

Así mismo se contemplan dentro del estudio de la viscosidad, los parámetros que la afectan, mostrándose sus efectos, en su aumento, así como es su disminución. Por

Último, se ha contemplado de manera general los estudios que se refieren a la estimación de la viscosidad, mostrando también los diferentes tipos de viscosímetros utilizados para la determinación de la misma, pues cabe hacer notar que cada autor o investigador ha inventado su propio viscosímetro.

Otro de los aspectos importantes, destacados en la presente, tesis lo conforman los aceites en general, los aceites vegetales y en particular el aceite de ajonjolí, ya que en aceites ha de ser aplicado el estudio que lleva a la realización del modelo matemático.

En el estudio de aceites se contemplan primeramente las generalidades que éste tipo de compuestos químicos presentan como parte integral del grupo general de los lípidos, así como sus características particulares. En cuanto a los aceites vegetales, se da una visión general de sus fuentes, así como los pasos necesarios para su obtención. Uno de los aspectos de suma importancia en cuanto a los aceites vegetales, tanto de uso farmacéutico como de uso en la industria de alimentos, son los análisis que de ellos se realicen, ya que de éstos dependerá la utilización del aceite así como, la vida de anaquel o vida útil de un cierto producto que contenga a un determinado aceite.

Así mismo se da un enfoque general sobre la utilización de los aceites en la industria farmacéutica, en la cual, éstos son la base para la preparación de emulsiones, tan útiles y necesarias en nuestros días.

Termina el estudio de aceites con una visión general del aceite de ajonjolí, que sirve como base teórica para la elaboración del modelo matemático por ser uno de los aceites vegetales más empleados en la industria farmacéutica, tanto por sus cualidades como solvente de principios activos liposolubles (como vitaminas, esteroides, etc.), así como su estabilidad ante la oxidación.

Así mismo se tratan las emulsiones, tanto desde su definición, hasta sus características particulares como son: su facilidad de formación, viscosidad, estabilidad, etc. sin olvidar el aspecto importantísimo del análisis de emulsiones, con el cual se ayuda tanto al investigador como al productor para poder reproducir una emulsión con todas y cada una de las características que se requieran y así evitar problemas en cuanto a su calidad y uso.

Un aspecto importante dentro del tratamiento de las emulsiones es el de las propiedades de los emulsivos, los cuales nos marcan no solamente el tipo de emulsión que se formará con su uso, sino la factibilidad de formación de dicha emulsión, dependiendo, claro está, de diversos factores como temperatura, pH, etc.

El estudio de emulsiones llega a su fin con un aspecto vital, la elección de la fase oleosa, pues como bien se sabe, las emulsiones están formadas por dos fases, la fase oleosa y la fase acuosa, siendo la elección de la primera uno de los parámetros más importantes para la formación, estabilidad y uso de emulsiones.

Otro de los puntos importantes que se contemplan dentro del desarrollo de la presente tesis es la elaboración de un modelo matemático que permita la representación del fenómeno de aumento de la viscosidad de un aceite de uso farmacéutico por medio de un proceso mecánico, modelo que, en sí mismo, resulta ser sumamente sencillo debido a que solamente se maneja un par de parámetros, uno de los cuales es dependiente del otro. ya que el cálculo de la fuerza requerida para lograr el aumento de la viscosidad dependerá de la magnitud que se quiera lograr.

Así mismo resulto de gran sencillez el programa elaborado para probar el modelo matemático anteriormente mencionado y así demostrar en una forma teórica el fenómeno de aumento de la viscosidad por el uso de un proceso mecánico en un aceite de uso farmacéutico.

Como bien se sabe, la viscosidad puede definirse como la resistencia que presentan los fluidos (líquidos y gases), al flujo, siendo la viscosidad uno de los estudios principales de la Reología, la cuál es la investigación sistemática de la deformación y fluidez de la materia. Aunque la Reología se practica desde la época de los egipcios no fue reconocida y recibió su nombre como ciencia hasta 1929 por E.C. Bingham. La Reología ha estudiado fenómenos como la elasticidad, la viscosidad, la plasticidad, la mecánica de fluidos, etc.

El estudio de la elasticidad encontró su primera expresión cuantitativa hasta 1676 con la Ley de Hooke, así como la expresión original de la Ley Fundamental de Newton sobre flujo viscoso no fue desarrollada teórica y experimentalmente hasta mediados del Siglo XIX y no se sospechó de muchos fenómenos de flujo hasta principios del Siglo XX.

Como puede observarse en éste pequeño paréntesis histórico el estudio de la Reología y en especial de los fenómenos de flujo de fluidos viscosos es relativamente nuevo, lo cual no quiere decir que dicho estudio no haya avanzado.

Para poder comenzar con el estudio de la viscosidad es necesario distinguir las diferentes fases o estados de la materia, es decir, el sólido que presenta una forma y volumen determinados, el líquido que aunque tiene volumen propio

I.2.- VISCOSIDAD

adopta la forma del recipiente que le contiene y el gaseoso que ocupa todo el volumen y adopta la forma del recipiente que le contiene. A pesar de presentar una diferencia tan grande, líquidos y gases son comunes entre sí pues ambos presentan un comportamiento similar como fluidos. Por lo tanto, es de sumo interés su estudio como fluidos en movimiento, es decir, la forma que tienen de reaccionar al ser sometidos a esfuerzos tangenciales, con lo cual se explica la fluidez, permitiéndose así el desarrollo de los principios de la Dinámica de Fluidos, los cuales marcan que un fluido se deformará continuamente bajo esfuerzos tangenciales no importa lo pequeños que éstos sean y dependiendo la magnitud del esfuerzo de la rapidez de deformación angular.

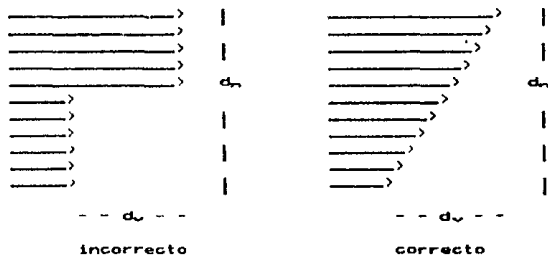
En un líquido viscoso en movimiento ni la presión ni las fuerzas son normales a los elementos de superficie que se consideren, por lo que la diferencial de velocidad para el movimiento del líquido será gradual. Newton estableció que cuando las capas de un líquido se deslizan entre sí la resistencia al movimiento depende del gradiente de velocidad dv/dn de modo que la velocidad va variando paulatinamente y no a saltos como se creía al principio, por lo que:

$$\text{Rozamiento por unidad de superficie} = n \times (dv/dn)$$

$$= n \times \text{velocidad de deslizamiento}$$

FIGURA I

FORMA DE VARIACION DE LA VELOCIDAD ENTRE LAS
CAPAS DE UN LIQUIDO



(Ref. 7)

Ahora bien, el conocimiento que se tiene de la viscosidad de los líquidos es puramente empírico ya que la Teoría Cinética de los Líquidos se ha desarrollado en forma puramente empírica.

Eyring elaboró una teoría aproximada que presenta gran interés pues supone que las moléculas de líquido están en constante movimiento y que debido al compacto empaquetamiento de las mismas, dicho movimiento queda reducido a un movimiento vibratorio dentro de una jaula. Dicha jaula esta representada por una barrera de energía potencial de altura $\frac{4}{3} \frac{h\nu}{h}$. A su vez sugirió que un líquido en reposo sufre reordenaciones continuas mediante las cuales una molécula puede escapar de su jaula para así ocupar algún lugar vacante o hueco cercano a ésta, pudiendose así mover una molécula en cualquier coordenada cartesiana, por lo cual se presentan saltos de longitud "a" y frecuencia por molécula "k".

Para poder calcular ésta molécula Eyring ocupó la explicación seguida en la velocidad absoluta de reacción, manejando el postulado de "equilibrio" fuera del equilibrio.

Este postulado supone la existencia de "complejos activados" que en el caso de la molécula de líquido equivale al estado de mayor energía de vibración y si la frecuencia de vibración es "v" se tiene que:

$$\text{Velocidad} = v \times c^{\ddagger} \quad (\text{moléculas} \times \text{cm}^3 \times \text{seg}^{-1})$$

$$\text{Velocidad} = v \times K_{\ddagger} \times c^{\ddagger}$$

v = Frecuencia de vibración.

K_A = Constante del Complejo Activado.

c^A = Concentración.

Como en el caso que nos ocupa se está hablando de una sola molécula y $c^A=1$, este término puede ser eliminado de la ecuación.

$$\text{Velocidad} = v \cdot K_A$$

Al tratarse de una velocidad elemental pues la molécula de líquido solamente puede efectuar un salto longitudinal "a" en cualquiera de las coordenadas cartesianas, se tiene que:

$$\text{Velocidad} = k \cdot c$$

por lo tanto: $k = v \cdot K_A$

k = Frecuencia por molécula.

Si la ecuación es expresada en términos de las funciones de partición molecular por unidad de volumen (f'):

$$K_A = f'_A / f'$$

f'_A = Función de partición molecular por unidad de
volumen del Complejo Activado.

f' = Función de partición molecular por unidad de
volumen de la molécula de líquido.

Al poderse expresar cualquier función molecular como
 $f' = f \cdot e^{-E_0/RT}$, se tiene que la expresión para K_A puede
expresarse como:

$$K_A \approx f'_A/f' \approx e^{(-E_0' - E_0)/RT} = f'_A/f' \approx e^{(-E_0/RT)}$$

Como la función de partición molecular puede expresarse
como el producto de las funciones de partición molecular de
traslación, rotación y vibración y siendo en el caso presente
la más importante la función de vibración, si ésta se
factoriza:

$$f'_A = f_V \cdot f'$$

f_V = Función de partición de vibración.

f' = Remanente de f'_A después de la factorización.

Siendo la frecuencia de vibración " ν " y basandonos entonces en la función de partición para el oscilatorio armónico:

$$f_{\nu} = kT/h\nu \sum e^{-(n\nu/RT)}$$

Siendo " ν " pequeño y $h\nu/kT$ mucho menor a 1:

$$f_{\nu} = kT/h\nu \sum f^{-n}$$

Si se sustituye el valor de f_{ν} en la ecuación anterior:

$$K_{\nu} = kT/h\nu \sum f_{\nu}/f \sum e^{-(E_0/RT)}$$

Si sustituimos el valor de $K_{\nu} = f_{\nu}^2/f \sum e^{-(E_0/RT)}$, obtenemos que la ecuación para la constante de velocidad es por lo tanto:

$$k = KI/h \sum K_{\nu}$$

Como $K_A = e^{(-E_0/RT)}$, el valor de la ecuación anterior puede ser a su vez:

$$k = KT/h * e^{(-E_0/RT)}$$

Ahora bien, el valor de E_0 en la expresión anterior puede expresarse en términos de la energía de activación por lo que la Ecuación de Eyring para una molécula de líquido que se acomoda en un hueco adyacente queda conformado de la siguiente forma:

$$k = KT/h * e^{(-\Delta G_0^\ddagger/RT)}$$

K = Constante de Boltzman.

h = Constante de Plank.

R = Constante molar de los gases.

ΔG_0^\ddagger = Energía libre de activación.

Cuando un fluido circula en la dirección cartesiana de "x" y con un gradiente de velocidad igual a dv_x/dy la frecuencia de los reordenamientos se incrementará debido a que la barrera de energía potencial se distorsiona a causa del esfuerzo aplicado τ_{yx} , por lo que:

$$-\Delta G^\ddagger = -\Delta G_0^\ddagger \pm (a/\delta) * (\tau_{yx} V/2)$$

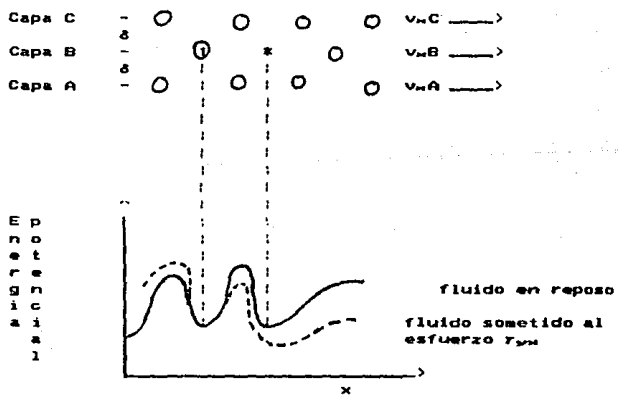
$V =$ Volúmen molar o de un mol de líquido.

$\pm (a/\delta) * (\tau_{yx} V/2) =$ Trabajo comunicado a las
moléculas que se mueven
hacia la cima de la
barrera de energía.

El signo (+) es aplicado cuando el movimiento molecular se efectúa a favor o en el sentido y dirección del esfuerzo cortante aplicado y el signo (-) si en movimiento molecular es contrario al esfuerzo.

FIGURA II

PROCESO DE ESCAPE DE UNA MOLECULA EN EL FLUJO DE UN LIQUIDO



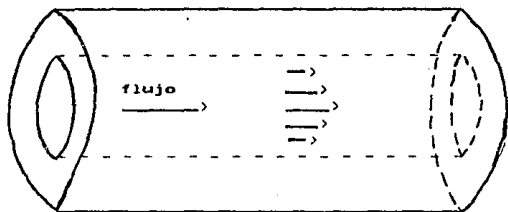
* Lugar vacante o hueco.

(Ref. 1)

Newton establece como ley que la viscosidad o resistencia al flujo o rozamiento interno de las sustancias que fluyen se puede medir mas fácilmente en un flujo laminar, es decir, en aquel tipo de flujo que puede considerarse formado por delgadas láminas que fluyen unas sobre otras a velocidades diferentes pudiendose decir esto cuando un fluido fluye a través de un tubo, la capa que está en contacto con la pared del tubo, la cual constituye una frontera, permanece estacionaria, por lo cuál el fluido avanza en forma de cilindros concéntricos presentandose la mayor velocidad de flujo al centro del tubo tal y como se muestra en la fig. 3.

FIGURA III

FLUJO LAMINAR A TRAVES DE UNA TUBERIA



(Ref. 9)

Según Newton ha de aplicarse una fuerza proporcional al área de las láminas y al gradiente de velocidad del fluido que está entre ellas de tal suerte que la velocidad del fluido sea constante:

$$f = n * Av/h$$

$$n = fh/Av$$

f= Fuerza aplicada.

n= Coeficiente de viscosidad.

h= Grosor de la película.

A= Area de la lámina.

v= Velocidad de la lámina.

Ahora bien, si observamos cualquier parte de la ecuación anterior, manteniéndose constantes las restantes partes de la misma puede medirse la viscosidad.

Supongamos entonces que el sistema de láminas fluidas está en reposo pero que la lámina inferior comienza a moverse a cierta velocidad en la dirección "x", estableciéndose así un perfil de velocidad en régimen estacionario y cuando éste es alcanzado es cuando se debe aplicar cierta fuerza

constante para poder conservar el movimiento de la lámina inferior.

$$F/A = \mu * v/y$$

Esta fórmula nos muestra la proporcionalidad a la disminución de la velocidad con la distancia "y" de la fuerza por unidad de Área.

Puede observarse que en ésta fórmula se incluye el término "μ" el cuál es una constante de proporcionalidad denominada "viscosidad".

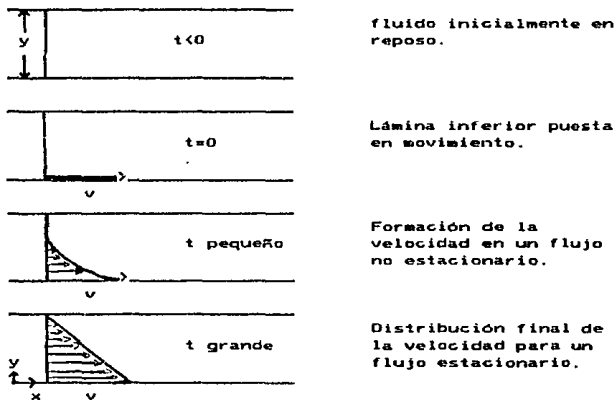
Ahora bien, el esfuerzo cortante ejercido en la dirección "x" y sobre la superficie de un líquido a una distancia constante "y" se designa τ_{yx} si "y" es menor y a "x" se le conoce por v_x , por lo que:

$$\tau_{yx} = -\mu * (dv_x/dy)$$

Por lo tanto, la llamada fuerza de cizalla por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Los fluidos que cumplen con ésta ley (Ley de Newton), se denominan fluidos Newtonianos, siendo el agua y el aire los más representativos.

FIGURA IV

PERFIL DE VELOCIDAD EN ESTADO ESTACIONARIO PARA UN
FLUIDO CONTENIDO ENTRE UN PAR DE LAMINAS.



(Ref. 1)

I.2.1.-Fluidos no Newtonianos:

Los fluidos no Newtonianos son aquellos que como su nombre lo indica no cumplen con la Ley de Newton, es decir, que al graficar τ_{yx} vs. $-(dv_x/dy)$ no dan una línea recta cuya pendiente es la viscosidad, por lo cual, al estudiar a los fluidos no Newtonianos la Reología abarca desde la Ley de Newton (mecánica de fluidos), hasta la Ley de Hooke (elasticidad).

El comportamiento estacionario de la mayoría de los fluidos que no siguen la Ley de Newton se puede establecer como:

$$\tau_{yx} = -n \dot{\gamma} dv_x/dy$$

n es función de dv_x/dy y de τ_{yx} indistintamente.

Cuando " n " disminuye al aumentar el gradiente de velocidad (dv_x/dy) presenta un comportamiento pseudoplástico.

Cuando " n " aumenta al aumentar el gradiente de velocidad (dv_x/dy) presenta un comportamiento dilatante.

Ahora bien, conforme a las curvas de consistencia las cuales son gráficas de la intensidad de cortadura en función de la carga τ_{yx} , los materiales pseudoplásticos a menudo no tienen valor de cedencia o valor de deformación, presentando algunos líquidos pseudoplásticos curvas de consistencia que

suben casi perpendicularmente a valores elevados de la carga aumentandose en varias veces más que la intensidad de cortadura. Un ejemplo de éste tipo de fluidos son los materiales gelatinosos.

Un líquido dilatante puede a su vez presentar o no un valor de cedencia o valor de deformación, comportandose de tal manera que un aumento grande en el esfuerzo cortante a las velocidades de flujo más altas resulta solo en un pequeño aumento en la intensidad de cortadura. Un claro ejemplo de un fluido dilatante son las arenas movedizas. (fig. 5)

Como puede observarse en la figura 5 dependiendo de la proporcionalidad de "n" con el gradiente de velocidad (dv_x/dy) un fluido puede tener un comportamiento diverso, pues se puede comportar como un material gelatinoso (pseudoplástico), o bien como las arenas movedizas (dilatante).

Se debe a su vez distinguir la viscosidad cinemática la cual es definida según como se muestra en el siguiente modelo matemático:

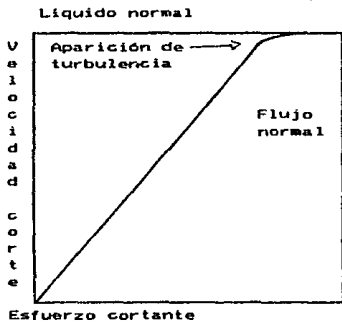
$$J = \mu / \rho$$

J= Viscosidad Cinemática. (Stokes) (cm²/seg).

μ = Viscosidad Absolututa.

ρ = Densidad.

FIGURA V
CURVAS DE CONSISTENCIA

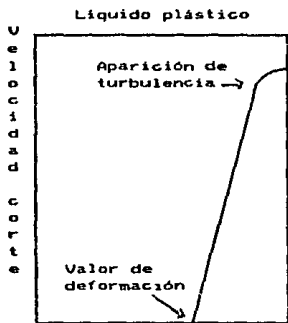


$n = \text{Esfuerzo cortante} / \text{Velocidad de corte}$

$n = \text{Coeficiente de viscosidad.}$

(Ref. 9)

FIGURA VI
CURVAS DE CONSISTENCIA



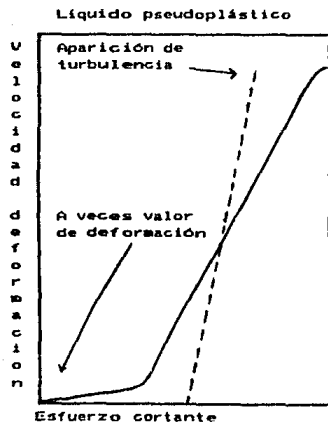
Esfuerzo cortante

Viscosidad plástica = η_{pl}

$$\eta_{pl} = \frac{\text{Esfuerzo cortante} - \text{Valor de deformación}}{\text{Velocidad de corte}}$$

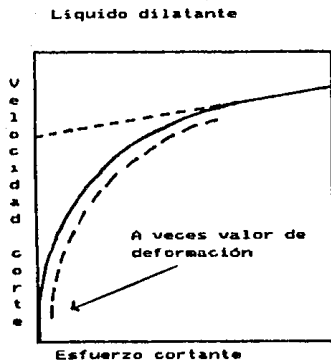
(Ref. 9)

FIGURA VII
CURVAS DE CONSISTENCIA



(Ref. 9)

FIGURA VIII
CURVAS DE CONSISTENCIA



(Ref. 9)

1.2.2.-Ley de Poiseville:

Después de estudiar el movimiento de los fluidos, Poiseville concluyó que cuando un fluido pasa a través de un tubo a velocidad moderada, es decir, bajo un régimen laminar el fluido avanza en forma de cilindros concéntricos y que la capa que está en contacto con la pared interna del tubo es probablemente estacionaria aumentando la velocidad hacia el centro del tubo (fig. 3). A su vez halló en sus estudios en capilares que el volúmen de un líquido que pasa por un capilar en la unidad de tiempo es proporcional a la longitud del mismo.

$$v/t = k * Pr^4/l$$

P= Diferencia de presión entre los extremos del tubo.

v= Volúmen total de líquido que fluye.

l= Longitud del tubo.

r= Radio del tubo.

k= Constante de proporcionalidad.

Ahora bien, a partir de ésta relación se ha logrado desarrollar la Ley de Poiseville en la cual se ha supuesto que el término v/t es tan pequeño que se puede despreciar, lo cual no es correcto y por lo tanto se tendrán que efectuar las correcciones pertinentes.

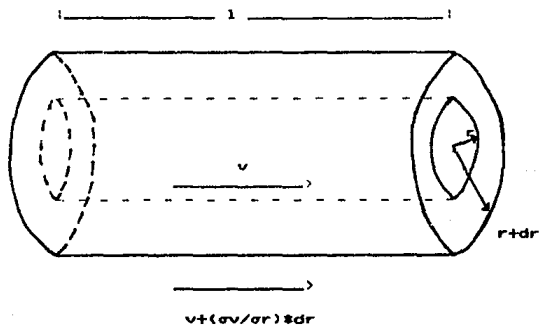
Sin embargo se sabe que la velocidad de flujo en un tubo depende de las dimensiones del mismo, tanto de su radio interno como de su longitud, así como de la viscosidad del fluido y de la diferencia de presión entre los extremos del tubo. En los tubos capilares cuyo radio es sumamente pequeño, el flujo es laminar de modo que la envoltura cilíndrica en las fronteras del mismo es, como ya se mencionó con anterioridad, estacionaria. Suponiendo que la orientación que tiene el tubo es en la coordenada cartesiana de "x", la velocidad v (cm/seg), la envoltura se mueve v cm. y transporta todo el fluido contenido en ella siendo dicho volumen en la unidad de tiempo igual a $2\pi r v dr$, por lo que el volumen total estará dado por:

$$V = \int_0^a 2\pi r v dr$$

En esta integral, el límite "a" está dado por el radio del tubo, así que para poder calcular el volumen total (V), la velocidad "v" debe considerarse como función de "r".

FIGURA IX

FLUJO DE UN LIQUIDO EN CAPAS CILINDRICAS BAJO UN
REGIMEN LAMINAR



(Ref. 6)

Como puede observarse en la figura ϕ se trata de un cilindro formado no por un tubo capilar o una tubería sino por una capa cilíndrica de líquido que fluye bajo régimen laminar en el seno de una tubería, siendo "l" la longitud de la capa líquida, "r" el radio interno de la misma y "dr" el grosor o espesor de la película que conforma al cilindro de líquido.

Para poder obtener la relación entre "v" y "r" se equilibran las fuerzas que surgen debido a la viscosidad del fluido así como a la diferencia de presión que existe entre ambos extremos, quedando en consecuencia de dicha diferencia de presión la siguiente expresión matemática:

$$f_v = (p_1 - p_2) \times 2\pi r dr$$

f_v = Función surgida por la diferencia de presión.

p_1, p_2 = Presión en los extremos del flujo.

Sin embargo, hay que contemplar a su vez que cada centímetro cuadrado de la superficie interna del cilindro de líquido que fluye es objeto de una fuerza debida a la viscosidad. Siendo la dirección del flujo en la coordenada cartesiana de "x" la fuerza debida a la viscosidad es :

$$+n \left(\frac{dv}{dr} \right)$$

Siendo $S=2\pi r l$ la superficie interna del cilindro, la fuerza total de viscosidad interna será por lo tanto:

$$-nS \left(\frac{dv}{dr} \right)$$

Por otro lado, la superficie externa del cilindro es sometida a otro esfuerzo viscoso debido a la capa adyacente, por lo cual, la superficie externa del cilindro de líquido es retardada en su flujo, siendo por lo tanto la fuerza exterior en la dirección "x":

$$nS \left(\frac{dv}{dr} \right) + d \left(nS \left(\frac{dv}{dr} \right) \right)$$

Sin embargo no se puede realizar un estudio completo de flujo laminar utilizando solamente la fuerza viscosa exterior o la fuerza viscosa interior, debiéndose analizar por lo tanto la fuerza viscosa neta, la cual es el resultado de la suma de ambas.

$$f'_{\text{net}} = d \left(nS \left(\frac{dv}{dr} \right) \right)$$

f'_{net} = Fuerza viscosa neta.

Una vez obtenida la fuerza viscosa neta, esta debe de estar en equilibrio con la diferencia de presión existente en ambos extremos del cilindro por lo que la suma de ambas debe ser cero:

$$f_m + f'_m = 0$$

$$d(nS (\partial v / \partial r)) = -2\pi r (p_1 - p_2) dr$$

$$\int d(nS (\partial v / \partial r)) = -\int_0^r 2\pi q (p_1 - p_2) dq$$

q= Variable muda.

$$nS (\partial v / \partial r) = -\pi (p_1 - p_2) r^2 + A$$

Sabiendo que "A" es la constante de integración y que se conoce el dato de $S = 2\pi r l$, se sustituye el valor de "S" en la ecuación integrada y ésta se presenta como:

$$\sigma v / \sigma r = -(p_1 - p_2) r / 2 \eta l + (A / 2 \pi \eta l r)$$

$$\int \sigma v = -\int (p_1 - p_2) r / 2 \eta l + \int (A dq / 2 \pi \eta l r)$$

q = Variable muda.

$$v = -((p_1 - p_2) r^2 / 4 \eta l) + (A / 2 \pi \eta l r) * \ln r + B$$

Analizando ésta última ecuación vemos que el término "B" es otra constante de integración así como que para $r=0$ la velocidad de flujo debe ser finita por lo que $A=0$, eliminandose a su vez el término logarítmico de la ecuación:

$$v = -((p_1 - p_2) r^2) / 4 \eta l + B$$

Como el límite de "r" está dado por el radio del tubo como se vió con anterioridad y para $r=a$ la velocidad es cero, la ecuación puede expresarse como:

$$0 = ((p_1 - p_2) a^2 / 4 \eta l) + B$$

Teniéndose por lo tanto el valor de la constante de integración "B" la ecuación queda expresada como:

$$v = ((p_1 - p_2) * (a^2 - r^2)) / 4 \eta l$$

Queda pues la velocidad expresada en función de "r" con lo cual puede a su vez evaluarse el volúmen que es suministrado por unidad de tiempo.

Si éste valor de velocidad (v), expresado como función de "r" es sustituido en la ecuación de volúmen por unidad de tiempo $U = \int 2\pi r v dr$, ésta queda expresada como:

$$U = ((\pi * (p_1 - p_2)) / 2 \eta l) * \int_0^a (a^2 - r^2) dr$$

$$U = (\pi * a^3 * (p_1 - p_2)) / 8 \eta l$$

Esta última expresión es también conocida como la Ley de Poiseville y puede ser a su vez utilizada para el cálculo de la viscosidad si ésta es despejada de la ecuación y tomando en cuenta que la viscosidad es función del tiempo de flujo por lo que:

$$n = (\pi \cdot a^4 \cdot (p_1 - p_2) \cdot t) / 8vl$$

$$n = \pi r^4 \rho t / 8vl$$

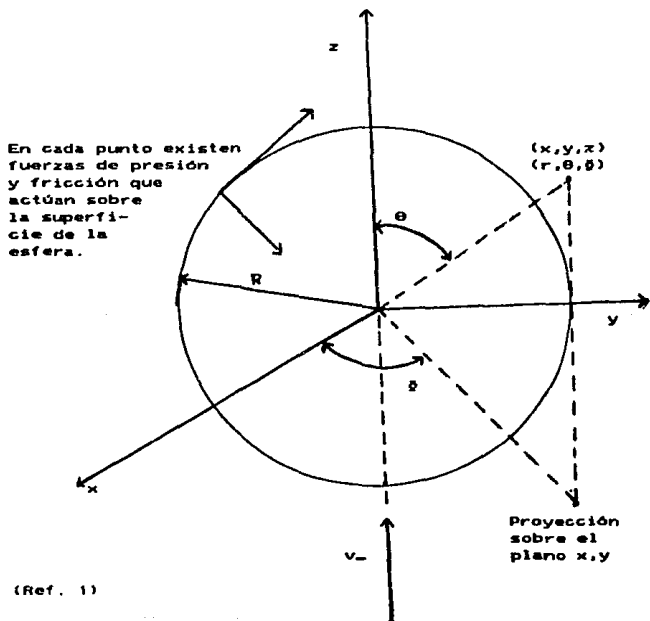
Siendo "n" la viscosidad, "a(r)", el radio del tubo, "P(p1-p2)" la diferencia de presión entre los extremos del tubo, "t" el tiempo de flujo, "v" la velocidad de flujo y "l" la longitud del tubo.

I.2.3.-Ley de Stokes:

Al efectuar sus estudios de los fluidos, Stokes encontró que un cuerpo que se mueve en el seno de un fluido, el fluido que lo rodea permanece estable con respecto a él, es decir, que el fluido que rodea al cuerpo presenta una velocidad cero con respecto al mismo. Ahora bien, las capas líquidas adyacente se ponen en movimiento gracias al arrastre viscoso del sistema. Stokes derivó la relación correspondiente al movimiento de una esfera.

FIGURA X

SISTEMA COORDENADO UTILIZADO PARA DESCRIBIR EL FLUJO DE
UN FLUIDO AL REDEDOR DE UNA ESFERA SOLIDA



Como puede apreciarse en la figura 10 en cada punto de la esfera se presenta una presión que actúa perpendicularmente a la superficie. Tomando en cuenta que el componente de ésta presión para el eje "z" es $(-p \cos\theta)$ y que el área de la superficie sobre la que actúa es $(R^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi)$, la resultante integral de dicha fuerza en "z" es:

$$F_z = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (-p|_{r=R} \cos\theta) R^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

Estudiando la configuración de la esfera en la figura 10 vemos que la distribución de presión en la superficie de la esfera es:

$$p|_{r=R} \cos\theta = p_0 - [\rho R \cos\theta - (3/2) (\rho v_\infty) / R] \cos\theta$$

Sustituyendo ésta expresión en la integral de la fuerza en "z" y tomando en cuenta que $(-\int \rho \cos\theta)$ da la fuerza de flotación del fluido sobre el sólido, la ecuación queda conformada de la siguiente manera:

$$F_z = (4/3) \pi R^3 \rho g + (2\pi R^3 \rho v_\infty)$$

Como en cada punto de la superficie de la esfera existe a su vez un esfuerzo cortante que actúa tangencialmente denominado $(-r_{r\theta})$ que es la fuerza que actúa en la dirección sobre la unidad de área de la superficie esférica y su componente en "z" es $((-r_{r\theta})(-\sin\theta))$ y siguiendo el razonamiento anterior, nos encontramos que:

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (+r_{r\theta}|_{r=R} \cos\theta) R^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

Si se sigue el mismo razonamiento anterior se tiene por lo tanto que el esfuerzo cortante en la superficie de la esfera es:

$$r_{r\theta}|_{r=R} = 3/2 (\mu v_{\infty} / R) \sin\theta$$

La resistencia de fricción se obtiene por lo tanto al sustituir la ecuación del esfuerzo cortante en la integral del esfuerzo en la dirección de "z":

$$F_t = 4\pi\mu R v_{\infty}$$

La fuerza total (F) del fluido que actúa sobre la esfera se da por la suma de las ecuaciones de la presión

ejercida en la esfera y de la que marca el esfuerzo cortante sobre la misma:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g + 2\pi \mu R v_{\infty} + 4\pi \mu R v_{\infty}$$

(A) (B) (C)

A= Fuerza de flotación.

B= Resistencia de forma.

C= Resistencia de fricción.

Esta ecuación que marca la fuerza total ejercida por el fluido sobre la esfera puede a su vez escribirse de una manera mas sencilla:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g + 6\pi \mu R v_{\infty}$$

El primer miembro de esta ecuación es también conocido como empuje mientras que el segundo es el resultado del movimiento del fluido al rededor de la esfera. Como ambos miembros tienen un comportamiento diferente, ya que uno es el resultado de la fuerza ejercida por el fluido en reposo, se le conoce al primer miembro de la ecuación como F_s , mientras que el otro es el resultado del movimiento del fluido, es decir, su contribución cinética, por lo cual el segundo miembro de la ecuación es denominado F_k , lo que da lugar al siguiente par de ecuaciones:

$$F_s = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g$$

$$F_k = 6\pi\mu Rv$$

La ecuación de $F_k = 6\pi\mu Rv$ también puede ser encontrada como $f = 6\pi\mu r v$, que es conocida como la Ley de Stokes, en la cual F_k o f es la fuerza que obliga a la esfera a moverse a través del líquido a velocidad constante "V", siendo R (r), el radio de la esfera.

Al dejar caer la esfera libremente dentro del fluido, ésta se acelerará hasta que la fuerza de viscosidad equilibre a la fuerza de gravedad, por lo que:

$$F_k = F_s$$

$$6\pi\mu R v_{\infty} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho g$$

Algunos autores dan a ρ el valor de $(\rho_s - \rho_f)$, en donde ρ_s es la densidad de la esfera y ρ_f la densidad del fluido.

Utilizando ésta última ecuación se puede obtener la llamada ecuación de Stokes para la viscosidad:

$$\mu = (2R^2 \rho g) / 9v_{\infty}$$

$$\eta = (2r^2 \rho (\rho_s - \rho_f) g) / 9v_{\infty}$$

Si se conocen por lo tanto el radio de la esfera así como las densidades que intervienen, ésta relación puede ser utilizada para la determinación de la viscosidad de un líquido por observación de la velocidad de caída de un cuerpo en un líquido.

Por otro lado, la Ley de Stokes es aplicable al movimiento de partículas coloidales por efecto de un campo

eléctrico, en la teoría de la sedimentación de partículas en suspensión, en el movimiento de partículas de aerosoles, etc.

Dentro del estudio reológico sobre los fenómenos viscosos se ha visto que hay parámetros que afectan en gran medida la viscosidad de los fluidos (líquidos y gases), siendo los principales parámetros la presión y la temperatura.

1.2.4.-Efecto de la presión sobre la viscosidad:

•

A pesar de ser los conocimientos de la cinética de los líquidos en su mayor parte empíricos como bien se sabe y a pesar de que ninguna de las representaciones teóricas han sido satisfactorias en cuanto a la existencia de una relación entre la viscosidad y el volumen específico de los líquidos, Bridgman encontró que la viscosidad de casi todos los líquidos es función directa de la presión y como la presión influye en el volumen específico del líquido es de esperarse que también afecte a la viscosidad del líquido.

Al ser la presión una fuerza que actúa por unidad de área y que es a su vez un esfuerzo que actúa sobre una porción de la superficie y sabiéndose a su vez que un esfuerzo es una cantidad vectorial, ésta puede dividirse en

tres componentes perpendiculares entre sí, siendo los dos componentes que se encuentran situados en el plano esfuerzos tangenciales. El esfuerzo tangencial que actúa por lo tanto sobre la cara de un fluido contenido entre dos paredes planas es denominado esfuerzo normal y debe ser calculado en cada orientación del área.

Se acostumbra dividir el esfuerzo normal en dos componentes, siendo una de ellas la presión que no cambia con la orientación del fluido y el otro, denominado el esfuerzo normal viscoso, que sí varía conforme la orientación del elemento de área y que es a su vez una función de la viscosidad del fluido, por lo que tanto el esfuerzo normal viscoso como el esfuerzo tangencial únicamente se manifestarán cuando el fluido esté en movimiento.

I.2.5.-Efecto de la temperatura sobre la viscosidad:

Aunque líquidos y gases son fluidos y como tales presentan características similares, su comportamiento como fluidos difiere en gran medida frente a la temperatura, pues frente a ésta, las variaciones que presenta la viscosidad de ambos es completamente opuesta.

La viscosidad absoluta de líquidos y gases aumenta o disminuye en proporción directa o inversa con el aumento o disminución de la temperatura, lo cual no sucede con la

presión, pues para que ésta afecte a la viscosidad en forma visible su magnitud debe de ser muy grande.

La viscosidad de los gases presenta una variación directamente proporcional a la variación de temperatura, pues a mayor temperatura mayor viscosidad del gas, es decir, que el aumento de la viscosidad de un gas es paralelo al aumento en la temperatura del mismo, así como la disminución de la viscosidad de un gas es paralela a la disminución de la temperatura del mismo.

La variación que presenta la viscosidad de un líquido frente a la temperatura es en proporción inversa, es decir, que a mayor temperatura menor viscosidad del líquido y a menor temperatura mayor viscosidad del líquido. Esto quiere decir que si se aumenta la temperatura de un determinado líquido, su viscosidad se verá reducida, mientras que si el mismo líquido es sometido a bajas temperaturas su viscosidad presentará un visible incremento, dependiendo ésta relación inversa del tipo de líquido que se maneje así como del gradiente de temperatura.

Dicha diferencia en la variación de la viscosidad de líquidos y gases por efecto de la temperatura es cuantitativamente comprensible si se analizan los mecanismos básicos que dan origen a la viscosidad de los fluidos.

En el caso de los gases se presenta un intercambio molecular de cantidad de movimiento debido a la distribución molecular del gas, es decir, debido a la gran distancia que existe entre las moléculas que conforman al gas, efectuándose

por lo tanto migraciones de las moléculas de menor viscosidad a zonas de mayor velocidad lo cual ocasiona choques entre las moléculas de mayor y menor velocidad con lo cual se obliga a las moléculas más veloces a disminuir su velocidad. A su vez hay la presencia de migraciones de moléculas de alta viscosidad a zonas de menor velocidad con la consecuente formación de choques con los cuales se verifica en ambos casos el intercambio de cantidad de movimiento.

En el caso de los líquidos el comportamiento que presentan frente a la temperatura es fácilmente comprensible por medio de la Teoría de Eyring y si volvemos a analizar la figura 2, podemos explicar éste comportamiento a través del reordenamiento molecular que presenta un líquido, el cual puede ser acelerado por efecto en un aumento en la temperatura con la subsecuente disminución de la viscosidad o bien ser retardado por efecto de la disminución de la temperatura con es subsecuente aumento de la viscosidad del líquido por lo que el control de la temperatura en el manejo de líquidos viscosos es fundamental.

I.2.6.-Estimación de la viscosidad:

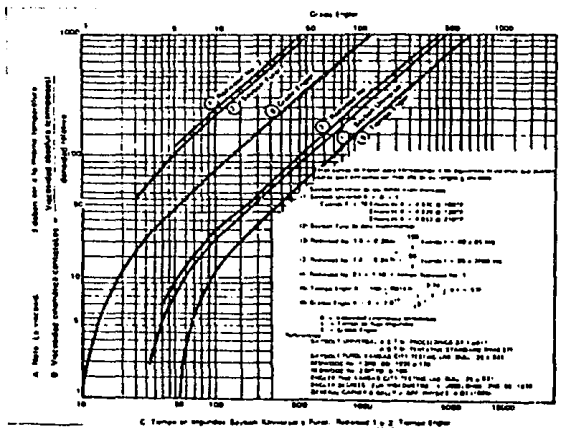
Gracias a la gran cantidad de investigadores y autores que se han dedicado al estudio de la viscosidad de líquidos y gases en la actualidad se cuenta con métodos teóricos y

experimentales para la determinación de la viscosidad de un fluido.

Dentro del grupo de modelos teóricos que existen para la determinación de la viscosidad de los fluidos hay tablas de constantes para diferentes gases y líquidos por medio de los cuales y utilizando las fórmulas ideadas por los diversos autores se puede efectuar la determinación teórica de la viscosidad de un líquido o un gas. También se cuentan con gráficas y nomogramas por medio de los cuales se puede efectuar el cálculo teórico de la viscosidad de un fluido bajo ciertos parámetros de presión, temperatura, presión y temperatura críticas, etc., sin embargo, éstos sistemas de cálculo teórico de la viscosidad no pueden ser utilizados en todos los casos, sino solamente en aquellos que son representativos pues de otra forma no cabrían todos los diferentes fluidos existentes en dichas tablas, gráficas y nomogramas.

FIGURA XI

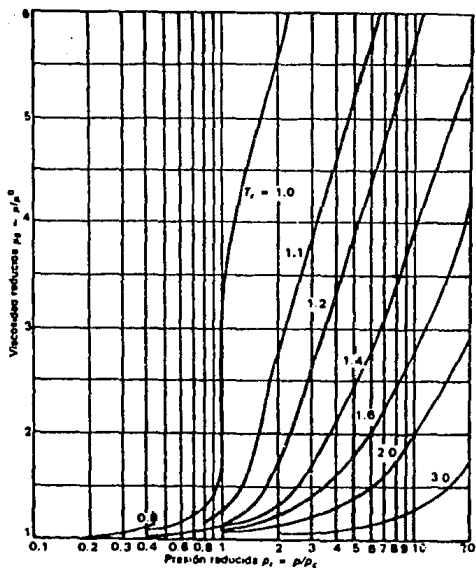
DIFERENTES TABLAS, GRAFICAS Y NOMOGRAMAS PARA
LA DETERMINACION TEORICA DE LA VISCOSIDAD DE
LIQUIDOS



Gráfica de conversión para
viscosidades

(Ref. 9)

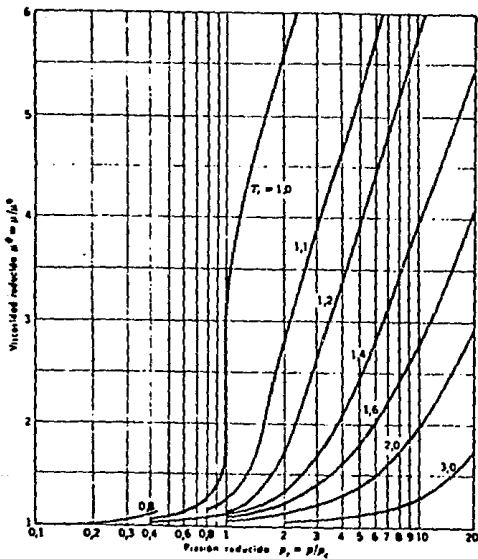
FIGURA X11



Variación de la viscosidad
con la presión y la temperatura

(Ref. 1)

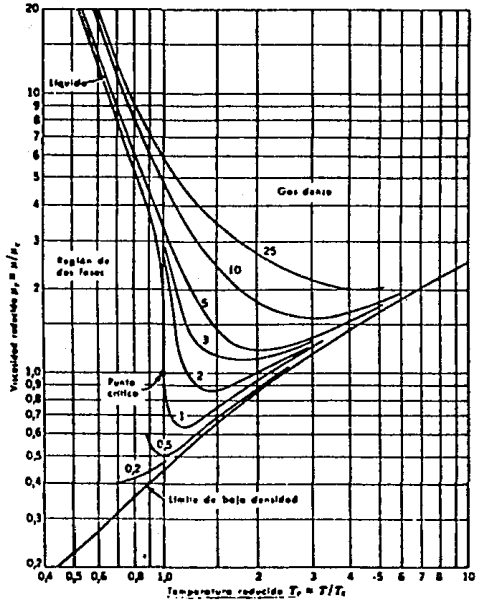
FIGURA XIII



Viscosidad reducida en función de la presión
reducida para distintos valores de la
temperatura reducida

(Ref. 1)

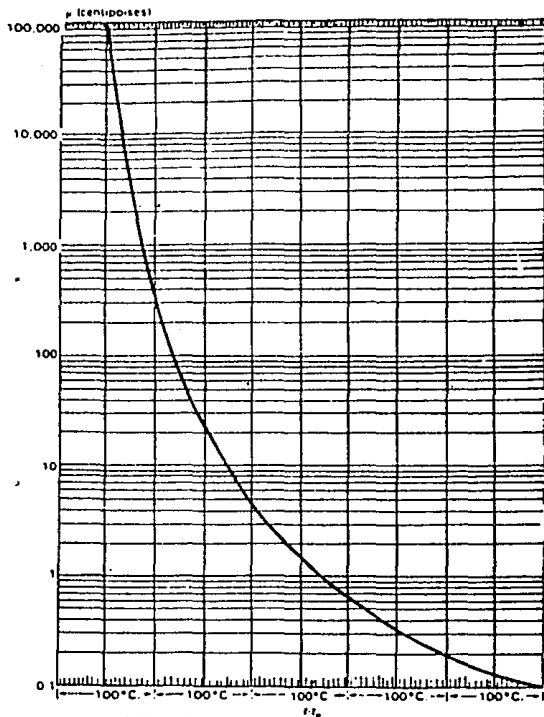
FIGURA XIV



Viscosidad reducida en función de la
temperatura reducida para distintos
valores de la presión reducida

(Ref. 1)

FIGURA XV



Estimación de la viscosidad a partir de

μ_0 a t_0 para líquidos

(Ref. 9)

TABLA. I

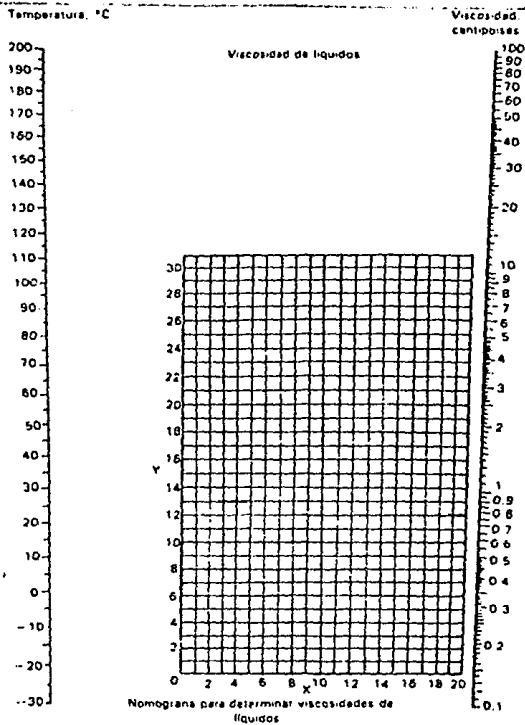
Líquido	A	F	Densidad a 20°C g/cm ³
Acene de linaza	7.5	27.2	0.930-0.938 (15°)
Acetaldehído	15.2	4.8	0.783 (18°)
Acetato de amilo	11.8	12.5	0.879
Acetato de butilo	12.5	11.0	0.882
Acetato de etilo	13.7	9.1	0.901
Acetato de metilo	14.2	8.2	0.924
Acetato de vinilo	14.0	8.8	0.932
Acetona, 100%	14.5	7.2	0.792
Acetona, 35%	7.9	15.0	0.948
Ácido acético, 100%	12.1	14.2	1.049
Ácido acético, 70%	9.5	17.0	1.069
Ácido butírico	12.1	15.5	0.964
Ácido clorhídrico, 31.5%	13.0	16.6	1.157
Ácido clorosulfónico	11.2	18.1	1.787 (25°)
Ácido fórmico	10.7	15.8	1.220
Ácido isobutírico	12.2	14.4	0.949
Ácido nítrico, 95%	12.8	13.8	1.493
Ácido nítrico, 60%	10.8	17.0	1.367
Ácido propiónico	12.8	13.8	0.992
Ácido sulfúrico, 110%	7.2	27.4	1.98
Ácido sulfúrico, 98%	7.0	24.8	1.836
Ácido sulfúrico, 60%	10.2	21.3	1.498
Agua	10.2	13.0	0.998
Alcohol etílico	10.2	14.3	0.854
Alcohol amílico	7.5	18.4	0.817
Amoníaco, 100%	12.6	2.0	0.817 (-70°)
Amoníaco, 26%	10.1	13.9	0.904
Anhidrido acético	12.7	12.8	1.842
Anilina	8.1	18.7	1.022
Ansol	12.3	13.5	0.900
Benceno	12.5	10.9	0.879
Bromo	14.2	13.2	3.119
Bromotolueno	20.0	15.9	1.41
Bromuro de etilo	11.5	8.1	1.331
Bromuro de propilo	11.5	9.6	1.353
Butanol	8.6	17.2	0.810
Ciclohexanol	2.9	24.3	0.962
Ciclohexeno	12.3	12.4	1.107
Cloroformo	14.1	10.2	1.489

Tabla de nomograma para determinar viscosidad

de líquidos

(Ref. 9)

FIGURA XVI



(Ref. 9)

FIGURA XV11

Soluto	Concentración, % en masa	Temperatura, °C.				
		Viscosidad ζ_p				
		0	20	30	40	60
NaOH	5	—	1.3	1.05	0.85	—
	15	—	2.78	2.10	1.65	—
	25	—	7.42	5.25	3.86	—
NaCl	5	1.86	1.07	0.87	0.71	0.51
	15	2.27	1.56	1.07	0.89	0.64
	25	3.31	1.89	—	—	—
NaNO ₃	10	—	1.07	0.86	0.72	0.54
	20	—	1.18	1.03	0.86	0.62
	30	—	1.33	1.3	1.07	0.79
Na ₂ CO ₃	10	—	1.71	1.38	1.1	—
	20	—	1.02	2.91	2.25	—
	30	—	—	8.35	5.6	—
KOH	10	—	1.23	1.0	0.83	—
	20	—	1.63	1.33	1.11	—
	30	—	2.36	1.93	1.57	—
KCl	5	1.7	0.99	0.8	0.66	0.48
	15	1.58	1.0	0.83	0.69	0.52
	20	—	1.02	0.85	0.72	0.54
KNO ₃	5	1.68	0.98	0.8	0.66	0.49
	15	—	0.98	0.8	0.69	0.51
	30	—	—	0.89	—	—
NH ₄ NO ₃	10	1.38	0.96	0.79	0.66	0.5
	20	1.51	1.0	0.84	0.73	0.57
	30	—	1.33	1.14	0.99	0.77
MgCl ₂	10	2.8	1.5	—	—	—
	20	5.3	2.7	—	—	—
	35	19.3	10.1	—	—	—
CaCl ₂	10	2.17	1.27	—	—	—
	20	3.14	1.89	—	—	—
	35	8.9	5.1	—	—	—

Viscosidad de algunas soluciones acuosas.

(Ref. 9)

Estos procedimientos teóricos fueron ideados después de haberse efectuado la determinación experimental de la viscosidad de estos fluidos incluidos en tablas, gráficas y nomogramas y como cada persona que haya estudiado más a fondo la viscosidad ha ideado a su vez algún instrumento para su determinación en la actualidad se cuenta con un gran número de aparatos experimentales para la determinación de la viscosidad de los fluidos, siendo conocidos bajo el nombre genérico de viscosímetros.

Como su nombre lo indica los viscosímetros son aparatos que miden bajo diferentes aspectos la viscosidad de un fluido, siendo dichas mediciones efectuadas bajo la acción de diferentes parámetros lo que explica la gran diversidad de viscosímetros existentes, siendo algunos de ellos de uso sencillo como los viscosímetros del tipo Ostwald y otros de uso y aplicación más complicada como los viscosímetros del tipo del de Höppler que mide la viscosidad por medio de la caída de un cuerpo.

No siendo la finalidad de éste presente estudio el análisis de todos los tipos de viscosímetros existentes, analizaremos los viscosímetros por "caída de gravedad" por ser los que interesan para el mismo.

Al ser la temperatura uno de los factores que más afectan a la viscosidad (sobre todo en el caso de los líquidos), su control debe de ser muy riguroso en las mediciones de la viscosidad por lo cuál los principales Organismos Mundiales de Normalización han reconocido y

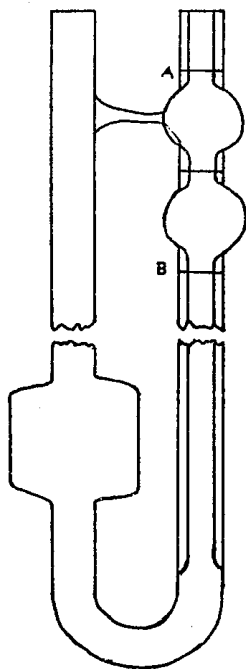
evaluado que el establecimiento de especificaciones de control de temperatura, tanto en la fabricación como en la calibración de viscosímetros comerciales es de suma importancia de tal manera de evitar que se presenten errores significativos entre un determinado número de mediciones.

Un método de medición aproximado de la viscosidad es el uso de pipetas sencillas midiendo el tiempo de flujo a través de la misma. Este método se ha usado con gran ventaja en el ensayo de aceites y colas.

Ahora bien, los viscosímetros de tubo capilar son convenientes para la medición de las propiedades de fluidez de líquidos que no tienen cambio de consistencia en función del tiempo.

Un tipo de viscosímetro muy utilizado en aceites es el viscosímetro Saybolt el cual consiste en un tubo de latón que en su parte inferior lleva un capilar con las dimensiones precisas y montado en un baño de temperatura constante. El tubo tiene un vertedero de rebose para ajustar el nivel del líquido en la parte alta y una válvula en forma de tapón de corcho en el fondo. Si se llena el tubo con el aceite a estudiar dejándose equilibrar a cierta temperatura (temperatura de medición), se vacía con cuidado el paso al vertedero quitándose el tapón del fondo y midiéndose el número de segundos necesarios para recoger un volumen determinado de líquido en un recipiente. La unidad utilizada en el viscosímetro Saybolt son los Segundos Saybolt Universal y son convertibles mediante tablas a centistokes.

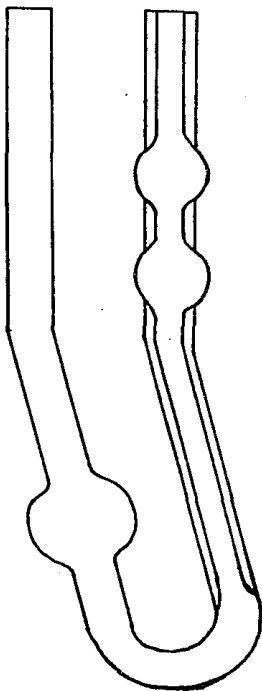
FIGURA XVIII
VISCOSIMETROS



Viscosímetro patrón de
Ostwald

(Ref. 9)

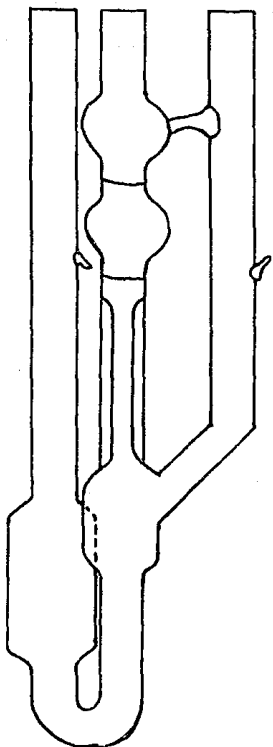
FIGURA XIX



Viscosímetro de
Cannon-Fenske

(Ref. 9)

FIGURA XX

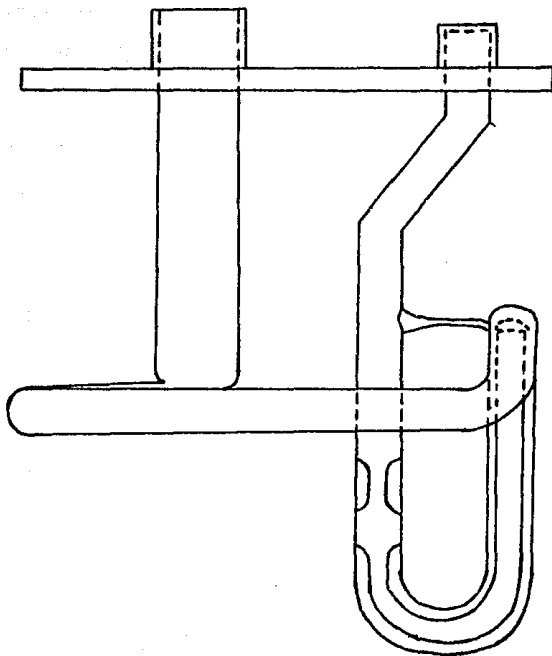


Viscosimetro de

Ubbelohde

(Ref. 9)

FIGURA XXI



Viscosimetro de
rama transversal

(Ref. 9)

1.3.-ACEITES

Los aceites, así como las grasas están incluidas dentro del grupo general de los lípidos, los cuales son sustancias naturales que forman parte de los tejidos vegetales y animales, siendo insolubles en agua y solubles en éter y otros solventes orgánicos.

Dentro de los lípidos están comprendidos los glicéridos, contenidos en las grasas naturales, así como a los ésteres que tienen propiedades análogas.

Ahora bien, los glicéridos son ésteres de la glicerina y ácidos grasos, siendo las grasas en su generalidad mezclas naturales de glicéridos mixtos, es decir, que ninguno de los ácidos grasos que conforman el triple éster de la glicerina son iguales entre sí. Estos glicéridos van normalmente acompañados por pequeñas cantidades de fosfátidos, esteroides, hidrocarburos, lipocromos y resinas entre otros.

Los aceites y grasas son triglicéridos o bien, triacilglicéridos, es decir, triésteres del glicerol, siendo la principal diferencia entre aceites y grasas el hecho de que los aceites son líquidos a temperatura ambiente mientras que las grasas son sólidas.

Los lípidos pueden ser clasificados en tres grupos básicos:

A) Lípidos simples: Estos son ésteres de ácidos grasos y alcoholes, a su vez se subdividen en :

1.- Aceites y grasas: Esteres del glicerol con ácidos monocarboxílicos.

2.- Ceras: Esteres de alcoholes monohidroxilados y ácidos grasos.

B) Lípidos compuestos: Son lípidos simples que se encuentran conjugados con moléculas no lipídicas.

1.- Fosfolípidos: Esteres que contienen ácido fosfórico en lugar de un ácido graso, combinado con una base de nitrógeno.

2.- Glucolípidos: Compuestos de carbohidratos, ácidos grasos y esfingosinol, llamados también cerebrosídeos.

3.- Lipoproteínas: Compuestos de lípidos y proteínas.

C) Compuestos asociados:

1.- Ácidos grasos.

2.- Alcoholes.

3.- Hidrocarburos.

4.- Vitaminas liposolubles.

Antiguamente se creía que los aceites eran de origen vegetal y las grasas de origen animal, lo cual ha sido desmentido en la actualidad, pues se sabe que también existen aceites animales. Los aceites vegetales se clasifican en:

A) Aceites secantes: Son éstos, aceites vegetales que tienen o presentan la propiedad de absorber oxígeno del aire, convirtiéndose en una masa sólida y elástica de apariencia de barniz. Esta propiedad se debe a la presencia de glicéridos de ácidos pertenecientes al grupo del linoléico.

Su facultad secante aumenta por calentamiento entre 200 y 250°C en presencia de algunos compuestos metálicos, calculándose se produzca una polimerización de la linoleína, así como la formación de pequeñas cantidades de jabón metálico que queda disuelto en el aceite y sirve después de "transportador de oxígeno" acelerando la oxidación. A la propiedad que tienen éstos aceites de absorber rápidamente el oxígeno se atribuye el origen de los incendios espontáneos que con alguna frecuencia se observan en materias impregnadas de aceites secantes y dispuestas en capas delgadas y de gran superficie.

B) Aceites semisecantes: Forman la transición entre los aceites secantes y los no secantes, diferenciándose de los primeros por la ausencia de la linoleína, presentando grandes cantidades de linolina. El índice de yodo de éste tipo de aceites es sumamente alto y está relacionado con la proporción de ácido linoléico presente en el aceite.

C) Aceites no secantes: Estos presentan un índice de yodo sumamente bajo, además de carecer de ácido linoléico.

Sin embargo contienen pequeñísimas cantidades de ácido linólico y gran cantidad de ácido oleico, dando por la adición de ácidos nitrosos la elaidina dura.

Los aceites animales se diferencian de los aceites vegetales en el hecho de contener colesteroína, en tanto que los aceites vegetales contienen fitosterina.

En general, los aceites son de color amarillo, aunque ésta coloración puede ser en ocasiones verdusca o bien pardusca, pudiéndose destruir dicha coloración del aceite si es sometido a la acción de la luz o bien de agentes oxidantes. Cuando los aceites se presentan o encuentran bien refinados son por lo general inodoros e insípidos, aunque tienen ciertas notas que recuerdan su origen, así como en su generalidad se comienzan a descomponer a temperaturas que oscilan entre los 280 y los 300 °C, a las cuales el aceite se torna de una coloración oscura con la emanación de gases acres de olor desagradable e inflamables. Si el calentamiento se lleva hasta el rojo blanco, los aceites producen un gas que cuando es correctamente refinado sirve para el alumbrado, ya que dicho gas, también llamado "gas de aceite", arde con una llama luminosa.

Una de las propiedades más interesantes de los aceites es su tensión superficial ya que gracias a ésta y a que los aceites son inmiscibles con el agua forman películas o "telillas" sobre la superficie del agua cuando se deja gotear al aceite sobre ésta u otro líquido con el que sea inmisible

(como por ejemplo el mercurio), propiedad que es utilizada por los marineros para tranquilizar la superficie del mar, sobre todo cuando se tiene que descargar un barco en un litoral con la mar embravecida, así como para el cálculo y la resolución de la llamada "esfera de acción molecular", es decir, la distancia máxima a la cuál dos moléculas pueden influirse mutuamente.

Otra propiedad importante de los aceites es su viscosidad, la cual es, como bien se sabe, la resistencia que presentan los fluidos al flujo, propiedad de importancia industrial, tanto en los aceites de uso farmacéutico y alimenticio en la formación de emulsiones, así como en aceites para lubricación.

Es a su vez de gran interés, el estudio del espectro de absorción de aceites, ya que éste permite establecer ciertas diferencias entre ellos, pues los aceites de diferentes fuentes dan resultados que permiten su comparación, pues mientras que el aceite de almendra no da ninguna banda de absorción en el espectro, el de oliva da un espectro similar al de la clorofila, dándose que aún en aceites de la misma procedencia pueden presentarse variaciones en el espectro, dependiendo esto no solamente de la pureza del aceite, sino también de los procedimientos que fueron empleados durante su obtención.

TABLA I
SOLUBILIDAD DE ACEITES EN
ALCOHOL

ACEÍTE	SOLUBILIDAD *
Nabina	15 gr.
Colza	20 gr.
Mostaza	27 gr.
Avellana	33 gr.
Oliva	36 gr.
Almendra dulce	39 gr.
Sésamo (Ajonjolí)	41 gr.
Almendra de albaricoque	43 gr.
Nuez	44 gr.
Fabuco de haya	44 gr.
Adormidera	47 gr.
Cañamones	53 gr.
Algodón	64 gr.
Cacahuates	66 gr.
Linaza	70 gr.
Camelina	78 gr.

*.- La solubilidad fué tomada como la cantidad en gramo de aceite que pueden ser disueltos en 1 Kg. de alcohol absoluto.

(Ref. 11)

I.3.1.-Aceites vegetales.

Extracción de los aceites de semillas:

La extracción del aceite proveniente de semillas comprende ocho operaciones a saber:

A) Limpia de las semillas: Se efectúa por medio de una criba aspiradora que separa a las semillas de todo tipo de impurezas, pasándose a la semilla por una serie de tamices (que conforman la criba), en los cuales se quedan las diferentes impurezas que acompañan a la semilla. Ahora bien, ciertas semillas, como en el caso de la semilla de ajonjolí, deben ser descortezadas a fin de quitar a la semilla la película protectora que le cubre y que no es útil para el proceso de la obtención del aceite.

B) Trituración de las semillas: Esta operación es generalmente efectuada por medio de un par de cilindros de diferente diámetro, uno de los cuales es móvil y el otro permanece fijo, pudiéndose graduar la separación entre ellos dependiendo de la semilla de la que se trate. Esta operación tiene por objeto preparar a las semillas para la siguiente operación.

C) Caldeo: Este paso es necesario para la mayor parte de las semillas antes de someterlas a la compresión y sirve para que el aceite adquiera mayor fluidez ya que al

congularse las materias mucilaginosas y albuminoides se disminuyen las impurezas que serían de otra forma arrastradas por el aceite. El caldeo se puede efectuar utilizando fuego directo o bien una corriente de vapor.

Aunque ésta operación es necesaria, sobre todo en el caso de las semillas con gran cantidad de albúmina, infiere al aceite materiales colorantes y cierto sabor acre. El prensado en frío da un aceite de mayor pureza aunque en menor cantidad.

D) Primera presión: Una vez que las semillas han salido del caldeo, son sometidas a una primera presión, en donde se formará una "torta", es decir, una plancha sólida que contiene al rededor de un 60% de aceite y trazas de ízoe, ácido fosfórico y potasa.

E),F),G) Trituración de las tortas, segundo caldeo, segunda presión: Una vez formadas las tortas, éstas son trituradas, formándose así una especie de harina, la cual es sometida a un nuevo proceso de caldeo, así como a una nueva presión, con la cual se obtiene una segunda torta y si ésta aún contiene cierta cantidad de aceite, se emplean disolventes para su extracción.

H) Depuración: El aceite hasta aquí obtenido es de aspecto turbio, ya que contiene trazas de otros materiales, pues aunque el aceite es sometido a uno o varios decantados,

la verdadera depuración del aceite tendrá que ser por procesos químicos ya que el aceite a pesar del caldeo y de la clarificación contiene albúmina, mucílago, materias colorantes y principios resinosos. Esta depuración se realiza con ácido sulfúrico, al fin de la cual quedan tres capas, la superior compuesta por el aceite, la capa intermedia compuesta de agua ácida y finalmente una pequeña capa de aceite ennegrecido.

Acidos grasos:

Son éstos los compuestos más abundantes en los lípidos, presentándose no en forma libre sino como ésteres del glicerol, siendo su nomenclatura sumamente heterogénea, pues se emplean nombres triviales en lugar de dar información sobre la estructura química del ácido graso.

TABLA II
ALGUNOS ACIDOS GRASOS

NOMBRE TRIVIAL	NOMBRE CIENTIFICO
Butirico	butanoico
Caproico	hexanoico
Caprilico	octanoico
Cáprico	decanoico
Láurico	dodecanoico
Mirístico	tetradecanoico
Palmitico	hexadecanoico
Estearico	octadecanoico
Araquídico	eicosanoico
Palmitoleico	hexadeca-9-enoico
Oleico	octadeca-9-enoico
Linoleico	octadeca-9:12-dienoico
Linolénico	octadeca-9:12:15-trienoico
Araquidónico	eicosa-5:8:11:14-tetraenoico
Vaccénico	octadeca-11-enoico.

TABLA II
(CONTINUACION)

NOMBRE TRIVIAL	FORMULA
Butirico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Caproico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprilico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Estearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Palmitoleico	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{COOH}$
Oleico	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COOH}$
Linoleico	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{COOH}$
Linolénico	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{COOH}$
Araquidónico	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{COOH}$
Vaccénico	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COOH}$

(Ref. 12)

Los ácidos grasos se dividen en dos grandes grupos: ácidos grasos saturados e insaturados.

A) Ácidos grasos saturados: Son los que no presentan dentro de su molécula dobles ligaduras y varían de C_4 a C_{20} . El punto de fusión de éstos ácidos varía en proporción directa al tamaño de la cadena, lo cual explica el por qué el aceite de coco con un 80% de ácidos grasos saturados es líquido, mientras que la manteca de cerdo que contiene solamente de 35 a 40% de ácidos grasos saturados es sólida. Por otro lado, la solubilidad de los ácidos grasos saturados disminuye a medida que aumenta el tamaño de la cadena.

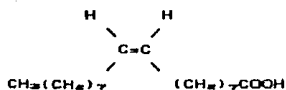
B) Ácidos grasos insaturados: Son los que presentan dobles ligaduras en su molécula, por lo que a su vez presentan una mayor reactividad que los ácidos grasos saturados. Los ácidos grasos insaturados predominan en la naturaleza ya que se los encuentra más abundantemente, en especial en aceites de origen vegetal y en las grasas provenientes de animales marinos sometidos a temperatura ambiente baja.

El punto de fusión de los ácidos grasos insaturados disminuye a medida que aumenta el grado de insaturación de la cadena, así como su sensibilidad a la oxidación aumenta a mayor insaturación del ácido, misma situación que se observa en cuanto a la reactividad de éstos ácidos.

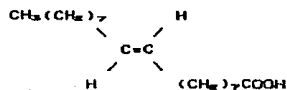
Los ácidos grasos insaturados presentan, debido a las dobles ligaduras o insaturaciones, dos tipos de isomerismo, primeramente el que da la doble ligadura, es decir, los isómeros CIS y TRANS y en segundo lugar el isomerismo posicional, que es el que da el lugar en el que se encuentre la insaturación a lo largo de la cadena.

En cuanto al primer tipo de isomerismo puede decirse que los ácidos grasos insaturados CIS presentan un punto de fusión menor al de los ácidos grasos insaturados TRANS, por lo que la presencia de los diferentes isómeros geométricos de los ácidos grasos influye grandemente en las propiedades físicas y químicas del lípido que les contiene.

FIGURA I
 ISOMERO "TRANS" DEL ACIDO
 OLEICO



ACIDO OLEICO "CIS"



ACIDO ELAIDICO "TRANS"

(Ref. 12)

Ahora bien, los posibles isómeros geométricos van en relación directa al número de insaturaciones que presenta la molécula, así como cada combinación de las insaturaciones le conferiran, tanto al ácido como al aceite o grasa que le contenga, propiedades especiales.

El isomerismo posicional está relacionado con la localización de las dobles ligaduras, existiendo en éste caso dos formas de isomerismo, cuando las dobles ligaduras están conjugadas y cuando el sistema es no conjugado:

FIGURA II

SISTEMAS DE DOBLES LIGADURAS

-CH=CH-CH=CH-

sistema conjugado.

-CH=CH-CH=CH-CH-

sistema no conjugado.

(Ref. 12)

Aunque la mayoría de los ácidos grasos poliinsaturados se encuentran en los aceites, esto no es indicativo del hecho de que un aceite sea líquido debido a su grado de insaturación.

Triacilglicéridos:

Pertenecen al grupo general de los acilglicéridos, los cuales son lípidos neutros derivados de la reacción de esterificación entre el glicerol y ácidos grasos, siendo tres moléculas de ácidos grasos los que se esterifican con el glicerol en el caso de los triacilglicéridos, los cuales son los acilglicéridos más abundantes en la naturaleza, así como los principales constituyentes de los aceites y las grasas sumando más del 90% de los lípidos totales presentes en la naturaleza. En cuanto a la nomenclatura de los triacilglicéridos, depende de los ácidos grasos que los conforman, denominándose al triacilglicéridos como simple si lo conforma un solo tipo de ácido graso y como mixto si son dos o tres tipos de ácidos grasos los que lo conforman.

Las características físicas y químicas de los triacilglicéridos dependerán no solamente de los ácidos grasos que los conforman, sino también de si son simples o mixtos, así como de la forma de distribución en la molécula, efectuándose la determinación de la misma por medio de un análisis estereoespecífico, el cual aprovecha la especificidad de acción de ciertas enzimas hidrolíticas.

Análisis de aceites:

La conveniencia de evaluar las características físicas y químicas de aceites y grasas ha hecho surgir una serie de métodos analíticos, tanto los clásicos análisis químicos de laboratorio, así como métodos instrumentales como la cromatografía y la resonancia magnético nuclear. Dentro de los métodos clásicos de análisis químico se encuentran:

Índice de yodo: Se define como la cantidad de yodo en gramos que es capaz de reaccionar con un gramo de un cierto lípido, siendo este índice una medida de las insaturaciones presentes en el lípido.

Este análisis deberá efectuarse bajo condiciones sumamente precisas para que sus resultados sean reproducibles ya que es un tanto empírico y por otro lado, no es útil para la determinación de la naturaleza del aceite.

Índice de saponificación: Puede definirse como el peso en miligramos de KOH que se requiere para saponificar un gramo de grasa, presentando este índice una relación inversa al peso molecular promedio de los ácidos grasos que conforman al triglicérido, aunque éste tipo de análisis ha ido perdiendo campo de acción en la actualidad, siendo sustituido por métodos cromatográficos.

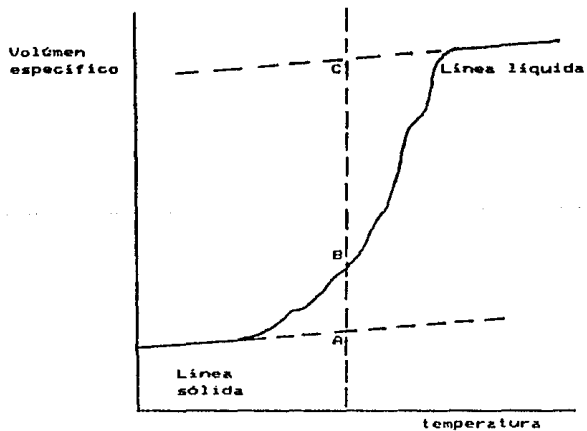
Índice de solidificación de ácidos grasos: Este análisis es conocido también como "titer" y por medio de él se determina el punto de congelación de las grasas, expresándose por lo tanto en términos de temperatura. El valor del titer ofrece información sobre la intensidad del tratamiento de hidrogenación de los aceites comerciales.

Prueba fría: Este tipo de prueba sirve para determinar la capacidad de un aceite para conservar sus características aun a bajas temperaturas, pasándose esta prueba cuando el aceite permanece claro y con una total ausencia de cristalización después de 5.5 horas en un baño de hielo y si el aceite soporta la prueba por 20 horas puede considerarse como un aceite muy bueno.

Métodos dilatométricos: También son conocidos como índices de sólidos grasos (I.S.G). Debido a que las grasas sólidas consisten en una mezcla de diferentes triglicéridos en estado sólido que forman una matriz cristalina muy rígida en la que la porción de aceite líquido queda atrapada de manera semejante a lo que sucede con el agua en una esponja. Como los componentes sólidos de una grasa se expanden de un modo diferente al de los componentes líquidos, la máxima expansión se alcanza cuando una grasa sólida se vuelve líquida.

FIGURA III

CURVA DILATROMETRICA DE UNA GRASA



(Ref. 12)

La gráfica anterior sirve para el cálculo del porcentaje de sólidos grasos a una temperatura, lo cual es factible al extrapolar la línea de sólidos y la línea líquida hacia la coordenada del volumen específico, siendo el porcentaje de sólidos grasos la porción de la grasa que se encuentra sin fundir.

$$X \text{ sólidos grasos} = BC/AC$$

Las pruebas analíticas efectuadas en aceites sirven no solamente para su estudio, sino a su vez son utilizadas como medida para el control de la calidad de los mismos cuando éstos son sometidos a un proceso industrial o bien cuando los aceites son comercializados, por lo cual los aceites son sometidos a pruebas con el fin de obtener información relacionada con su cumplimiento en aplicaciones específicas, así como para medir el grado de deterioro en cuanto a la oxidación y a la rancidez, así como la estabilidad del aceite contra tales cambios. Estas pruebas del control de la calidad sirven para la prevención de adulteraciones así como para la determinación de la vida de anaquel o vida útil del producto.

Una de las pruebas químicas que más se utilizan con este fin es el índice de peróxidos, el cual mide el grado de oxidación de las insaturaciones. En condiciones normales, los peróxidos pueden liberar yodo del yoduro de potasio añadido

al sistema, constituyendo la cantidad de yodo liberada al sistema una medida del contenido de peróxido el cual tiene correlación con el grado de oxidación ya experimentado por el aceite y su tendencia probable a la rancidez oxidativa subsecuente.

1.3.2.-Aceites de uso farmacéutico:

En el área farmacéutica, los aceites tienen su campo de acción dentro de la formulación de emulsiones, dentro de las cuales se encuentran las cremas, ungüentos, etc. Cabe hacer notar que en farmacéutica se conoce como aceite a cualquier compuesto químico que no sea agua, así pues, el benceno dentro de una emulsión puede formar la fase "oleosa", ya que es inmisible con el agua.

Entre los principales aceites utilizados en la industria farmacéutica se encuentran el de oliva, de ajonjolí, la manteca ghee, manteca shea, de bonetero, crotón, ricino, laurel, coups, almendra, melocotón, ciruelo y manzano entre otros.

El uso de aceites en farmacéutica se basa en el simple hecho de que los aceites son el vehículo ideal para las vitaminas liposolubles, además de ser un componente básico de

las emulsiones, las cuales presentan gran campo de acción no solamente en la industria farmacéutica, sino también en la cosmetología y en la industria de alimentos.

I.3.3.-Aceite de ajonjolí:

El ajonjolí es una planta herbácea, anual, de la familia de las sesámeas y de un metro de altura. Su tallo es recto y las hojas pecioladas, aserradas y casi triangulares, así como la flor es de corola campanuda de color blanco o rosado, siendo su fruto elipsoidal con cuatro cápsulas y numerosas semillas amarillentas de pequeño tamaño, oleaginosas y comestibles. El nombre científico del ajonjolí es *Sesamum indicum*, siendo el ajonjolí que se dá en México la variedad del *Sesamum orientale* pedal.

El aceite de ajonjolí se obtiene de las semillas del mismo, las cuales presentan hasta un 56% de contenido graso. Este aceite contiene estearina, palmitina, miristicina y pequeñas cantidades de lo que podría ser resinosa, siendo un líquido de color amarillo pálido o amarillo verdoso pálido, de consistencia untosa, con poco o ningún olor. Es poco soluble en alcohol, miscible con éter, cloroformo, éter de petróleo y disulfuro de carbono. Su densidad está comprendida entre los 0.915 y los 0.921 gr. a 25°C.

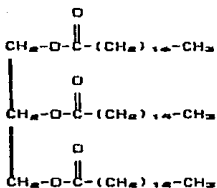
Debido a que es relativamente estable es utilizado como solvente para ciertos esteroides, así como para drogas oleosolubles de uso médico, las cuales son administradas en forma de soluciones oleosas o bien en forma de cápsulas, sin embargo se han observado algunas reacciones de sensibilidad.

El aceite de ajonjolí ha reemplazado al aceite de algodón en la preparación del linimento amoniacal, así como presenta ventajas sobre otros aceites como lo es el hecho de dar emulsiones más permanentes y menos pegajosas, presentando por último una menor propensión a la rancidez.

FIGURA IV

ESTRUCTURA QUIMICA DEL
ACEITE DE AJONJOLI

Acido esteárico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Acido palmítico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Acido mirístico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$



(No hay referencia bibliográfica)

I.4.-EMULSIONES

Para poder entrar al estudio de las emulsiones es necesario revisar las diversas definiciones que de éstas se han dado:

"Una emulsión es una dispersión muy fina de un líquido en otro con el cual es inmisible."

"Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas, una de las cuales se dispersa en forma de glóbulos en la otra."

"Las emulsiones son mezclas mecánicas de líquidos que son inmiscibles en condiciones ordinarias, los cuales pueden ser separados en capas mediante reposo, calentamiento, enfriamiento, por agitación o por adición de otros productos químicos."

"una emulsión es un sistema líquido de dos fases que consiste en dispersiones medianamente groseras de un líquido en otro con el que no es miscible."

"Las emulsiones son mezclas íntimas de dos líquidos inmiscibles, uno de ellos se dispersa en el otro en forma de finas gotitas."

"... las emulsiones son líquidos divididos en sustancias semisólidas..."

"Las emulsiones... son gotas visibles al microscopio de un líquido... suspendido en otro."

"Las emulsiones son mezclas estables e íntimas de un aceite o material oleoso con agua."

"Una emulsión... consiste en una dispersión estable de un líquido en otro líquido."

Otro punto no exento de importancia es la terminología de las emulsiones, ya que es clara la necesidad de distinguir cada una de las fases presentes en una emulsión. En primer término ha de distinguirse a la fase que se encuentra en forma de gotitas o glóbulos, es decir, a la fase que forma la dispersión y que por lo tanto recibe el nombre de fase dispersa o interna. La fase dispersante o bien, la que actúa como matriz de la emulsión es conocida como fase continua o externa.

Al tratarse de una dispersión formada por dos líquidos inmiscibles entre sí, se tienen por lo tanto dos tipos de emulsiones, las cuales dependen de la naturaleza de ambas fases. Ahora bien, al ser el agua y el aceite (o materiales oleosos), los más utilizados para la preparación de emulsiones, éstos dos líquidos son los que dan la pauta para la nomenclatura de las emulsiones:

A.- Emulsiones oleocuosas (o/w, O-A): En éste tipo de emulsiones el aceite es la fase dispersa y el agua la fase continua.

B.- Emulsiones hidrooleosas (w/o, H-O): En éste tipo de emulsiones el agua es la fase dispersa y el aceite la fase continua.

Hay ocasiones en las cuales no es posible la definición del tipo de emulsión del que se trata, lo cual puede darse en dos casos, el primero es aquel en el cual la fase dispersa presenta porciones pequeñas de la fase continua, denominándose a éste tipo de emulsiones como "emulsión dual". En el segundo caso se presenta un cambio radical en la estructura de la emulsión dándose así una inversión, es decir, que una emulsión normalmente oleocuososa pasa a ser hidrooleosa.

Prácticamente puede definirse a una emulsión como el acto de agitar dos líquidos inmiscibles entre sí, uno de los cuales formará pequeños glóbulos que se dispersarán en el otro. al terminarse la agitación los glóbulos del líquido disperso presentan el fenómeno de coalescencia, es decir, se unen entre sí, separándose de tal suerte las dos fases.

El tiempo de vida de los glóbulos dispersos puede aumentarse con la ayuda de un agente emulsificante, el cual reduce o retarda la coalescencia a través de la estabilización de los glóbulos dispersos, por lo cual, el agente emulsificante deberá presentar un comportamiento anfólitico, es decir, ser a su vez hidrofílico y lipofílico.

Como las emulsiones se emplean industrial o comercialmente para un fin específico, es de vital importancia tener en cuenta las propiedades que se buscarán para satisfacer ese fin específico, siendo las principales propiedades buscadas la facilidad de dilución, la viscosidad, la estabilidad y en el último de los casos (muy rara vez), la facilidad de formación. Ahora bien, estas propiedades buscadas en una emulsión dependen fundamentalmente de las propiedades de la fase continua, de la razón entre la fase continua y las partículas, así como de las propiedades de la fase dispersa.

Por lo tanto, las propiedades de una emulsión determinada dependerán del líquido que forma la fase externa y del tipo de emulsión del que se trate, es decir, si es oleoacosa o hidrooleosa, dependiendo esto último del tipo y cantidad del

agente emulsivo, de la razón entre ingredientes y del orden en que éstos son añadidos durante el mezclado.

I.4.1.-Facilidad de dilución:

La facilidad de dilución, o bien solubilidad, o bien dispersabilidad de una emulsión depende esencialmente de la fase continua ya que si ésta es hidrosoluble, la emulsión se diluirá en agua, mientras que si es oleosoluble, se diluirá en aceite. Esta facilidad de dilución puede ser fácilmente incrementada mediante la reducción de la viscosidad de la emulsión.

I.4.2.-Viscosidad de emulsiones:

Como bien se sabe, la viscosidad es la resistencia al flujo, siendo la viscosidad una de las propiedades más importantes de las emulsiones, tanto desde el punto de vista práctico como teórico.

Prácticamente, la venta de una emulsión depende casi en su totalidad de la viscosidad de la misma, ya que en todas las emulsiones comerciales se requiere de una viscosidad específica con la cual se ha identificado el consumidor. Así

como la viscosidad mantiene la estabilidad y otras propiedades, puede convertirse en un problema de gran magnitud.

Teóricamente hablando, la medida de la viscosidad conjuntamente con la teoría Hidrodinámica pueden dar suficiente información acerca de la estructura de las emulsiones y son con frecuencia una guía para su estabilidad.

La viscosidad puede definirse como la fuerza de cizalladura (τ), ejercida sobre un área cuando existe un gradiente de velocidad por unidad normal de área.

$$\tau = N \times (du/dv) = nD$$

Tómese la fluidez en la dirección "x". Cuando la cizalladura es σ , se puede ver que "D" es proporcional al tiempo de cambio de cizalladura, por lo que:

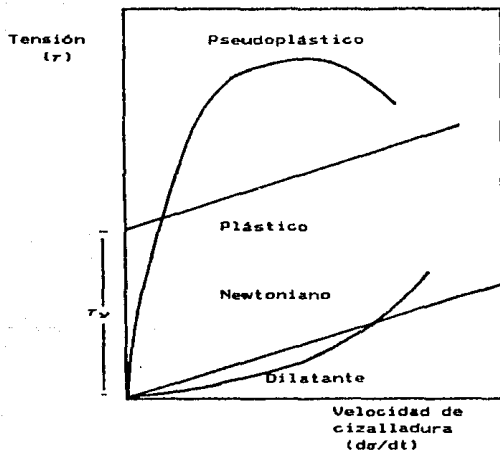
$$\tau = n \times (d\sigma/dt)$$

En los líquidos simples, τ es proporcional a D durante el tiempo que dura la fluidez natural, por lo que n es independiente del gradiente de velocidad, presentándose así un fluido Newtoniano, siendo conveniente recordar la definición de Newton: "La resistencia que se produce por

falta de poder de deslizamiento de las paredes del líquido siendo iguales otras cosas, es proporcional a la velocidad con que las paredes del líquido se separan unas de otras."

En un gran número de emulsiones, la fluidez Newtoniana no es la regla sino más bien la excepción, por lo que es una función de la velocidad de cizalladura, lo que da que en sistemas no Newtonianos sea función de la proporción de la fuerza.

FIGURA I
TIPOS DE FLUIDOS



(Ref. 22)

Si la fase externa de una emulsión está en exceso, la viscosidad de la emulsión corresponderá a la viscosidad de la fase externa, así como al aumentar la proporción de la fase interna aumenta la viscosidad de la emulsión hasta un punto en que la emulsión deja de ser líquida. Si el volúmen de la fase interna sobrepasa el de la externa hay aglomeración de partículas y la viscosidad aparente se convierte en "viscosidad estructural", siendo el volúmen máximo teórico que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión del 74% del volúmen total.

Puede existir una regulación de la viscosidad, tanto en su reducción, la cual se produce con un aumento de la fase continua o la reducción de la viscosidad de la fase continua; así como en su aumento, el cual puede producirse agregando agentes espesantes a la fase continua, aumentando la proporción de la fase interna, reduciendo el tamaño de partícula de la emulsión o bien reduciendo la aglomeración de las partículas existentes, aumentando la viscosidad de la fase continua e incorporando aire en estado de división fina como una tercera fase.

Con sus estudios sobre emulsiones, Sherman ha relacionado seis factores que pueden afectar las propiedades reológicas de las emulsiones:

- A) Viscosidad de la fase externa. (η_0)
- B) Concentración del volúmen de la fase dispersa. (ϕ)
- C) Viscosidad de la fase interna. (η_1)

D) Naturaleza del agente emulsificante y la película interfasial formada en la interfase.

E) Efecto electroviscoso.

F) Distribución del tamaño de partícula.

A) Viscosidad de la fase externa: Virtualmente, todos los estudios teóricos o empíricos de la viscosidad de la emulsión consideran que es de suma importancia el definir la viscosidad de la emulsión final, la viscosidad de la fase externa (n_e). La mayor parte de las ecuaciones indican una proporcionalidad directa entre la viscosidad de la emulsión y la de la fase externa. La mayoría de las ecuaciones recogidas a éste respecto pueden ser expresadas en la forma:

$$n = n_e * X$$

n = Viscosidad total.

n_e = Viscosidad de la fase externa.

X = Suma total de las demás propiedades que puedan afectar a la viscosidad.

Sherman señala como punto importante el hecho de que en la mayoría de las emulsiones el agente emulsionante sea disuelto en la fase externa y de aquí que no sea la viscosidad de ésta solución en lugar de la del líquido puro, siendo ésto de gran importancia cuando se añaden agentes estabilizantes coloidales, los cuales presentan un señalado efecto sobre la viscosidad.

B) Concentración de la fase interna: Se ha dedicado especial atención por parte de los investigadores en el campo de la viscosidad de las emulsiones al efecto de la concentración de volúmen de la fase dispersa. El término de concentración es el volúmen por ciento o fracción de volúmen, el simbolo (ϕ), se utiliza comúnmente como indicativo de concentración.

La ecuación que relaciona la viscosidad de una suspensión con la del líquido que suspende y la fracción de volúmen suspendido es la ecuación de Einstein:

$$\eta = \eta_0 * (1 + 2.5\phi)$$

η = Viscosidad total.

n_e = Viscosidad de la fase externa.

ϕ = Concentración de fase interna.

Oliver y Ward señalan una faceta interesante de las ecuaciones de la forma de serie de potencias. Analizando datos en emulsiones tipo a base de suspensiones de esferas rígidas de distribuciones de diferentes tamaños y medidas con diferentes tipos de viscosímetros descubrieron que existía una relación de línea recta si se dibujaba $1-(1/n_r)$ contra el valor de ϕ con concentraciones de volúmen de hasta un 20% o ligeramente más altos, por lo cual su expresión algebraica es:

$$n_r = (1/(1-k\phi)) = 1+k\phi+k^2\phi^2+k^3\phi^3+\dots$$

η = Viscosidad.

k = Constante de Oliver-Ward

ϕ = Concentración de la fase interna.

TABLA I

CONSTANTES DE OLIVER-WARD
PARA EMULSIONES TIPO

TIPO DE VISCOSIMETRO	RAZON DE TAMAÑO DE PARTICULA SUSPENDIDA	AMPLITUD DE LA CONCENTRACION (VOLUMEN X)	k
Capilar	*	0-15+	2.41
Cilindro de rotación	2.0:1	0-15+	2.57
Esfera de elevación	1.8:1	0-20+	2.41
Esfera de elevación	1.2:1	0-20+	2.77
Cilindro de rotación	1.4:1	0-20	2.56
Capilar	1.4:1	0-35	2.42
Capilar	1.2:1	0-25	2.38
Capilar	5.0:1	25-35	2.34
Capilar	1.6:1	0-30	2.45

*) Células de levadura sin actividad y con razón de tamaño desconocida. Los demás experimentos basados en materiales que eran esferas perfectas.

(Ref. 22)

Como puede observarse en la tabla anterior, los resultados se encuentran con bastante aproximación al valor dado por Einstein para $k=2.5$ para el primer término de potencia.

Generalmente, las emulsiones que tienen más de un 50% de la fase dispersa presentan con frecuencia un comportamiento no Newtoniano considerable, por lo cual Hatschek ha deducido la siguiente relación:

$$n = n_0 \cdot (1/\phi^2)^k$$

n = Viscosidad total.

n_0 = Viscosidad de la fase externa.

ϕ = Concentración de la fase interna.

Esta relación ha sido ampliamente acogida como adecuada para emulsiones, pero hay que tener cuidado al emplearla.

Hatschek señaló que solo se aplica en la parte lineal de las curvas de cizalladura del fluido, pero se ha aplicado en oscilaciones de concentración en donde no tiene justificación teórica, en donde, sin embargo, se ha

encontrado que para ciertos casos se ajusta a aquellos datos razonablemente en estas zonas.

Investigando con emulsiones de parafina en agua, Sibree consideró la necesidad de efectuar una modificación a la ecuación de Hatschek, con lo cual resulta:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1}{1 - h\phi} \right)^{1/2}$$

η = Viscosidad total.

η_0 = Viscosidad de la fase externa.

ϕ = Concentración de la fase interna.

h = Factor de volumen (Constante de Sibree).

Sibree encontró que la constante "h" es cercana a 1.3 para ciertas emulsiones de aceite en agua sin importar el tamaño de partícula.

TABLA II

VALORES DE LA CONSTANTE DE SIBREE (h) PARA EMULSIONES O/W GROSERAS Y FINAS.

TIPO DE EMULSION	FASE ACEITE	n/n ₀ OBS.	§ OBS.
Groseras Part. 220-20 μ	Parafina	7.2	0.5
		16.4	0.6
		26.4	0.682
		78.0	0.78
Groseras Part. 340-20 μ	Parafina viscosa	9.3	0.48
		18.0	0.5
		33.0	0.656
		79.0	0.756
Finas Part. < 10 μ	Parafina	8.6	0.5
		12.8	0.55
		19.0	0.576
		190.0	0.692
		900.0	0.72

TABLA II
(CONTINUACION)

TIPO DE EMULSION	§ CALCULADA EC. OLIVER-WARD	§ CALC. h ₀ ----- § OBS.
Groseras Part. 220-20 μ	0.639	1.28
	0.828	1.38
	0.890	1.30
	0.962	1.28
Groseras Part. 340-20 μ	0.711	1.48
	0.786	1.36
	0.912	1.39
	0.962	1.28
Finas Part. < 10 μ	0.690	1.38
	0.784	1.42
	0.850	1.48
	0.984	1.42
	0.997	1.40

(Ref. 22)

C) Viscosidad de la fase interna: El efecto de ésta aún no ha sido estudiado a fondo, aunque Taylor ha extendido las consideraciones hidrodinámicas de la relación clásica de Einstein al suponer que una película interfasial existente transmite meramente la fuerza tangencial de una fase a otra:

$$n = n_e * (1 + 2.5\phi * ((n_i + 2/5 n_e) / (n_i + n_e)))$$

n = Viscosidad total.

n_e = Viscosidad de la fase externa.

n_i = Viscosidad de la fase interna.

ϕ = Concentración de la fase interna.

El término que se refiere a la viscosidad de la fase interna se adiciona ya que corrige por corrientes ascendentes en la pequeña gota dispersada bajo la fuerza de cizalladura.

Bond y Newton suponen que la pequeña gota dispersa presenta un comportamiento de esfera rígida debido a que el radio es inferior a un cierto valor crítico.

La teoría hidrodinámica parece indicar que la viscosidad de la fase interna puede tener su significado si las pequeñas gotas se comportan como líquidos, ya que, al ser

las condiciones tales que las gotas se comporten como esferas rígidas, la naturaleza química de la fase dispersa es probable que presente un mayor efecto.

D) Película interfasial y agentes emulsionantes: Se ha indicado con anterioridad que una película interfasial afecta la viscosidad de la emulsión por razón de su efecto en la circulación interna de la gota. La película interfasial y sus propiedades ofrecidas dan el mismo resultado que la presencia del agente emulsionante.

Posteriormente a una investigación realizada con una serie de emulsiones aceite en agua estabilizadas por medio de laurato y oleato sódicos, laurato, miristato y oleato de potasio, Toms determinó ciertos datos que fueron utilizados para el cálculo del factor de volúmen "h" de la ecuación de Sibree.

TABLA III

VALORES DEL FACTOR DE VOLUMEN (h) DE LA ECUACION DE SIBREE

FASE INTERNA	JABON SODICO			
	LAURATO		OLEATO	
	*	+	*	+
n-hexano	1.3	1.28	1.2	1.16
ciclohexano	1.3	1.31	1.19	1.2
xileno	1.33	1.33	1.24	1.2
tolueno	1.31	1.34	1.15	1.14
decaleno	1.35	1.34	1.3	1.3
benceno	1.27	1.29	1.12	1.12
tetraleno	1.35	1.35	1.32	1.31
anilina	1.3	1.25	1.4	1.42
clorobenceno	1.32	1.34	1.16	1.15
nitrobenceno	-	1.29	1.29	1.26
cloroformo	-	1.28	1.1	1.11

*) 0.001 moléculas de jabón por cada 100 ml de emulsión

+) 0.002 moléculas de jabón por cada 100 ml de emulsión

(Ref. 22)

TABLA III
(CONTINUACION)

FASE INTERNA	JABON POTASICO					
	LAURATO		MIRISTATO		OLEATO	
	*	+	*	+	*	+
n-hexano	1.3	1.26	1.29	1.27	1.2	1.16
ciclohexano	1.3	1.29	1.31	1.31	1.2	1.17
xileno	1.32	1.31	1.34	1.34	1.24	1.19
tolueno	1.32	1.3	1.32	1.33	1.18	1.16
decaleno	1.36	1.34	1.34	1.34	1.32	1.29
benceno	1.28	1.26	1.25	1.25	1.12	1.11
tetraeno	1.36	1.36	1.36	1.4	1.32	1.31
anilina	1.26	1.18	1.37	1.3	1.36	1.41
clorobenceno	1.32	1.33	1.34	1.34	1.17	1.15
nitrobenceno	-	1.32	1.32	1.34	1.3	1.28
cloroformo	1.24	1.25	1.27	1.23	1.12	1.13

*) 0.001 moléculas de jabón por cada 100 ml de emulsión
+) 0.002 moléculas de jabón por cada 100 ml de emulsión

(Ref. 22)

Como puede observarse en la tabla anterior, el valor medio de "h" no se aleja del valor teórico de 1.3, sin embargo, las variaciones individuales son considerables, atribuyéndose ésto a la variación en emulsionante y fase interna.

Toms explicó éstos datos basándose en la mutua solubilidad de los líquidos orgánicos, jabones y agua y de acuerdo con éste punto de vista, la variación en la viscosidad y en el valor de "h" podría deberse a tres causas:

1) Parte del jabón estabilizante puede entrar en los góbulos dispersos y formar un gel de jabón solvatado; ésto cambiaría la rigidez de la película interfasial y podría alterar el grado de deformación de los glóbulos.

2) El jabón en la interfase puede alterar el grado de dispersión mutua de los dos líquidos y así cambiar efectivamente la proporción de volúmen (ϕ).

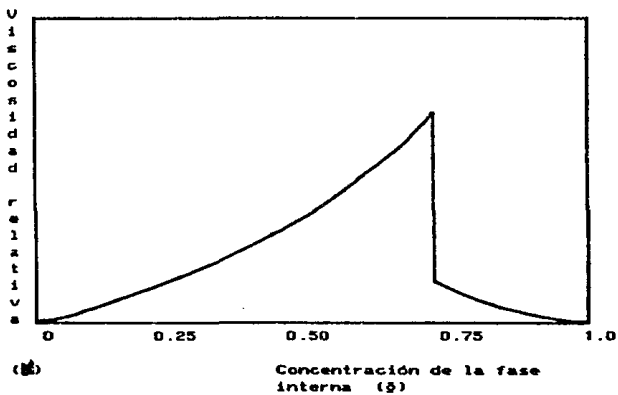
3) Un paso del líquido orgánico a través de la interfase podría llevar a la peptización de las micelas de jabón en la fase acuosa externa, con lo cuál se provoca un cambio en la viscosidad de la fase externa (n_e).

Al realizar Sherman sus estudios con emulsiones, observó que a concentraciones de volúmen medianamente altas,

las emulsiones mostraban el fenómeno de inversión, es decir que las fases dispersa y externa se intercambian, con lo cuál una emulsión oleacuosa pasa a ser hidrooleosa.

FIGURA II

DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD DE UNA EMULSION EN LA
CONCENTRACION DE LA FASE INTERNA.



(Ref. 22)

La caída de la viscosidad a $\phi=0.74$ corresponde a la inversión de la emulsión. La porción de la curva a la derecha del punto de inversión es la sección de concentración baja correspondiente a la emulsión invertida.

Este importante efecto se debe a que una vez presente la inversión, la concentración de volúmenes cae bruscamente, por lo que si la inversión tiene lugar a $\phi=0.74$ para una emulsión o/w, el valor correspondiente en la emulsión invertida será para $\phi=0.26$, aunque éstos valores no corresponden a una generalidad, así mismo cabe aclarar que también sufrirá cambio, lo cuál probablemente tiene un efecto menor.

TABLA IV

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL
AGENTE EMULSIONANTE EN LA
INVERSION

CONCENTRACION DEL EMULSIONANTE (%)	VISCOSIDAD APARENTE MAXIMA (POISES)	VALOR DE ϕ EN LA INVERSION
1.0	2.7	0.594
2.0	5.53	0.732
3.0	12.05	0.780
5.0	13.15	0.723

Estos datos a su vez fueron empleados para el cálculo
del factor de volúmen de Sibree.

(Ref. 22)

TABLA V

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL AGENTE EMULSIONANTE EN
EL FACTOR DE VOLUMEN (h)

CONCENTRACION DEL EMULSIONANTE (X)	n OBSERVADA	n CALCULADA
1.0	1.171 2.695	1.315 1.435
2.0	2.256	1.712
3.5	2.359 4.753 12.050	1.818 2.577 4.053
5.0	2.780	2.008

TABLA V
(CONTINUACION)

CONCENTRACION DEL EMULSIONANTE (X)	§ OBSERVADA	§ CALCULADA	h
1.0	1.5676 0.5941	0.5253 0.7665	0.93 1.29
2.0	0.5726	0.6607	1.15
3.5	0.5704 0.6739 0.7799	0.6539 0.8128 0.9230	1.13 1.21 1.18
5.0	0.5736	0.6773	1.18

(Ref. 22)

Las emulsiones utilizadas para la realización de éstos cálculos no presentaron un comportamiento Newtoniano, por lo cual hubo que determinar los valores límite. En éste caso de las emulsiones o/w se encontró que la viscosidad aumenta con la concentración creciente de la fase dispersa, tal cual se esperaba, mientras que el valor límite se eleva bruscamente a 70.80X de la fase dispersa.

En el caso de las emulsiones w/o la fase de reversión tuvo lugar a una concentración de agua entre 50 y 60%, estando marcada por una súbita disminución de la viscosidad, averiguándose por lo tanto que las emulsiones oleocuosas seguan la ecuación de Sibree lograndose el mejor acuerdo a concentraciones altas (ϕ 0.5).

En cuanto a los efectos que presenta el uso de un agente emulsionante, los diferentes investigadores de éste campo resumen los resultados obtenidos de la siguiente manera:

1) La viscosidad de las emulsiones depende de la naturaleza del agente emulsionante empleado.

2) Las emulsiones estabilizadas con saponina tienen una viscosidad mas alta que las estabilizadas con jabón.

3) Las emulsiones estabilizadas con laurato y caproato tienen viscosidades ligeramente más bajas que las estabilizadas con oleatos y miristatos.

4) Excepto la saponina, las diferencias en las viscosidades disminuyen a medida que va aumentando la concentración de la fase dispersa.

5) El caproato sódico es un emulsionante mucho más débil que el oleato, miristato o laurato.

6) Las emulsiones estabilizadas con emulsionantes (sales), catiónicos de cetilo son menos viscosas, prácticamente formadas espontáneamente y bastante estables.

7) La opinión corriente de que un aumento en la viscosidad aumenta la estabilidad dificultando la coalescencia de las gotas, no puede justificarse.

8) La variación de la viscosidad con la naturaleza del agente emulsionante se explica por la suposición de que la naturaleza de la película interfasial que estabiliza la emulsión juega un papel vital en la viscosidad.

9) La sustitución de las concentraciones molares por las concentraciones más corrientemente empleadas porcentualmente no afecta la conclusión anterior.

Teniendo en cuenta que la viscosidad de la emulsión es función del tipo y concentración del agente emulsionante empleado es también una función del pH. Esto se deriva del hecho de que el agente emulsionante puede ser eficaz en un rango limitado de pH.

Se ha encontrado que cuando la película interfásial se supone idealmente elástica, la viscosidad en fluidez lenta es la misma que la de la suspensión de esferas sólidas. Si la película es puramente elástica no tiene efecto, cualquiera que sea el comportamiento viscoso elástico de la emulsión por lo que es posible distinguir entre películas "sólidas" y "líquidas" por su efecto en su viscosidad.

E) Efecto electroviscoso: Este efecto se investigó primeramente en forma teórica para coloides liofóbicos, señalándose que las partículas liofóbicas que soportan una carga eléctrica mostrarían una viscosidad que excede a la de un sistema similar de partículas sin carga. Teniendo éste efecto, Smoluchowski modificó la ecuación de Einstein:

$$(\eta - \eta_0 / \eta_0) = 2.5\phi * (1 + (1/n_0 k a^2) * (Ez/2\eta)^2)$$

η = Viscosidad total.

η_0 = Viscosidad de la fase externa.

ϕ = Concentración de la fase interna.

a = Radio de las partículas.

k = Conductividad específica de la suspensión.

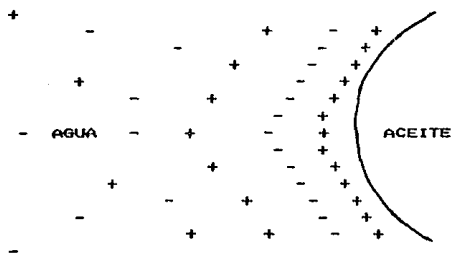
- ϵ = Constante dieléctrica del medio de dispersión.
 z = Potencial electrocinético de las partículas
cargadas (potencial zeta).

La contribución del efecto de las cargas será siempre la de aumentar la viscosidad, puesto que el término electroviscoso ($1/n_0 k a^2$) siempre será positivo sin tomar en cuenta el signo de la carga.

Nótese que a dilución infinita la ecuación de Smoluchowski se reduce a la ecuación de Einstein debido a que el efecto electroviscoso emana de las interacciones entre las cargas de las gotas adyacentes.

FIGURA III

REPRESENTACION DE LA DOBLE BARRERA ELECTRICA
PRESENTE EN UNA INTERFASE ACEITE-AGUA



(Ref. 23)

F) Tamaño de partícula y distribución del tamaño:

Se ha establecido que la fase interna de una emulsión se dispersa en pequeñas gotas de un diámetro mayor a 0.1μ .

Debe considerarse siempre una oscilación de tamaño de partícula, ya que aún en una emulsión sencilla los diámetros de las gotas pueden estar lejos de ser uniformes, siendo las del mismo tamaño las que dan aparentemente una mayor estabilidad a la emulsión, relacionándose el tamaño de partícula con el modo de preparación de la emulsión.

Aunque se ha definido el límite más pequeño para el radio de las gotas en una emulsión ($r=0.1\mu$), se ha encontrado que en emulsiones transparentes estabilizadas con jabones o alcoholes grasos de cadenas largas, los diámetros de las gotas son del orden de 100 a 500Å .

Isakovich ha considerado el problema de la propagación del sonido en las emulsiones relacionandolo con el tamaño de las gotas, ya que en una emulsión de un líquido en otro, la dispersión "termal" de la velocidad del sonido, ésto es, con compresiones Newtonianas isotérmicas y enrarecimientos, puede existir en una escala microscópica entre los componentes de la emulsión. Macroscópicamente, sin embargo, el fenómeno es aún "Laplaciano", esto es, con compresiones adiabáticas y enrarecimientos. La variación de ésta velocidad "Laplaciana-Newtoniana" del sonido es para frecuencias pequeñas.

El paso a una velocidad "Laplaciana-Laplaciana" en la que las compresiones y enrarecimientos son Laplacianos, tanto micro como macroscópicamente tiene lugar a una frecuencia

crítica en la longitud de onda de temperatura del mismo orden de magnitud que las dimensiones de las partículas de la emulsión.

La amortiguación del sonido en emulsiones puede ser considerable aún a frecuencias moderadas, como puede verse en el caso de una emulsión al 10% de benceno en agua con un diámetro de partícula (gota), de 5μ , en la cuál el coeficiente de amortiguación en 1×10^4 Hertz es aproximadamente 1.5×10^{-2} , es decir, de al rededor 100 veces más que para el benceno puro.

La distribución del tamaño de partícula también tiene un gran efecto en la viscosidad de la emulsión.

Aunque se busque un tamaño y una distribución de tamaño uniformes, éstos dependen básicamente de la cantidad y eficacia del agente emulsificante o emulsivo, del orden de la mezcla, así como del tipo de agitación empleada en la formación de la emulsión. Conforme se va reduciendo el tamaño de partícula de una emulsión, ésta varía en cuanto al color y aspecto de la misma.

TABLA VI
EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA
EN LA APARIENCIA DE LA EMULSION

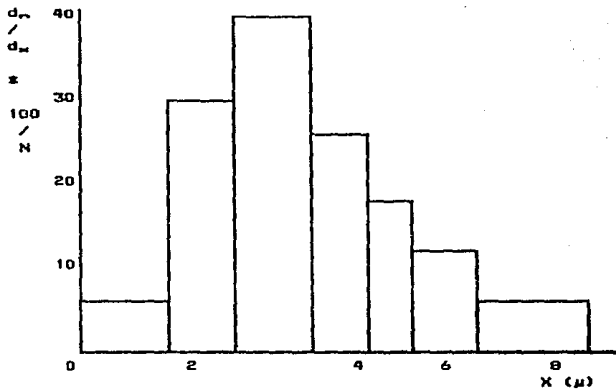
TAMAÑO DE PARTICULA (μ)	APARIENCIA
Macroglobulos	Dos fases distinguibles
Mayores de 1	Emulsión blanco-lechosa
Aproximadamente 0.1 μ	Emulsión blanco-azulada
De 0.1 a 0.05 μ	Gris semitransparente (brillante al secarse)
0.05 μ o menos	Transparente

(Ref. 9)

Puesto que lo determinado por la mayor parte de las medidas experimentales de distribución de tamaño es el número de varios órdenes de tamaño, la representación gráfica de tales datos se hace por un histograma. Tal representación gráfica es útil pero puede sacársele aún más provecho empleando los datos del histograma para trazar una curva uniforme, aunque ésta resulte un tanto hipotética.

FIGURA IV

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE GOTA PARA UNA EMULSION



$d_n / d_m * 100 / N$ = Porcentaje de gotas en cada orden de tamaño.

(Ref. 22)

Ahora bien, para tratar en una forma conveniente los datos del tamaño de partícula se puede simplificar un poco el trabajo si se emplean cantidades medias, suponiéndose por lo tanto el uso de una emulsión monodispersa hipotética. Si se define el número total de gotas en la emulsión como "N", el área interfasial como "S", el volúmen de la fase dispersa como "V" y la suma de los diámetros de todos los glóbulos como "D", podrían en un principio definir sus diámetros medios:

$$X_{10} = D/N = \sum_{i=1}^n n_i d_i / \sum_{i=1}^n n_i \quad (\text{media aritmética simple}).$$

$$X_{20} = (S/\pi N)^{1/2} = (\sum_{i=1}^n n_i d_i^2 / \sum_{i=1}^n n_i)^{1/2}$$

$$X_{30} = (6V/\pi N)^{1/3} = (\sum_{i=1}^n n_i d_i^3 / \sum_{i=1}^n n_i)^{1/3}$$

$$X_{21} = S/\pi D = \sum_{i=1}^n n_i d_i^2 / \sum_{i=1}^n n_i d_i$$

$$X_{31} = (6V/\pi D)^{1/3} = (\sum_{i=1}^n n_i d_i^3 / \sum_{i=1}^n n_i d_i^2)^{1/3}$$

$$X_{32} = 6V/S = \sum_{i=1}^n n_i d_i^3 / \sum_{i=1}^n n_i d_i^2 \quad (\text{diámetro medio volúmen-superficie})$$

Es conveniente expresar los datos por medio de una función matemática continua de pendiente suave, es decir, por medio de una función de distribución. Para ello, Swartz y Bezemer han deducido una distribución muy elaborada para emulsiones, encontrando que para la distribución numérica, es decir, el porcentaje de gotas para cada tamaño de partícula es:

$$dn/dx \approx 100/N = 100/6 \approx (e^{-(a/x)^n}) / (1 + a/X + a^2/2X^2 + a^3/6X^3) \approx$$

$$\approx a^n/x^n \approx e^{-(a/x)^n}$$

N= Número total de gotas en la emulsión.

n= Número de gotas de diámetro x.

a, X= Constantes.

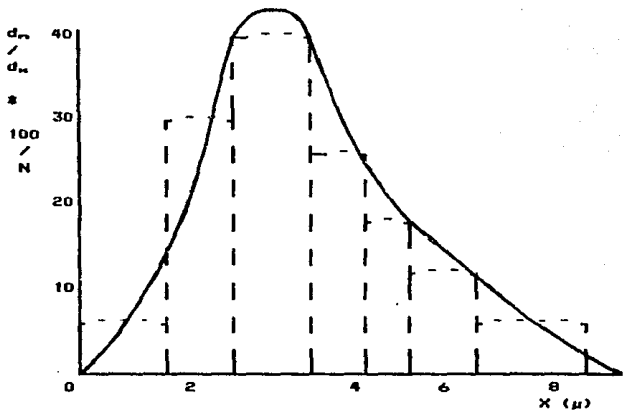
X= Diámetro del glóbulo mayor presente.

Si la fracción a/X es pequeña (<1), la ecuación puede aproximarse con un pequeño error a:

$$dn/dx = 100/N = 100/6 \approx a^n/x^n \approx e^{-(a/x)^n}$$

Es demostrable que para cada una de las distribuciones el diámetro máximo es una función de "a", siendo en el caso de la ecuación anterior $a/5$. Las constantes "a" y "X" pueden ser fácilmente obtenidas a partir de gráficas de datos experimentales.

FIGURA V
CURVA DE DISTRIBUCION CONTINUA



$a = 8.7 \mu$ Datos tomados de la ecuación de
 $x = 19 \mu$ Schwartz y Bezemer.

(Ref. 22)

En relación al tamaño de partícula habrá que mencionar sobre el movimiento Browniano de las partículas, pues cuando éstas se observan al microscopio (sobre todo en suspensiones finas), presentan un movimiento continuo en zigzag en forma desordenada, al cual se denomina como movimiento Browniano, sabiéndose en la actualidad que dicho movimiento es causado por el bombardeo real de las partículas por parte de las moléculas del medio en suspensión.

Otro aspecto importante, aunque tomado a la ligera son las propiedades ópticas de las emulsiones, haciéndose referencia al hecho semicualitativo del tamaño de partícula en la apariencia de las emulsiones. Un estudio importante mencionaba la relación entre propiedades ópticas y tamaño de partícula revisando las tentativas que trataban de relacionar la dispersión de la luz con las propiedades de la suspensión.

Normalmente las emulsiones son opacas (blanco-lechoso o blanco-azulado), sin embargo, hay emulsiones transparentes, las cuales se dan cuando el tamaño de partícula es sumamente pequeño y el estudio de éste tipo de emulsiones con Rayos X ha dado información valiosa sobre la estructura de la interfase, por lo cual la transparencia puede resultar en emulsiones cuyas fases presentan los mismos índices de refracción y así mismo, si ambas fases presentan un índice de refracción diferente, darán emulsiones cromáticas.

Francis asegura que pueden observarse colores brillantes en tales emulsiones en una barrera de luz cuando se ven a través de luz transmitida, apareciendo el color en

la barrera y siendo función de la temperatura y composición de la emulsión. Dichos colores son complementarios a los del Arco Iris y aunque están presentes el rosa y el púrpura, no lo está el verde.

La turbidez de las emulsiones se ha investigado extensamente, primero con la idea de emplear éstas medidas como base para calcular los diámetros medios de la partícula o funciones de distribución.

Las medidas fotoeléctricas de transmisión de luz relativas a fluidos claros fueron llevadas a cabo con una sonda óptica que fué introducida en la emulsión, encontrándose que la transmisión relativa de la luz estaba relacionada con el área interfásial bajo la siguiente expresión matemática:

$$I_e/I = 1 + \beta A$$

I_e/I = Razón de la intensidad de luz transmitida por el líquido claro a aquella transmitida por la emulsión de la que es la fase externa.

A = Área interfásial total.

β = Constante que es función de n_d/n_c .

n_d = Índice de refracción de la fase dispersa.

na Índice de refracción de la fase continua.

I.4.3.-Análisis de emulsiones:

Este tiene mucha relación con sus propiedades pues tiene por objeto la reproducibilidad de emulsiones, empleándose normalmente métodos analíticos físicos y químicos.

Es común buscar información acerca de la emulsión a través del análisis, siendo dicha información:

Tipo de emulsión: Este es de mucha importancia ya que es el que señala si una emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa, lo cual se puede averiguar por diferentes métodos, como lo es por medio de la conductividad eléctrica con una resistencia y una lámpara de neón, si la lámpara enciende al cerrar el circuito la emulsión será oleoacuosa y si la lámpara no enciende será hidrooleosa. Ahora bien, en el caso en el que la luz sea débil, se podrá tratar de una emulsión dual o bien puede estar ocurriendo el fenómeno de inversión. Otro método sencillo es el revisar la solubilidad de la emulsión, pues emulsiones oleoacuosas solamente se disolverán en agua y emulsiones hidrooleosas solamente se disolverán en aceite, es decir, que el solvente utilizado será necesariamente el líquido que conforma la fase continua.

Un último método para saber el tipo de emulsión es por medio de colorantes, pues un colorante hidrosoluble se disolverá en emulsiones oleoacuosas y un colorante liposoluble se disolverá en emulsiones hidrooleosas.

pH: Este es un parámetro de importancia ya que el valor de pH nos indicará de que tipo de base está preparada la emulsión y así poder elegir el emulsificante correcto. La medición del pH puede efectuarse con un electrodo común de laboratorio o bien con papel de prueba, aunque éste último método no es muy recomendable pues si la emulsión contiene blanqueadores pueden obtenerse resultados erróneos.

Cantidad de agua: Este aspecto es importante dentro del análisis de una emulsión, pues el agua puede formar, o bien la fase continua o bien, la fase dispersa, por lo cual su cantidad es indispensable para la reproducibilidad de una emulsión dada, pudiéndose determinar la cantidad de agua por medio de la valoración de Karl Fischer.

Fase oleosa: En la mayoría de los casos, la naturaleza de la fase oleosa se puede determinar examinando el uso al que es destinada la emulsión, aunque es conveniente un análisis más profundo.

Emulsivos: En sí, los resultados de los intentos por cortar o romper la emulsión suelen indicar el tipo de

emulsivo empleado, pues la adición de un ácido inorgánico precipita los jabones y destruye la emulsión. Sin embargo la estabilidad con el ácido no indica que el emulsivo sea del tipo catiónico o no iónico pues hay emulsivos aniónicos estables en condiciones de acidez. Por medio de la adición de un agente catiónico se precipita cualquier emulsivo aniónico estable en ácido, ocasionandose por lo general la destrucción de la emulsión, siendo conveniente la neutralización del álcali para completar la precipitación.

Los agentes no iónicos se dividen en dos clases, los saponificables por Alkaliz calientes y los no saponificables por este método (el álcali se deberá neutralizar).

TABLA VII
 METODOS DE DETERMINACION DEL TIPO DE
 EMULSION

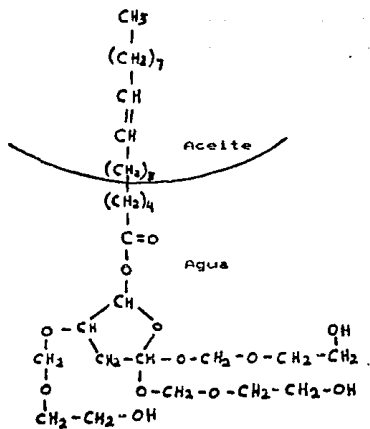
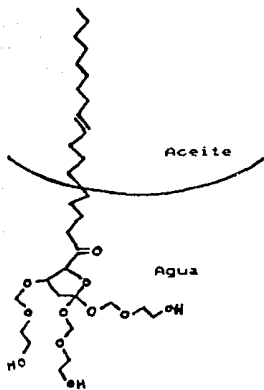
PRUEBA	OBSERVACIONES	ADVERTENCIAS
Dilución	La emulsión solamente se podrá diluir en la fase continua	Solamente es efectiva para emulsiones líquidas
Prueba del color	Color hidrosoluble para emulsiones o/w y color oleosoluble para emulsiones w/o. Estudio microscópico.	No funciona si hay presencia de emulsificantes iónicos.
Filtrado con CoCl_2	Papel impregnado con CoCl_2 vira de azul a rosa con emulsiones oleoacuosas.	Falla con emulsiones inestables o bien se separa en presencia de electrolitos.
Fluorescencia	Aprovechamiento de la fluorescencia de los aceites frente a la Luz Ultra-Violeta.	No siempre es aplicable.
Conductividad	Las emulsiones oleoacuosas son por naturaleza conductoras de la electricidad	Inútil cuando la emulsión es no iónica.

(Ref. 23)

FIGURA VI

REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA ORIENTACION DEL EMULSIVO EN SOLUCIONES OLEOACUOSAS E HIDROOLEOSAS

EMULSION OLEOACUOSA



Polisorbato 81

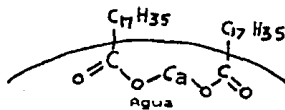
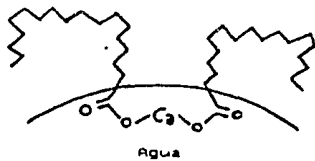
(Ref. 21)

FIGURA VI
(CONTINUACION)

EMULSION HIDROOLEOSA

Aceite

Aceite



Oleato calcico

(Ref. 21)

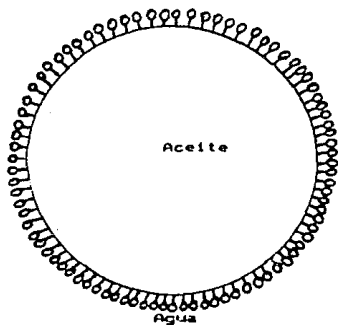
1.4.4.-Estabilidad de las emulsiones:

Desgraciadamente no hay una teoría como tal en cuanto a la formación y a la estabilidad de las emulsiones, aunque Schwartz y Perry mencionan que una teoría propia de emulsiones deberá explicar comportamientos tales como la formación, la estabilidad, la rotura e inversión, el papel de los agentes emulsionantes y otros factores químicos, así como la influencia de los factores físicos.

Mientras que la adsorción del agente emulsionante tensoactivo en la interfase era conocida hace tiempo, no fué sino hasta la tentativa teórica de Langmuir y Harkins que se elaboró un trabajo más a fondo, pues basados en los resultados de los estudios de orientación sobre materiales tensoactivos por medio del equilibrio hidrofílico, éstos investigadores destacaron el concepto de una fuerte película multimolecular en favor de una monomolecular orientada (grupos polares hacia la fase acuosa y cadenas hidrocarbonadas hacia la fase oleosa).

FIGURA VII

ESTABILIZACION DE UNA EMULSION O/W POR EL JABON DE
UN METAL MONOVALENTE

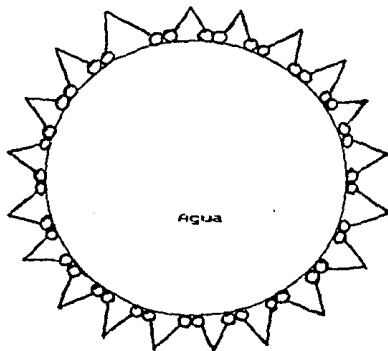


(Ref. 22)

El hablar de orientación conlleva a la explicación del efecto del agente emulsionante en el tipo de emulsión. Jabones de metales monovalentes (Na, K, etc.), dan emulsiones o/w, jabones de metales polivalentes (Cu, Fe, etc.), dan emulsiones w/o.

FIGURA VIII

ESTABILIZACION DE UNA EMULSION W/O POR EL JABON DE
UN METAL BIVALENTE



Aceite

(Ref. 22)

La orientación que se representa en las dos figuras anteriores es denominada "cuña orientada" y da una idea clara de como es virtualmente necesaria la geometría en la formación del tipo de emulsión. Esta teoría de cuña orientada está relacionada con el fenómeno bien conocido de la inversión de emulsiones estabilizadas a base de jabón por la adición de sales de metales polivalentes. Existe a su vez una relación entre el tipo de emulsión y los volúmenes de fase relativos, siendo un hecho de geometría de espacio que un conjunto de esferas de igual radio se puede colocar en una posición de empaquetado muy denso de dos formas, ocupándose el 74.02% del volumen total del conjunto. Ostwald supone que en un volumen de fase $\phi > 0.74$ la emulsión estaría agrupada en su mayor densidad por lo que cualquier intento de sobrepasar dicho volumen de fase (0.74), para la fase interna, se provocaría o bien la inversión de la emulsión o bien su rotura.

Dentro de las teorías modernas que tratan de explicar la estabilidad de las emulsiones cabe señalar la teoría de King acerca de la naturaleza de la película interfasial, para lo cual considera la existencia de tres tipos de emulsiones:

A) Hidrosales de aceite: Son emulsiones inestables, principalmente o/w, contienen menos del 1% de la fase interna.

B) Emulsiones estabilizadas por electrolitos: Los electrolitos en concentraciones pequeñas pueden estabilizar emulsiones w/o.

C) Emulsiones estabilizadas por agentes emulsionantes: Esta clase incluye lo que normalmente se conoce con el nombre de emulsión.

Si se consideran únicamente las emulsiones estabilizadas, King sugiere que la fuerza y la compacidad de la película intrerfasial son los factores más importantes que favorecen la estabilidad, siendo a su vez de importancia la concentración del agente emulsionante.

En estudios de películas monomoleculares llevados a cabo con ayuda del equilibrio hidrofílico de Langmuir-Harkins se señaló que en ciertos casos, cuando una película insoluble en agua es extendida en una solución de un material soluble, cierta cantidad del soluto penetraba en la monocapa insoluble. Así mismo se señaló que algunas sustancias que meramente penetran en la película monomolecular en agua son desplazadas cuando la película se comprime, formándose en algunos casos un complejo definido molecular entre el material insoluble de la monocapa y las moléculas penetrantes, con lo cual la película compleja resiste mayores presiones que cualquier componente por sí solo.

Utilizando la medida de la polarización dieléctrica, la viscosidad y la tensión interfasial en un sistema ternario a base de benceno, agua y un tercer componente, Pilpel señaló que la interacción tiene lugar entre el agua y el tercer componente normalmente considerado como agente emulsionante.

Un punto de vista interesante en el efecto de los agentes emulsionantes mezclados es señalado por Dickinson e Iball quienes dicen que se puede esperar que dos agentes emulsionantes juntos den origen a la formación compleja y separados a tipos de emulsión opuestos, empleándose en experimentos de emulsiones de ciclohexano-agua y de aceite mineral en agua. Así el laurato sódico fué elegido para promover emulsiones o/w y la monooleína para emulsiones w/o.

En las concentraciones estudiadas, el laurato sódico es un emulsionante pobre para el sistema ciclohexano-agua, pero la emulsión es revertida a una mucho más estable por la adición de una pequeña cantidad de monooleína.

En mezclas de aceite mineral, ciclohexano y agua emulsionada con laurato sódico y monooleína, el tipo de emulsión revertía al 50% de aceite mineral.

Aquí parece ser que existen dos factores más que contribuyen a éste fenómeno; el efecto puramente hidrodinámico de la viscosidad en el proceso de la emulsificación y el efecto de la viscosidad aumentada de la fase aceite retardando la difusión de la monooleína a la interfase durante la emulsificación, pareciendo entonces que la velocidad, medios de mezcla y la proporción del volumen de

la fase afectan al tipo de emulsión obtenida. La estructura física precisa de la película interfásica, aunque importante, no es fundamental.

I.4.5.-Propiedades de los emulsivos:

Estos forman un grupo de la clase general de agentes de actividad superficial. Su aplicación se dió en la formulación de emulsiones para facilitar la emulsificación y por añadidura, dar estabilidad a la emulsión. Ambos efectos se dan por la reducción de la tensión interfásica entre las dos fases que conforman la emulsión y por una acción coloidal protectora.

Los emulsivos se clasifican en iónicos y no iónicos.

Los emulsivos iónicos constan de un grupo lipofílico (de naturaleza orgánica), y de un grupo hidrofílico. A su vez, éstos se subdividen en emulsivos aniónicos y catiónicos, lo cual depende de la naturaleza del grupo activo. Es normal considerar que la porción lipofílica del emulsivo es la que presenta la actividad superficial. Los emulsivos no iónicos son totalmente covalentes y como su nombre lo indica, no tienen ninguna tendencia a la ionización, por lo que pueden asociarse con agentes no iónicos de actividad superficial, así como con agentes aniónicos o catiónicos.

La propiedad de los emulsivos que puede considerarse como la más importante es el Equilibrio Hidrofílico-Lipofílico (HLB), el cual es una expresión de la atracción simultánea relativa de un emulsivo con respecto al agua y al aceite y parece ser que está determinado por la composición química y el grado de ionización de un emulsivo determinado. El HLB de una emulsión no tiene relación directa con la solubilidad de ésta y de ahí que un par de emulsivos con un HLB similar puedan presentar diferentes caracteres de solubilidad, sirviendo para la determinación del tipo de emulsión que tenderá a ser formada, aunque no indique la efectividad del emulsivo.

El HLB sirve para reducir los tanteos durante la formulación de una emulsión, por lo que se determina el equilibrio aproximado que se requiere con respecto a determinados componentes de la emulsión, para lo cuál se observan algunas emulsiones de prueba preparadas con diversas combinaciones de dos emulsivos, siendo el uno hidrofílico y el otro lipofílico. Un cálculo aproximado del equilibrio puede efectuarse con la mezcla de emulsivos que dió mejor resultado y una vez conocido el equilibrio aproximado se puede escoger entre diversos tipos químicos de emulsivos que tengan un equilibrio (HLB), similar.

Puede a su vez determinarse que tipo de emulsión se formará mediante la observación de los caracteres de sustancias que han de ser emulsionadas, pues con un emulsivo de un HLB intermedio, un aceite vegetal formará una emulsión

hidrooleosa (w/o), por lo cuál se reconoce de igual manera que se asigna un HLB específico a una emulsión determinada para fijar una escala de emulsivos de acuerdo con dicho equilibrio puede fijarse una escala semejante con respecto a los componentes de la emulsión según los requisitos relativos al HLB. Siendo la tensión interfasial la fuerza que se requiere para romper la superficie entre los líquidos no miscibles, es de interés en la emulsificación en virtud de que cuanto menor es la tensión interfasial entre las dos fases de la emulsión, tanto más fácil es la emulsificación, para lo cuál se calcula el coeficiente de extensión (C.E.), utilizando la tensión superficial (T.S.), y la tensión interfasial (T.I.).

$$C.E. = T.S.aceite - (T.S.sol. + T.I. (aceite/sol.))$$

A C.E. mayores, mayor potencia humectante y difusiva, lo cuál es útil si se habla de emulsiones para insecticidas y para pulimentos de pisos, para lo cuál C.E. 1.

Los emulsivos iónicos producen emulsiones que tienen una fase dispersa en la cuál hay carga de partículas, lo cuál puede ser determinado por electroforesis. Las emulsiones no iónicas no actúan de ésta forma y por lo tanto pueden ser utilizadas más extensamente ya que ni los electrolitos ni los agentes de actividad superficial presentan acción antagónicas

con ellos, así como en general, es conveniente que el emulsivo presente poca actividad química.

Ahora bien, el HLB puede ser calculado en forma experimental o bien por medio del conocimiento de la longitud estructural del emulsivo. La evaluación del HLB de una emulsivo o sus combinaciones puede ser útil para el cálculo del HLB de una emulsión.

Griffin define al HLB como el X en mol del grupo hidrofílico dividido entre 5. El cálculo teórico (aritmético), del HLB es solamente aplicable para los éteres de polyoxietileno pues la estimación del HLB para otras sustancias requiere de métodos experimentales muy complicados y laboriosos. Las sustancias oleosolubles presentan en general valores de HLB bajos, mientras que las hidrosolubles tienen un valor alto.

El conocimiento del HLB requerido permite la selección del emulsificante (o combinación de ellos), aunque ocasionalmente puede descubrirse que un solo emulsificante puede producir la emulsión deseada con la viscosidad requerida.

El HLB de combinaciones de emulsificantes puede ser determinada mediante los X de cada uno de ellos con el HLB de los mismos, como por ejemplo el caso de una mezcla 68:32 de monoestearato de sorbitán (HLB=4.7), y monooleato de sorbitán (HLB=15).

$$(0.68 \times 4.7) + (0.32 \times 15) = 8.0$$

El HLB es solamente una consideración en la preparación de una emulsión, siendo a su vez de consideración la solubilidad del emulsificante, así como la posibilidad de migración del emulsificante de la fase acuosa a la fase oleosa, por lo cuál es conveniente agregar un grupo hidrofílico a fin de retrasar o evitar dicha migración y así obtener una emulsión más estable.

I.4.6.-Elección de la fase oleosa:

La elección de la fase oleosa de una emulsión (ya sea que ésta actúe como fase dispersa o continua), dependerá en primera instancia del uso al que se destine la emulsión, es decir, que si se requiere una emulsión para uso farmacéutico, las cualidades generales que conformen dicha emulsión dependerán en gran medida de su fase oleosa, ya que hay que tomar en cuenta que no solamente se trata de formar una emulsión determinada, sino que puede requerirse a su vez que la fase oleosa contenga cierto tipo de ácidos grasos (lípidos sintéticos o naturales), útiles al organismo, o bien, el disolver ciertos principios activos oleosolubles.

Dichos principios activos se distribuirán normalmente en ambas fases dependiendo de su coeficiente de partición

agua-aceite, y su absorción en el tracto gastrointestinal dependerá de su solubilidad en la fase oleosa.

Una solubilidad finita del principio activo en la base (emulsión), es recomendable a fin de asegurar su presencia en una subdivisión de la misma, así como se buscará que presente solubilidad en las membranas del organismo.

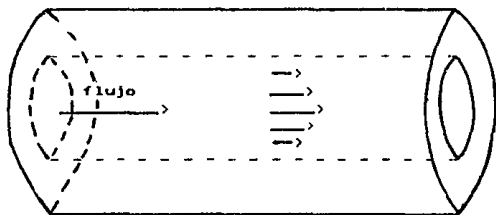
Otro factor de importancia en la selección de la fase oleosa de una emulsión, es su posible toxicidad, así como su incompatibilidad con otros materiales y su poder autooxidativo.

II.-ESTRUCTURA DEL MODELO MATEMATICO

Antes de entrar de lleno a estructurar el modelo matemático que represente el fenómeno de aumento de viscosidad por medio de un proceso mecánico de un aceite de uso farmacéutico, cabe recordar un poco acerca de lo estudiado con anterioridad con respecto a la viscosidad.

En la Ley de Newton sobre la viscosidad, en la cuál se establece que la medición de la viscosidad se facilita si el fluido se presenta bajo un régimen de flujo laminar:

FIGURA I
FLUJO LAMINAR EN UNA TUBERIA



(Ref. 9)

Si al área de las láminas, así como al gradiente de velocidad se les aplica una fuerza proporcional, la velocidad del fluido será constante, con lo cual se llega a la "ecuación de Newton para viscosidad":

$$n = (f * h) / (A * v)$$

n = Viscosidad.

f = Fuerza aplicada a las láminas.

h = Grosor de la película de líquido.

A = Área de la lámina.

v = Velocidad de la lámina.

Ahora bien, recordando la segunda Ley de Newton, en la cual se define a la fuerza como directamente proporcional a la masa y a la aceleración y teniendo en cuenta que para poder utilizar un proceso mecánico para el aumento de la viscosidad, se tiene que emplear una cierta fuerza:

$$F = m * a * k$$

Donde:

F = Fuerza.

m = Masa.

a = Aceleración.

k = 1

De esta manera quedan establecidos los puntos importantes que interesan para la realización del modelo matemático y teniendo en cuenta que únicamente se considerará el fenómeno de aumento de viscosidad a través de un proceso mecánico, el cual se basa en la utilización de una fuerza, y como a su vez es necesario medir, tanto la viscosidad inicial como la viscosidad final del aceite, el modelo matemático que representa este fenómeno antes descrito es:

$$n_x = (f \pm h) / (A \pm v)$$

$$F = m \pm a$$

$$n_r = (x \pm h) / (A \pm v)$$

Donde:

n_x = Viscosidad inicial.

f = Fuerza aplicada para la medición.

h = Grosor de la película.

A = Area de la lámina.

v = Velocidad de la lámina.

F = Fuerza que constituye la base del proceso mecánico.

m = Masa de aceite.

a = Aceleración.

n_r = Viscosidad final. (buscada).

x = Proporción de fuerza debido a la aplicación del proceso mecánico.

Ahora bien, al aumentar la viscosidad por medio de un proceso mecánico, se necesitará una mayor fuerza para la medición a fin de mantener fija la velocidad de flujo del fluido a estudiar.

Según la fórmula de Newton para viscosidad, el aumento de ésta es directamente proporcional al aumento en la fuerza aplicada durante la medición (f), es decir, que si la viscosidad aumenta al doble, se deberá aplicar el doble de fuerza (f), durante la medición a fin de mantener constante la velocidad de flujo durante la medición.

La fuerza que ha de ser aplicada al aceite a fin de aumentar su viscosidad (F), dependerá en proporción directa al aumento de la viscosidad, siendo independiente a la fuerza aplicada durante la medición (f), ya que aunque ésta última es el resultado o se ve afectada por la otra, su aumento o decremento no depende de ella en forma directa, sino que depende del aumento o decremento de la viscosidad del aceite.

Tomando en cuenta la naturaleza del aceite, suponemos que la fuerza que se le ha de aplicar a fin de aumentar su viscosidad a través de un proceso mecánico deberá ser grande, por lo que suponemos que ésta fuerza (F), irá en aumento basándonos en una relación teórica de 0.001 poise por cada Newton aplicado al aceite.

III.-PROGRAMA POR COMPUTADORA

TESIS.BAS

Programa que calcula el aumento de viscosidad en aceites
sometidos a un proceso mecánico.

Versión : 1.0

Autores : Pedro M. Macías Graue
Mauro González Navarro

DECLARACION DE FUNCIONES

DECLARE FUNCTION Zresp! ()

DECLARE FUNCTION ZfuerzaX! (Zviscofin!, Zvelocidad!, Zarea!,
Zgrosor!)

DECLARE FUNCTION Zaceleracion! (Zmasa!, Zforza!)

DECLARE FUNCTION Zfuerza! (Zviscosidad!, Zvelocidad!, Zarea!,
Zgrosor!)

DECLARACION DE TIPOS DE DATOS

DEFDBL J-Z

DEFINT A-I

PROGRAMA PRINCIPAL

```
CLS 2
GOSUB marco
COLOR 14, 10
LOCATE 1, 26, 0
PRINT "M O D E L O   M A T E M A T I C O"
COLOR 15, 1
LOCATE 3, 10, 0
PRINT "n1 = (f * h) / (A * v)"
LOCATE 5, 10, 0
PRINT "F = m * a"
LOCATE 7, 10, 0
PRINT "nf = (xf * h) / (A * v)"
GOSUB calculos
DO
    GOSUB viscosidadfinal
    Zdummy! = Zresp!
LOOP UNTIL (Zdummy! = 0!)
END
```

REALIZACION DE CALCULOS

```
calculos:
COLOR 14, 0
LOCATE 10, 10, 0
```

```

        INPUT "Dame el valor de la viscosidad          (ni)
= ", Zviscosidad!
        LOCATE 11, 10, 0
        INPUT "Dame el valor del grosor              (h)
= ", Zgrosor!
        LOCATE 12, 10, 0
        INPUT "Dame el valor del area                (A)
= ", Zarea!
        LOCATE 13, 10, 0
        INPUT "Dame el valor de la velocidad        (v)
= ", Zvelocidad!
        LOCATE 14, 10, 0
        INPUT "Dame el valor de la masa              (m)
= ", Zmasa!
RETURN

```

IMPRESION DE RESULTADOS

viscosidadfinal:

```

        LOCATE 16, 10, 0
        INPUT "Dame el valor de la viscosidad final    (nf)
= ", Zviscofin!
        Zresult! = Zfuerza(Zviscosidad!, Zvelocidad!, Zarea!,
Zgrosor!)
        Zfuerza! = (Zviscofin! - Zviscosidad!) / .001
        Zacelera! = Zaceleracion(Zmasa!, Zfuerza!)

```

```

Zresultado! = ZfuerzaX!(Zviscofin!, Zvelocidad!,
Zarea!, Zgrosor!)
COLOR 15, 0
LOCATE 18, 10, 0
PRINT "La fuerza inicial de medición es
(f1) : ", Zresult!, " N"
LOCATE 19, 10, 0
PRINT "La fuerza aplicada en el proceso es      (F)
: ", Zforza!, " N"
LOCATE 20, 10, 0
PRINT "La aceleración del aceite en el proceso es (a)
: ", Zacelera!, " m/s"
LOCATE 21, 10, 0
PRINT "La fuerza final de medición es
(f2) : ", Zresultado!, " N"
RETURN

```

DESPLGADO DE MEDIO AMBIENTE DE PANTALLA

marco:

```

COLOR 10, 0
FOR i = 2 TO 79
    LOCATE 1, i, 0
    PRINT "--"
    LOCATE 23, i, 0
    PRINT "--"

```

```

NEXT i
FOR i = 2 TO 22
    LOCATE i, 1, 0
    PRINT "-"
    LOCATE i, 80, 0
    PRINT "-"
NEXT i

NEXT i
    LOCATE i, 1, 0
    PRINT "-"
    LOCATE i, 80, 0
    PRINT "-"
    LOCATE 23, 1, 0
    PRINT "L"
    LOCATE 23, 80, 0
    PRINT "J"

```

RETURN

FUNCIONES

```

FUNCTION Zaceleracion! (Zmasa!, Zforza!)
    Zaceleracion! = Zforza! / Zmasa!
END FUNCTION

```

FUNCION DE CALCULO DE FUERZA

DEFSNG A-Z

FUNCTION Zfuerza (Zviscosidad!, Zvelocidad!, Zarea!,
Zgrosor!)

Zfuerza = (Zviscosidad * Zarea * Zvelocidad) /

Zgrosor

END FUNCTION

FUNCION DE CALCULO DE FUERZA DE AUMENTO

DEFINT A-I

DEFDBL J-Z

FUNCTION ZfuerzaX! (Zviscofin!, Zarea!, Zvelocidad!,
Zgrosor!)

ZfuerzaX! = (Zviscofin! * Zarea! * Zvelocidad!) /

Zgrosor!

END FUNCTION

FUNCION DE PETICION DE RESPUESTA PARA NUEVA VISCOSIDAD

DEFSNG A-Z

FUNCTION Zresp!

LOCATE 23, 20, 0

```
PRINT "Presiona <S> para continuar, otra tecla para  
salir"
```

```
algot = ""
```

```
WHILE (algot = "")
```

```
    algot = INKEY$
```

```
WEND
```

```
IF (algot = "s" OR algot = "S") THEN
```

```
    Zresp! = 1!
```

```
    FOR i = 16 TO 22
```

```
        LOCATE i, 60, 0
```

```
        PRINT " "
```

```
    NEXT i
```

```
ELSE
```

```
    Zresp! = 0!
```

```
END IF
```

```
END FUNCTION
```

IV. -RESULTADOS

MODELO MATEMATICO

$$n_i = (f * h) / (A * v)$$

$$F = m * a$$

$$n_f = (x_f * h) / (A * v)$$

Dame el valor de la viscosidad (ni) = ? 1.075
 Dame el valor del grosor (h) = ? 0.0000001
 Dame el valor del área (A) = ? 0.003
 Dame el valor de la velocidad (v) = ? 0.02
 Dame el valor de la masa (m) = ? 5

Dame el valor de la viscosidad final (nf) = ? 1.5

La fuerza inicial de medición es (f1) : 645 N
 La fuerza aplicada en el proceso es (F) : 424.9999 N
 La aceleración del aceite en el proceso es (a) : 84.9999B m/s
 La fuerza final de medición es (f2) : 900 N

Presiona <S> para continuar, otra tecla para salir

MODELO MATEMATICO

$$n_i = (f * h) / (A * v)$$

$$F = m * a$$

$$n_f = (x_f * h) / (A * v)$$

Dame el valor de la viscosidad (ni) = ? 1.075
 Dame el valor del grosor (h) = ? 0.0000001
 Dame el valor del área (A) = ? 0.003
 Dame el valor de la velocidad (v) = ? 0.02
 Dame el valor de la masa (m) = ? 5

Dame el valor de la viscosidad final (nf) = ? 1.76

La fuerza inicial de medición es (f1) : 645 N
 La fuerza aplicada en el proceso es (F) : 674.9999 N
 La aceleración del aceite en el proceso es (a) : 135 m/s
 La fuerza final de medición es (f2) : 1050 N

Presiona <S> para continuar, otra tecla para salir

MODELO MATEMATICO

$$n_i = (f * h) / (A * v)$$

$$F = m * a$$

$$n_f = (x_f * h) / (A * v)$$

Dame el valor de la viscosidad (ni) = ? 1.075
 Dame el valor del grosor (h) = ? 0.0000001
 Dame el valor del área (A) = ? 0.003
 Dame el valor de la velocidad (v) = ? 0.02
 Dame el valor de la masa (m) = ? 5

Dame el valor de la viscosidad final (nf) = ? 2

La fuerza inicial de medición es (f1) : 645 N
 La fuerza aplicada en el proceso es (F) : 924.9999 N
 La aceleración del aceite en el proceso es (a) : 185 m/s
 La fuerza final de medición es (f2) : 1200 N

Presiona <S> para continuar, otra tecla para salir

MODELO MATEMATICO

$$n_i = (f * h) / (A * v)$$

$$F = m * a$$

$$n_f = (x_f * h) / (A * v)$$

Dame el valor de la viscosidad (ni) = ? 1.075
 Dame el valor del grosor (h) = ? 0.0000001
 Dame el valor del área (A) = ? 0.003
 Dame el valor de la velocidad (v) = ? 0.02
 Dame el valor de la masa (m) = ? 5

Dame el valor de la viscosidad final (nf) = ? 2.25

La fuerza inicial de medición es (f1) : 645 N
 La fuerza aplicada en el proceso es (F) : 1175 N
 La aceleración del aceite en el proceso es (a) : 235 m/s
 La fuerza final de medición es (f2) : 1350 N

Presiona <S> para continuar, otra tecla para salir

$$n_i = (f * h) / (A * v)$$

$$F = m * a$$

$$n_f = (x_f * h) / (A * v)$$

Dame el valor de la viscosidad

(η_i) = ? 1.075

Dame el valor del grosor

(h) = ? 0.0000001

Dame el valor del área

(A) = ? 0.003

Dame el valor de la velocidad

(v) = ? 0.02

Dame el valor de la masa

(m) = ? 5

Dame el valor de la viscosidad final

(η_f) = ? 2.5

La fuerza inicial de medición es

(f_1) : 645 N

La fuerza aplicada en el proceso es

(F) : 1425 N

La aceleración del aceite en el proceso es

(a) : 285 m/s

La fuerza final de medición es

(f_2) : 1500 N

Presiona <S> para continuar, otra tecla para salir

V. - CONCLUSIONES

Como se pudo apreciar a lo largo de la presente tesis, tanto en el estudio teórico que engloba temas de gran interés como lo son el estudio de la viscosidad, el el cual se contemplaron las distintas investigaciones que de ella se han llevado a cabo, así como los modelos ideados para su estudio, dentro de los cuales se pueden destacar en primer término la Ley de Newton, así como la Ley de Poiseville y la Ley de Stokes, en las cuales, los tres autores estudiaron la viscosidad desde distintos puntos de vista, encontrándose que el más sencillo es el estudio realizado por Newton, en el cual se toma como punto de partida un fluido que fluye a través de un tubo bajo un régimen de flujo laminar, siendo a su vez el método de medición de la viscosidad más sencillo y el que se tomó para la realización del modelo matemático que representa el fenómeno de aumento de viscosidad.

Así mismo son de interés las demás teorías acerca de la viscosidad, en las cuales se plantea el problema de su medición desde puntos de vista variados como lo es el estudio de la viscosidad como fluido laminar formado por cilindros concéntricos contemplando por lo tanto las fricciones entre las caras de cada cilindro de líquido (Ley de Poiseville), así como el estudio de la viscosidad por medio del flujo de un fluido al rededor de una esfera sólida suspendida en el mismo (Ley de Stokes).

Por otro lado, puede observarse que los métodos, tanto teóricos como prácticos utilizados para la medición de la viscosidad, son sumamente variados, dependiendo cada uno de

ellos del autor o investigador que realizó cada estudio, pues es sabido que cada investigador o por lo menos la mayoría de ellos han inventado ya sea un método teórico o bien un viscosímetro de acuerdo a su gusto, con lo cual nos encontramos con un gran número de viscosímetros, pudiendoseles clasificar según el modelo utilizado para su fabricación.

En cuanto a los aceites, en éste estudio puede apreciarse su cualidad como integrantes del grupo genérico de los lípidos, los cuales, como bien se sabe, son sustancias naturales que forman parte de los tejidos vegetales y animales, siendo los aceites a su vez, lípidos simples formados por ésteres de ácidos grasos y alcoholes, específicamente, ácidos grasos y glicerol, siendo algunas de las propiedades importantes de los aceites su solubilidad en solventes orgánicos y su inmiscibilidad con el agua, propiedad utilizada en la industria farmacéutica y en la de alimentos para la preparación de emulsiones. Puede constatarse a su vez la gran importancia que tienen la viscosidad de los aceites y su tensión superficial en la amplia gama de usos a los que son destinados dentro de la vida moderna, así como los cuidados que hay que tener con ellos tanto en su manejo como en su extracción y purificación a fin de contar con un producto que presente las características que de él se requieren.

Al ser el aceite estudiado en la presente tesis de origen vegetal, se estudió en forma general los pasos que

conforman el proceso de extracción de éstos de su fuente natural, es decir, las semillas oleaginosas.

El estudio de aceites no estaría completo sin ver lo referente a los ácidos grasos, los cuales son los compuestos más importantes de los lípidos, ocupando en el caso de los triacilglicéridos, $3/4$ partes del lípido en cuanto al número de moléculas presentes. A su vez pudo constatarse la división a que son objeto los ácidos grasos en dos grandes grupos dependiendo de si son o no insaturados, es decir, de si presentan o no insaturaciones o dobles ligaduras en su cadena, así como la importancia que presentan las insaturaciones, ya que éstas no solamente dan lugar al isomerismo, sino que a su vez, son una de las principales causas del deterioro o cambios químicos y físicos que sufren los aceites.

Un lugar importante dentro de esta tesis lo ocupa el análisis de aceites, ya que por medio de éste puede evaluarse las características, tanto físicas como químicas del aceite que se está estudiando, presentando éste análisis una gran importancia, ya que no solamente nos indica si un aceite es saturado o insaturado, o bien, el número de insaturaciones de un aceite dado, sino que a su vez es un indicativo de las condiciones generales del aceite y por lo tanto, un gran auxiliar para la determinación, ya sea de la calidad del aceite, así como de su vida útil o sus posibles aplicaciones dentro de las diferentes industrias que les utilizan.

Dentro de los campos de acción que presentan los aceites se encuentra la industria farmacéutica, en la cual los aceites pueden actuar como vehículos, tanto de vitaminas liposolubles, así como de ciertos esteroides. Debido a su propiedad de inmiscibilidad con el agua, se les utiliza con bastante éxito en la preparación de emulsiones, especialmente al aceite de ajonjolí, el cual se obtiene de la planta del mismo nombre, presentando ventajas en su uso dentro de la industria farmacéutica sobre otros aceites como lo son el producir emulsiones menos pegajosas y más estables y durables, así como su baja propensión a la rancidez oxidativa.

El estudio teórico realizado se termina con lo relacionado a las emulsiones, las cuales son como dice una de las muchas definiciones que de ellas han surgido, suspensiones de un líquido en otro con el cual es inmisible.

Uno de los aspectos más importantes que se deben de contemplar en el estudio de las emulsiones es el relacionado con las partes que conforman a las emulsiones, es decir, la fase acuosa y la fase oleosa, así como de la relación que entre ellas se guarde, de lo cual depende que la emulsión que se forme sea hidrooleosa u oleoacuosa.

Una vez definidos los términos que interesan para la correcta interpretación de las emulsiones, se facilita la comprensión de los aspectos importantes que encierra el estudio de las emulsiones como lo es no solamente el tipo de emulsión que se puede formar dependiendo de la relación entre

las fases, sino a su vez, de los efectos que se presentan dentro de la emulsión dependiendo de si la fase en menor proporción aumenta o no.

Otro aspecto importante dentro del estudio de las emulsiones son las propiedades de éstas, ya que dichas propiedades darán la pauta para la preparación de la emulsión, pues dichas propiedades son las que se buscan para un cierto uso de la emulsión. Dentro de las principales propiedades que se buscan en una emulsión son el tipo de emulsión de la que se trata, la viscosidad de la emulsión, la cual depende de la viscosidad de las fases, así como los efectos que se presenten por las cargas eléctricas de las moléculas, con lo cual se da el efecto electroviscoso. No es posible el pasar por alto dentro del estudio de las emulsiones, el efecto que presenta el tamaño de partícula, ya que es éste el que dará las propiedades ópticas de una emulsión, así como el aspecto a la emulsión, teniéndose que a menor tamaño de partícula, la emulsión será o tenderá a ser incolora, mientras que las emulsiones que presentan un tamaño de partícula relativamente grande son de coloración blanca-lechosa. El tamaño de partícula también afecta la estabilidad de la emulsión, pues así como partículas, pequeñas darán emulsiones incoloras, a su vez darán emulsiones más estables, por lo que se puede afirmar que a menor tamaño de partícula, mayor estabilidad de la emulsión y viceversa.

En cuanto al conocimiento completo de las emulsiones, éste no es factible si se elimina del mismo al análisis de

emulsiones, con el cuál, no solamente se conoce la naturaleza física y química de las emulsiones, sino que a su vez es la pauta para la repetibilidad y reproducibilidad de una emulsión dada, por lo que se deberán conocer, la naturaleza de la emulsión, el pH, tipo de emulsivo utilizado, etc.

Así mismo se deberá contemplar a los emulsivos, de tal suerte de poder definir su correcta utilización dependiendo del tipo de emulsión que se busque.

Finalmente es importante la correcta elección de la fase oleosa, la cuál dará a la emulsión (especialmente en el caso de las emulsiones de uso farmacéutico), las cualidades necesarias de la emulsión buscada, debiéndose tener cuidado en la elección del aceite a fin de escoger un aceite que además de no presentar reacciones indeseables, sea lo más estable posible en lo referente a la rancidez oxidativa.

Uno de los aspectos más importantes dentro de la elaboración de la presente tesis, es el modelo matemático que representa al fenómeno del aumento de la viscosidad, modelo que dada la sencillez que presenta, es el más efectivo representante, desde el punto de vista teórico, de dicho fenómeno, así como a su vez, es una manera muy sencilla de explicarlo. Se utilizó para su elaboración la Ley de Newton sobre la viscosidad, por presentar una situación de flujo normal (dentro del análisis de ésta propiedad reológica), es decir, dentro de un régimen laminar de flujo, para lo cual, se mantienen constantes todos los términos de la ecuación de

Newton a excepción de la fuerza utilizada para la medición de la viscosidad.

En cuanto a la fuerza necesaria, para lograr el proceso mecánico que dé el aumento de viscosidad del aceite, se sigue una relación matemática, ya que como puede observarse en la explicación del modelo, ambas fuerzas (la de medición y la que hace posible el proceso mecánico), son totalmente independientes entre sí, pero ambas dependen del aumento de viscosidad.

Los resultados obtenidos por el programa de computadora del modelo matemático, nos muestran claramente que el aumento en la viscosidad de un aceite de uso farmacéutico puede lograrse por medio de un proceso mecánico, por lo menos teóricamente hablando, con lo cual se da fin a la presente tesis, la cual queda a disposición de aquel que quiera continuar el estudio aquí iniciado, logrando en su momento, la correspondiente demostración experimental del modelo propuesto.

BIBLIOGRAFIA

1)- R.B. Bird & W.E. Steward-Fenómenos de Transporte-
Ediciones REPLA S.A.-México-1988.

2)-Corona Cruz Adrian-Viscosidad-Facultad de Ciencias-Tesis-
UNAM-México-1971.

3)-Collado Oliveros Santiago-Diseño de una práctica sobre
viscosidad de líquidos para la Universidad La Salle-Escuela
de Química-Tesis-Universidad La Salle A.C.-México-1990.

4)-McCabe & Smith-Operaciones básicas de Ingeniería Química-
Editorial Reverté S.A.-España-1981.

5)-John H. Perry-Chemical Engineer's Handbook-Mc Graw Hill
Co.-third reimpresion-U.S.A.-1934.

6)-Gilbert W. Castellan-Fisicoquímica-Fondo Educativo
Interamericano-México-1984.

7)-P. Forchheimer-Tratado de Hidráulica-Editorial Labor S.A.-
España-1935.

8)-Gibson-Hydraulics and its application-D. van Nostrand
Company Inc.-Cuarta edición-U.S.A.-1930.

9)-Raymond E. Kirk-Enciclopedia de la Tecnologia Quimica-Tomos X y XVI-Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana-México-1963.

10)-María de Lourdes de la Torre von der Meden- Determinación de antioxidantes en aceites comestibles-Escuela de Química-Tesis-Universidad La Salle A.C.-México-1982.

11)-V.C. Mehlenbacher-Análisis de Aceites y Grasas-Enciclopedia de la Química Industrial.

12)-Salvador Badui Dergel-Química de los Alimentos-Editorial Alhambra Mexicana-México-1981.

13)-N. Potter-La Ciencia de los Alimentos-Edutex S.A.-México-1973.

14)-Remington's Pharmaceutical Sciences-Mack Publishing Co.-Fifteenth Edition-U.S.A.-1975.

15)-Martindale-The Extra Pharmacopeia-The Pharmaceutical Press-Twenty-ninth Edition-United Kingdom-1989.

16)-José Luis Diaz-Indice y Sinonimia de las Plantas Medicinales de México-Editorial Labor de México S.A.-México-1976.

17)-Nueva Farmacopea Mexicana de la Sociedad Farmacéutica Mexicana-Ediciones Botas-Sexta Edición-México-1970.

18)-Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos-Tercera Edición-México-1962.

19)-The United States Pharmacopeia-Mack Printing Company-U.S.A.-1970.

20)-Gilbert S. Banker-Modern Pharmaceutics-Marcel Dekker Inc.-U.S.A.-1979.

21)-Eugene L. Parrot-Pharmaceutical Technology-Burgess Publishing Company-U.S.A.-1971.

22)-Paul Becher-Emulsiones, Teoría y Práctica-Editorial Blume-España-1972.

23)-Lon Lachman-The teory and practice of industrial Pharmacy-Lea & Febiger-Second Edition-U.S.A.-1976.