



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ENCAPSULAMIENTO DE FRAGANCIAS MEDIANTE UN PROCESO  
SEMICONTINUO DE POLIMERIZACIÓN**

*TESIS*

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**BLANCA ARACELI BELLO SALGADO**

**Cd.Mx. 2020**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DR. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUIN**

**VOCAL: DR. ROSAS ABURTO ALBERTO**

**SECRETARIO: DR. LOPEZ CERVANTES JOSE LUIS**

**1er. SUPLENTE: DR. LOPEZ AGUILAR JOSE ESTEBAN**

**2° SUPLENTE: M. EN C. GARCÍA FIGUEROA ARTURO ANTONIO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E,  
LABORATORIO 213, CIUDAD UNIVERSITARIA, COLONIA UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO, DELEGACIÓN COYOACÁN, C.P. 04510**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. ALBERTO ROSAS ABURTO**

**SUSTENTANTE:**

**BLANCA ARACELI BELLO SALGADO**

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Investigación realizada gracias al financiamiento de los siguientes programas y empresas:

- a) Essencefleur de México S.A. de C.V. Tema de proyecto y recursos experimentales.
- b) RHEOMOD DE MEXICO S.A. P.I. DE C.V. Recursos experimentales.
- c) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IG100718.
- d) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818.
- e) Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima PAIP 5000–9078.
- f) Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto PAIP 5000–9167.
- g) UNAM-Programa de vinculación con los egresados de la UNAM. Becas de titulación- Alto Rendimiento 2019-2020

## DEDICATORIAS

Primero que nada, quiero agradecer a Dios por darme la fortaleza y paciencia para poder llegar a la culminación de mi carrera universitaria, a la Universidad Nacional Autónoma de México, que me brindó sus instalaciones para poder desarrollarme intelectualmente a diario, pues cada día en la Facultad de Química, era de nuevas enseñanzas y emociones variadas, los cuales se mantendrán en mi mente durante toda mi vida.

También quiero agradecer a mis padres, ya que formaron parte fundamental en este gran logro, debido a que, con su paciencia y apoyo afectuoso, moral y económico, siempre me alentaron a seguir adelante y me enseñaron a nunca rendirme.

A mis amigas Moni, Soni, Mitzy, Bárbara y demás compañeros de la Facultad de Química con los que compartí alegrías y momentos inolvidables en esta hermosa etapa de mi vida.

A el Dr Alberto Rosas Aburto que me brindo en todo momento el apoyo técnico necesario para la realización de esta tesis.

A todos los miembros del laboratorio 213 Edificio E, que me brindaron su apoyo y amistad, haciendo mi estadía más amena.

## RESÚMEN

El presente trabajo se enfocó en la incorporación del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo-co-acrilamida) o poli(HEMA-co-AM) como matriz polimérica para el encapsulamiento de fragancias (conteniendo más de 50 diferentes compuestos), para su liberación controlada en tiempos prolongados sobre prendas de vestir o telas lavadas. El proceso de encapsulamiento se llevó a cabo en un reactor semicontinuo de polimerización. Se trabajaron dos variantes del sistema semicontinuo: el primer sistema de reacción (SR1) consistió en la dosificación de los monómeros(HEMA,AM), por otra parte el sistema de reacción 2 (SR2) se basó en la dosificación de PAm, finalmente en el SR3 se llevó a cabo una reacción de polimerización en masa cuya finalidad fue obtener un polvo con alta concentración de fragancia para su posterior dispersión, todo esto tomando como referencia el trabajo de tesis titulado "Síntesis y caracterización de polímeros multifuncionales para la liberación controlada de fragancias" (Antonio Hernández, 2016).

La primera variante del proceso semicontinuo de polimerización consistió en la dosificación de una emulsión hecha de tensoactivo, fragancia, monómero y agua, realizándose así las primeras cinco reacciones. Debido a que se presentaba la segregación de las fases se optó por una segunda variante en la dosificación. La segunda variante del proceso consistió en dosificar una emulsión de tensoactivo, fragancia, iniciador y agua. La mayoría de las reacciones realizadas en el presente trabajo fueron llevadas a cabo por esta vía, ya que mediante este proceso se logró la obtención de emulsiones con mayor estabilidad (sin segregación de fases). El tercer proceso consistió en una polimerización en masa para la obtención de un sólido con alta concentración de fragancia para su posterior dispersión en agua. Las emulsiones obtenidas contenían un 20 % peso de fragancia. Los prototipos que mejor desempeño tuvieron alcanzaron un tiempo de anaquel de hasta por 8 meses debido a que a partir del mes 8 ya se observaba una apreciable segregación de fases. Se llevó a cabo la caracterización mediante el análisis de tamaño de partícula, reometría rotacional cono-plato y análisis termogravimétrico (TGA).

Como parte del desarrollo de este trabajo se realizaron cálculos del parámetro de solubilidad mediante la teoría de Hildebrand para cada uno de los principales componentes presentes en la fragancia, esto para establecer la afinidad de los componentes de la fragancia con el monómero y así tener a futuro una forma cuantitativa de como predecir las afinidades de los sistemas encapsulantes con los componentes de las fragancias.

## INTRODUCCIÓN

El micro encapsulamiento es una forma de liberación controlada de compuestos químicos. Consiste en la generación de microcápsulas conteniendo el principio activo, donde las microcápsulas ya sea por el estímulo de un agente externo o por fricción, liberarán su contenido. El proceso de encapsulado de fragancias puede darse mediante diferentes rutas: polimerización por radicales libres (Zhao & al, 2016), polimerización vía mini emulsión (Theisinger & et al, 2009), o por la unión de dos procesos como lo son el proceso de emulsificación y la microfluídica (Lee & et al, 2016) propuesto por sus autores como una ruta para la obtención de capsulas con una mayor retención de fragancia.

Los polímeros son materiales comúnmente empleados en la industria farmacéutica como medio para la liberación de fármacos y fragancias mediante mecanismos de copolimerización cuyo propósito es incrementar o mejorar las propiedades deseadas. El encapsulamiento de fragancias tiene como objetivo alargar la vida de las sustancias fragantes ya que debido a la diversidad de componentes que la constituyen y la alta reactividad que presentan estos son susceptibles de descomponerse o degradarse mediante la acción de la luz, el oxígeno del aire, etc. Debido a lo anterior ha resultado relevante la implementación de diversos mecanismos de polimerización, para la creación de un medio o vehículo que tenga la habilidad de anclaje (sobre el sustrato deseado, ropa, tejidos, etc.) retención y liberación en el tiempo (sin distorsión de la fragancia).

Una forma de encapsular o retener compuestos es mediante el uso de redes poliméricas. Para que un polímero logre una estructura de red útil para la retención de fragancias, es necesario que los monómeros tengan afinidad a la sustancia activa. También se requiere de la adición de un agente entrecruzante, el cual une distintas cadenas de polímeros al tener más de una funcionalidad para polimerizar. Al formarse la red polimérica se forman "cavidades" que permiten el almacenamiento de sustancias activas, como las fragancias, las cuales son liberadas por difusión.

En este trabajo para formar redes poliméricas se han empleado los siguientes monómeros: metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y acrilamida (AM).

Dado el carácter parcialmente hidrofóbico que presenta una mezcla de componentes dentro de una fragancia, es necesario su dispersión mediante algún proceso de emulsificación que aunado a la adición de tensoactivos pueda obtener una emulsión estable para ser polimerizada.

El presente trabajo pretende realizar el micro encapsulamiento de fragancia con alrededor de 20% en masa de fragancia por medio del proceso de polimerización en emulsión en un reactor semicontinuo. El propósito de éste es para aplicaciones futuras que permitan la liberación controlada de fragancias y el establecimiento de condiciones propicias que permitan su escalamiento a nivel industrial en aplicaciones como suavizantes de ropa o detergentes líquidos.

# CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES</b> .....	<b>3</b>
<b>DEDICATORIAS</b> .....	<b>4</b>
<b>RESÚMEN</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
<b>CONTENIDO</b> .....	<b>9</b>
<b>OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	<b>13</b>
OBJETIVO:.....	13
HIPÓTESIS:.....	13
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
QUÍMICA DE LAS FRAGANCIAS EN EMULSIÓN Y ENCAPSULADOS .....	14
ESTRUCTURA Y COMPONENTES DE UN PERFUME.....	15
GRUPOS FUNCIONALES Y ESTABILIDAD.....	17
REACCIONES QUÍMICAS EN PERFUMERIA .....	19
MÉTODOS DE LIBERACIÓN CONTROLADA.....	21
SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS ORGANICOS.....	26
MÉTODO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.....	30
POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....	36
OPERACIÓN DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN .....	41
LA VISCOSIDAD EN EMULSIONES.....	44
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>53</b>
DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y EQUIPOS DE SÍNTESIS.....	53
PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE TENSOACTIVOS.....	57
EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN. ....	60
FORMULACIONES Y CONDICIONES DE REACCIÓN .....	65
COPOLIMERIZACION EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE MONÓMEROS. ....	72
COPOLIMERIZACION EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE INICIADOR . ....	84
SR3 COPOLIMERIZACIÓN EN MASA .....	92
CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA .....	92
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	108
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>112</b>
<b>RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO</b> .....	<b>113</b>
<b>APÉNDICE 1</b> .....	<b>114</b>
<b>APÉNDICE 2</b> .....	<b>116</b>
<b>APÉNDICE 3</b> .....	<b>117</b>
<b>APÉNDICE 4</b> .....	<b>118</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>121</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE OLORES QUE EL SER HUMANO PUEDE DISTINGUIR (SANTOS, ABURTO, & S HODGSON STEPHEN, 2012). .....	16
FIGURA 2. FAMILIAS DE COMPUESTOS TERPÉNICOS RELEVANTES EN PERFUMERÍA (ANTONIO HERNÁNDEZ, 2016). .....	18
FIGURA 3. CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS DE LIBERACIÓN CONTROLADA (SANTOS, ABURTO, & S HODGSON STEPHEN, 2012). .....	22
FIGURA 4:ESTADORES DE DESCARGA RADIAL PARA EQUIPO SILVERSON (TADROS T.F, 2010) .....	43
FIGURA 5: FOTOGRAFÍA DEL SISTEMA DE REACCIÓN EMPLEADO. ....	53
FIGURA 6: MODELO 3D DEL ESTATOR PRESENTADO EN EL SOFTWARE DE IMPRESIÓN 3D Y FOTOGRAFÍA DEL ESTATOR IMPRESO EN POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA) QUE SE ACOPLÓ AL MOTOVARIADOR IKA RW20. ....	54
FIGURA 7:PRUEBAS CON TENSOACTIVO ALPHA STEP MC 48 ® .....	58
FIGURA 8:PRUEBAS CON TENSOACTIVO NINOL 40 CO ® .....	59
FIGURA 9 EQUIPO DE MEDICIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA MALVERN MASTERSIZER 2000 .....	60
FIGURA 10:REÓMETRO MARCA TA INSTRUMENTS MODELO DHR3.....	61
FIGURA 11:EQUIPO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO MARCA TA INSTRUMENTS MODELO TGA550. ....	63
FIGURA 12:EMULSIÓN ABSSB004 Y ABSSB005. ....	80
FIGURA 13:EMULSIÓN ANTES DE REACCIÓN.....	84
FIGURA 14:EMULSIÓN DESPUÉS DE REACCIÓN. ....	85
FIGURA 15:EMULSIONES ABSSB007 Y ABSSB006 .....	85
FIGURA 16:PRODUCTOS DE REACCIÓN DE IZQUIERDA A DERECHA ABSSB012, ABSSB0013 Y ABSSB014.....	91
FIGURA 17: PRODUCTO DE REACCIÓN DE IZQUIERDA A DERECHA ABSSB015 Y ABSSB01 .....	91
FIGURA 18:POLÍMERO ABSSB017 .....	92
FIGURA 19:IMPRESIÓN DE PANTALLA DEL SOFTWARE TRIOS® DONDE SE OBSERVA LA PESTAÑA DE ANÁLISIS CON LA OPCIÓN DE BUSCAR EL MODELO QUE MEJOR AJUSTE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD VS RAPIDEZ DE CORTE. ....	97

# ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 PERFIL DE TEMPERATURA A LO LARGO DE LAS REACCIONES EFECTUADAS CON SR1.....	74
GRÁFICO 2:PERFIL DE TEMPERATURA A LO LARGO DE REACCIÓN EN SISTEMA SR2 .....	74
GRÁFICO 3: TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y SU ABUNDANCIA PARA: A) ABSSB004 A PH = 3; B) ABSSB004 A PH = .....	75
GRÁFICO 4:HISTOGRAMAS DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y SU ABUNDANCIA PARA: A) ABSSB004 A PH = 3; B) ABSSB004 A PH = 6. ....	79
GRÁFICO 5: ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LA MUESTRA ABSSB005: A) GRÁFICO EXPERIMENTAL DE DISTRIBUCIÓN; B) HISTOGRAMA GENERADO. ....	81
GRÁFICO 6: TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ABSSB006 .....	87
GRÁFICO 7:TAMAÑO DE PARTÍCULA ABSSB007 .....	87
GRÁFICO 8:TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ABSSB008.....	88
GRÁFICO 9: PERFIL DE TEMPERATURA A LO LARGO DE LA REACCIÓN ABSSB008 .....	88
GRÁFICO 10:COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA FRAGANCIA COMERCIAL .....	94
GRÁFICO 11 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO LOG ( $\eta$ ) VS LOG ( $\gamma$ ) DE LA FRAGANCIA Y DE LA EMULSIÓN ABSSB006 EMPLEADA. ....	95
GRÁFICO 12: VISCOSIDAD VS INVERSO DE LA TEMPERATURA (MODELO DE ARRHENIUS) PARA LA FRAGANCIA EMPLEADA EN LAS EMULSIONES ABSSB006 A 008.....	97

GRÁFICO 13: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO LOG ( $\eta$ ) VS LOG ( $\gamma$ ) DE LA EMULSIÓN ABSSB006 A DIFERENTES TEMPERATURAS Y EL RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL MODELO DE CARREAU-YASUDA OBTENIDOS DEL SOFTWARE TA INSTRUMENTS TRIOS® v4.1.1.33073. ....	99
GRÁFICO 14: GRÁFICAS EXPERIMENTALES DE CORRELACIÓN DE LOS DISTINTOS PARÁMETROS DEL MODELO PROPUESTO DE CARREAU-YASUDA-PAL-RHODES (CYPR MODIFICADO) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	103
GRÁFICO 15: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA EMULSIÓN ABSSB006 A DIFERENTES TEMPERATURAS. COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y EL MODELO PROPUESTO DE CARREAU-YASUDA-PAL-RHODES (CYPR MODIFICADO) EN FUNCIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORTE. ....	104
GRÁFICO 16: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA EMULSIÓN ABSSB007 A DIFERENTES TEMPERATURAS. COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y EL MODELO PROPUESTO DE CARREAU-YASUDA-PAL-RHODES (CYPR MODIFICADO) EN FUNCIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORTE. ....	105
GRÁFICO 17: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA EMULSIÓN ABSSB008 A DIFERENTES TEMPERATURAS. COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y EL MODELO PROPUESTO DE CARREAU-YASUDA-PAL-RHODES (CYPR MODIFICADO) EN FUNCIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORTE. ....	106
GRÁFICO 18: COMPARACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LAS EMULSIONES ABSSB006, 007 Y 008. .	107
GRÁFICO 19: PÉRDIDA EN PESO FRAGANCIA CON Y SIN POLÍMERO. ....	108
GRÁFICO 20: RAPIDEZ DE PERDIDA EN MASA DE ABSSB06. ....	109
GRÁFICO 21: RAPIDEZ DE PÉRDIDA DE MASA ABSSB007. ....	110
GRÁFICO 22: PERDIDA EN PESO DE CAPSULA DE SUAVIZANTE. ....	110

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS PARA EL CÁLCULO DE ENTALPÍAS DE VAPORIZACIÓN. (POLING, PRAUSNITZ, & O'CONNELL, 2001).....	32
TABLA 2: TENSOACTIVOS EMPLEADOS. ....	57
TABLA 3: CONDICIONES DE REACCIÓN DE ABSSB001 A ABSSB003. ....	65
TABLA 4: CONDICIONES DE REACCIÓN ABSSB004 Y ABSSB005. ....	66
TABLA 5: CONDICIONES DE REACCIÓN ABSSB006 A ABSSB008. ....	67
TABLA 6: CONDICIONES DE REACCIÓN ABSSB009 A ABSSB011. ....	68
TABLA 7: CONDICIONES DE REACCIÓN ABSSB012 A ABSSB014. ....	69
TABLA 8: CONDICIONES DE REACCIÓN ABSSB015 Y ABSSB016. ....	70
TABLA 9: CONDICIONES DE REACCIÓN DE ABSSB017. ....	71
TABLA 10: ABUNDANCIA POR TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA ABSSB004 A PH 3. ....	77
TABLA 11: ABUNDANCIA POR TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA ABSSB004 A PH 6. ....	78
TABLA 12: ABUNDANCIA POR TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA ABSSB005. ....	83
TABLA 13: VISCOSIDADES DEL AGUA Y DE LA FRAGANCIA A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	93
TABLA 14: VALORES DE LAS CONSTANTES DEL MODELO CARREAU-YASUDA-PAL-RHODES MODIFICADO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y DE LA FRACCIÓN VOLUMEN DE FASE DISPERSA EN LA EMULSIÓN. ....	102
TABLA 15: TIEMPOS DE SEDIMENTACIÓN TOTAL ( $T_s$ ) Y DE SEDIMENTACIÓN DEL 10 % DE LA EMULSIÓN ( $T_{s/10\% PP}$ ) ESTIMADOS PARA LAS EMULSIONES ABSSB006, 007 Y 008 BASADOS EN EL MODELO DE VELOCIDAD DE CREMADO DE UNA EMULSIÓN PARA EVALUAR SU ESTABILIDAD. ....	108

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>Acrónimo</b>	<b>Definición</b>
<b>HEMA</b>	Metacrilato de 2-hidroxietilo
<b>PHEMA</b>	Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)
<b>AM</b>	Acrilamida
<b>Poli(HEMA-co-AM)</b>	Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo-co-acrilamida)
<b>PLA</b>	Poli(ácido láctico)
<b>PSSNa</b>	p-Estiren sulfonato de sodio
<b>PG</b>	Propilenglicol
<b>PAm</b>	Persulfato de amonio
<b>CYPR modificado</b>	Método Carreau-Yasuda-Pal-Rodhes modificado
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>SR1</b>	Sistema de reacción 1: Copolimerización en semibatch con dosificación de monómeros
<b>SR2</b>	Sistema de reacción 2: Copolimerización en semibatch con dosificación de iniciador
<b>SR3</b>	Sistema de reacción 3: Copolimerización en masa

## **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

### **OBJETIVO:**

Lograr el encapsulamiento de fragancias formuladas comercialmente, vía polimerización en emulsión en un proceso semicontinuo, así como la caracterización de la estabilidad y la capacidad de retención de la fragancia.

### **HIPÓTESIS:**

Es posible la realización del encapsulamiento de fragancias mediante la adecuación a un proceso semicontinuo de polimerización modificando diversas variables como: velocidad de agitación, cantidad y tipo de tensoactivo, política de adición de monómeros, cambio de monómeros, relación monómeros/fragancia, cambio en los sistemas de reacción, obteniendo así una emulsión estable por al menos dos meses.

# MARCO TEÓRICO

## QUÍMICA DE LAS FRAGANCIAS EN EMULSIÓN Y ENCAPSULADOS

La definición de un perfume esta generalmente asociada a una mezcla compleja de compuestos fragantes mayormente volátiles que se encuentran dispersos por agentes fijadores como alcoholes o glicoles con el objetivo de generar experiencias sensoriales y estimulantes para el olfato humano. Si bien éstos compuestos fragantes pueden ser obtenidos de forma sintética (derivados del petróleo), es generalmente, a partir de extractos naturales como se obtienen. Esto se logra, mediante procesos que involucran la separación de sus aceites esenciales como lo son: la destilación por arrastre de vapor, la extracción por solventes o la síntesis a partir de procesos enzimáticos. Los compuestos naturales son de origen tanto vegetal como animal incluyendo: flores, frutas, semillas, raíces y de glándulas de animales que secretan feromonas como en el caso del gato siberiano y del ciervo almizclero. Por su parte, las fragancias sintetizadas buscan reproducir los componentes o mezclas existentes en la naturaleza. Esto se logra mediante el estudio de nuevas rutas de síntesis orgánica. Un ejemplo de ello es el geraniol, este alcohol monoterpenoide se encuentra presente en aceite de la palmarosa, pero también puede ser sintetizado a partir de diferentes procesos.

Es importante mencionar que a pesar de que ya han transcurrido poco más de 180 años desde que se logró aislar el primer compuesto fragante, aldehído cinámico y pese al notable estudio que se le ha dado al entendimiento de la química de las fragancias por parte de químicos y perfumistas durante el siglo XX aún se siguen empleando compuestos naturales en la elaboración de perfumes, debido a la dificultad que implica la síntesis de compuestos fragantes. Pero la razón principal de porque se siguen extrayendo aceites esenciales de origen natural, es porque no se aprecia de igual forma para el olfato humano una mezcla proveniente de estas fuentes, respecto de las mezclas hechas artificialmente (Calkin & Jellineck, 1994). Esto se debe a que en la naturaleza existen “notas” o aromas sutiles que comprenden sustancias fragantes que en la formulación natural se encuentran

hasta partes por millón, por lo que escapan a nuestra capacidad de análisis o a nuestro entendimiento de la estructura de la molécula de la cual se trata.

### ESTRUCTURA Y COMPONENTES DE UN PERFUME

Existen ciertas características con las que un perfume que se considere bueno debe cumplir: identidad, ser difusivo, persistente a la evaporación y químicamente estable. El olor, volatilidad, fuerza y estabilidad de un perfume están fuertemente relacionados a la estructura química y la proporción de los componentes que lo integran (Calkin & Jellineck, 1994).

En perfumería es común clasificar a los materiales de acuerdo con el grado de volatilidad que presentan. Las notas base son aquellas que son poco volátiles y constituyen entre el 45 y 55 % en peso de la fragancia, como ejemplo tenemos fragancias derivadas de maderables. Las notas medias o modificadores presentan una volatilidad media y constituyen entre el 30 % y 40 % en peso de la fragancia, en este caso tenemos algunos derivados bencílicos. Finalmente, las notas altas presentan una volatilidad alta, son aromas notorios y llamativos, constituyen entre el 10 y el 15 % en peso de la fragancia, y como ejemplo tenemos a los aromas cítricos, florales y mentolados. Lograr un equilibrio entre estas tres categorías no solo es importante en términos de la estética del producto sino también tiene influencia en la persistencia a la evaporación, de tal manera que se ha establecido la relación en que se debe de distribuir cada tipo de “nota” para mantener la estética en un perfume.

Si bien existen una infinidad de compuestos químicos fragantes y olorosos, es posible clasificarlos por su percepción, en una serie de olores que el ser humano es capaz de distinguir en ocho grupos principales, Figura 1:

- Almizcle (Musk): Este olor es fuerte, perseverante y repugnante, este tipo de aromas tiene una gran capacidad como fijador. Ejemplo: el orín de la mofeta y otros mamíferos.
- Ámbar-amberino: Es un olor amargo y fuerte. Ejemplo: el café.

- Madera: Es un aroma asociado con madera recién cortada. Ejemplo: cedro, pino, sándalo.
- Floral: Es el aroma más fácil de identificar, es asociado con plantas. Ejemplo: rosa, jazmín, etc.
- Frutal: Es un aroma asociado con los sabores de las frutas. Ejemplo: cítricos, frutas tropicales.
- Herbal: Es un aroma asociado con césped recién cortado y otras plantas fragantes. Ejemplo: hierbabuena, ruda, tomillo, pasto.
- Marino: Es un aroma asociado con el agua, da la sensación de frescura. Ejemplo: desodorantes.
- Especias: Es un olor asociado a cierto tipo de plantas que contienen capsaicina o que se usan como especias. Ejemplo: chile, pimienta, canela.



Figura 1: Representación y clasificación de los tipos de olores que el ser humano puede distinguir (Santos, Aburto, & S Hodgson Stephen, 2012).

Para conocer sobre el tipo de compuestos presentes en una fragancia es común clasificarlos de acuerdo con los grupos funcionales que los constituyen, puesto que esta organización proporciona información de la reactividad, volatilidad y características odoríferas de cada material.

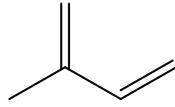
Dada la naturaleza orgánica que presentan muchos de los compuestos de un perfume, presentan en su estructura átomos de C,H,N,O así como anillos bencílicos y heterocíclicos. Entre estos compuestos se encuentran terpenos como: pineno o limoneno. Por otra parte, los compuestos unidos a oxígeno incluyen: alcoholes, aldehídos, cetonas, lactonas, ácidos y ésteres. En cambio, nitrilos, índoles, antranilatos y nitro almizcles poseen grupos nitrogenados en su estructura.

Los terpenos representan uno de los grupos de mayor importancia en perfumería, debido a que se encuentran unidos por “unidades isoprénicas” las cuales poseen 5 átomos de carbono, de tal forma que aquellos que contienen 2 unidades isoprénicas son monoterpenos y los sesquiterpenos son compuestos unidos por 3 unidades isoprénicas. Entre los terpenos de mayor importancia destacan: geraniol, linalool, terpineol, cedreno, entre otros. Más allá de 4 moléculas derivadas del isopreno forman otra serie de compuestos. Por ejemplo 4 moléculas (diterpenos) se constituyen en pigmentos y vitaminas como el tocoferol, 6 moléculas (triterpenos) forman precursores del colesterol como el escualeno, 8 moléculas (tetraterpenos) pigmentos naturales como la xantofila y el caroteno (Calkin & Jellineck, 1994), Figura 2.

#### GRUPOS FUNCIONALES Y ESTABILIDAD

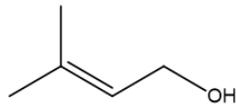
De forma general los aldehídos presentan un olor más acentuado que el de sus correspondientes alcoholes, a medida que la molécula incrementa de tamaño el olor se va acentuando, pero el olor característico de aldehído disminuye. Lo anterior se ejemplifica de la siguiente manera: En el par alcohol feniletílico- fenilacetaldehído, el aldehído, si bien tiene cierto “olor alcohólico”, el olor se manifiesta con mayor fortaleza. El olor característico de un alcohol es de un suave aroma floral (Calkin & Jellineck, 1994).

**ISOPRENO**



**HEMITERPENOS**

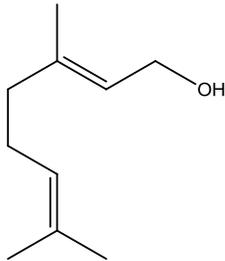
**(PRENOL)**



**MONOTERPENOS**

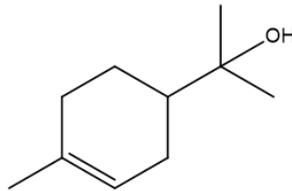
**ACÍCLICOS**

**(GERANIOL)**



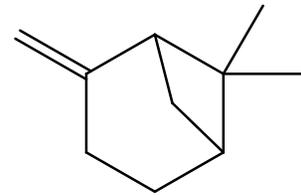
**MONOCÍCLICOS**

**(TERPINEOL)**



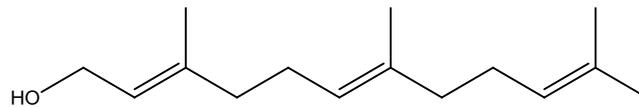
**BICÍCLICOS**

**(PINENOS)**



**SESQUITERPENOS**

**(FARNESOL)**



**Figura 2. Familias de compuestos terpénicos relevantes en perfumería (Antonio Hernández, 2016).**

Los ésteres, derivados de ácidos orgánicos son productos de la reacción entre un ácido y un alcohol. El olor típico de un éster está asociado no solo al característico aroma frutal, sino también al de su correspondiente alcohol y ácido.

Así como sucede con los aldehídos y alcoholes, los esterres disminuyen su nota de acuerdo al tamaño de la molécula: El éster más pequeño: acetato de etilo presenta un característico olor frutal de igual forma que el metilbutirato y 3-metilbutilacetato responsables del característico olor a manzana y plátano, mientras que los ésteres con una estructura más compleja como: acetato de linalilo y de geranilo ya no presentan un carácter frutal sino más bien el de sus correspondientes alcoholes (nota floral), linalool y geraniol (Calkin & Jellineck, 1994).

Los enlaces dobles también tienen influencia en la fortaleza de la fragancia, se ha comprobado que el hecho de tener un enlace doble lejos del grupo funcional principal aumenta la fuerza de la fragancia. Por otra parte, los aldehídos conjugados tienden a ser más dulces y profundos que los saturados (Calkin & Jellineck, 1994).

## REACCIONES QUÍMICAS EN PERFUMERIA

En perfumería se llevan a cabo algunas reacciones que resultan favorables para el desarrollo de la fragancia, tal es el caso de las bases de Schiff y la formación de hemiacetales, los cuales resultan relevantes en el proceso de maduración.

Las bases de Schiff son producto de la reacción entre un aldehído y una amina, estos productos se caracterizan por presentar una coloración amarilla intensa. El Meaverte es una base de Schiff producida a partir de triplal y antranilato de metilo. De igual forma, los perfumes de nardo son una mezcla compleja obtenida a partir de bases de Schiff, antranilato de metilo y algunos aldehídos como helional e hidroxicitronelal.

Un hemiacetal surge por reacción entre un alcohol y un aldehído, el proceso de maduración inicial en la formación de un perfume depende de la formación de hemiacetales, los cuales son cruciales para obtener la calidad y persistencia requerida (Calkin & Jellineck, 1994).

Al ser los perfumes, una mezcla compleja de compuestos reactivos, son susceptibles a la generación de reacciones no deseadas que comprometan su estabilidad. Asimismo, los agentes externos como: aire, luz, calor repercuten considerablemente en su tiempo de vida. Por ejemplo, los aldehídos son compuestos muy reactivos, que son proclives a reacciones que modifiquen las características de la fragancia como lo es la formación de acetales y reacciones aldólicas. La formación de acetales es una etapa avanzada de la formación de hemiacetales que se efectúa en medio ácido. El medio ácido se puede llevar a cabo debido a la descomposición de algún éster en medio acuoso, de tal forma que el alcohol resultante reacciona con algún aldehído presente propiciando la formación de acetales. Por su parte la reacción aldol ocurre entre aldehídos que en medio alcalino tienden a solidificarse. De entre los aldehídos mono, di y trisustituidos, los monosustituidos como el fenilacetadehido tienen mayor tendencia a formar aldoles, en cambio los trisustituidos como el aldehído hexil cinámico presentan mayor estabilidad, el Triplal y el anisaledehido también son poco propensos a la generación de aldoles. Gran parte de los terpenos insaturados presentes en aceites esenciales, son proclives a la oxidación, que en presencia de oxígeno forman peróxidos, destruyendo su estructura. En contraparte los antioxidantes como el BHT (butilhidroxitoluol) protegen el compuesto de la oxidación, ayudando con esto a un incremento de la vida de anaquel y en la estabilidad. Otra forma de evitar la oxidación es limitar la cantidad de oxígeno presente, con la inserción de un gas inerte como el nitrógeno. Las reacciones fotoquímicas pueden ser empleadas para la formación de nuevos compuestos como es el caso del óxido de rosa, sin embargo, en muchas ocasiones éstas son más perjudiciales que beneficiosas debido a que alteran el color de los componentes. Los nitro-almizcles son especialmente proclives a este tipo de reacciones, incluso en algunos casos estas reacciones provocan irritación o sensibilidad en la piel, como es el caso de los aceites de comino y bergamota. Una solución a este tipo de problemas es el uso de absorbentes de luz ultravioleta. Los absorbentes de UV se emplean para eliminar la decoloración, pero, nunca deben ser añadidos directamente al compuesto sino ser incorporados a la fragancia en forma de solución alcohólica (Calkin & Jellineck, 1994).

## MÉTODOS DE LIBERACIÓN CONTROLADA

Debido a la naturaleza volátil y reactiva que contienen las sustancias fragantes, es necesario buscar formas de alargar la vida de anaquel, manteniéndolas estables y sin efectos de degradación u oxidación. Esto se logra mediante sistemas de liberación controlada, los cuales actúan bajo estímulos externos como cambios en el pH o temperatura.

Los sistemas de liberación controlada de fragancias, aunque diversos pueden ser clasificados en dos grandes grupos que a su vez tienen distintas soluciones, ver Figura 3:

- a) **Sistemas Macroscópicos:** Soluciones en donde el perfume es impregnado o empapado en un material poroso, o se utiliza directamente desde un depósito. Dispensadores, dispositivos, perfumes en medios porosos y algunas cuentas de gel son ejemplos de este tipo de tecnologías.
- b) **Sistemas Micro y Nanométricos:** Soluciones basadas en interacciones fisicoquímicas ya sea entre la fragancia y otra sustancia o con un contenedor de tamaño micro o nanométrico. Ciclodextrinas, nanopartículas, microcápsulas son ejemplos de contenedores químicos muy pequeños. Las emulsiones y las profragancias son ejemplos de interacciones fisicoquímicas para liberar perfumes.

El sistema de microcápsulas, también conocido como sistema tipo reservorio, consiste en partículas en las que se encuentra el material activo cubierto por una película inerte con la sustancia activa. También puede emplear una matriz reticulada de polímero, donde la sustancia activa es dispersada. El sistema es homogéneo si la sustancia esta dispersa en la red polimérica, en cambio el carácter heterogéneo se da cuando el activo se encuentra suspendido. (Texeira & et al, 2014)

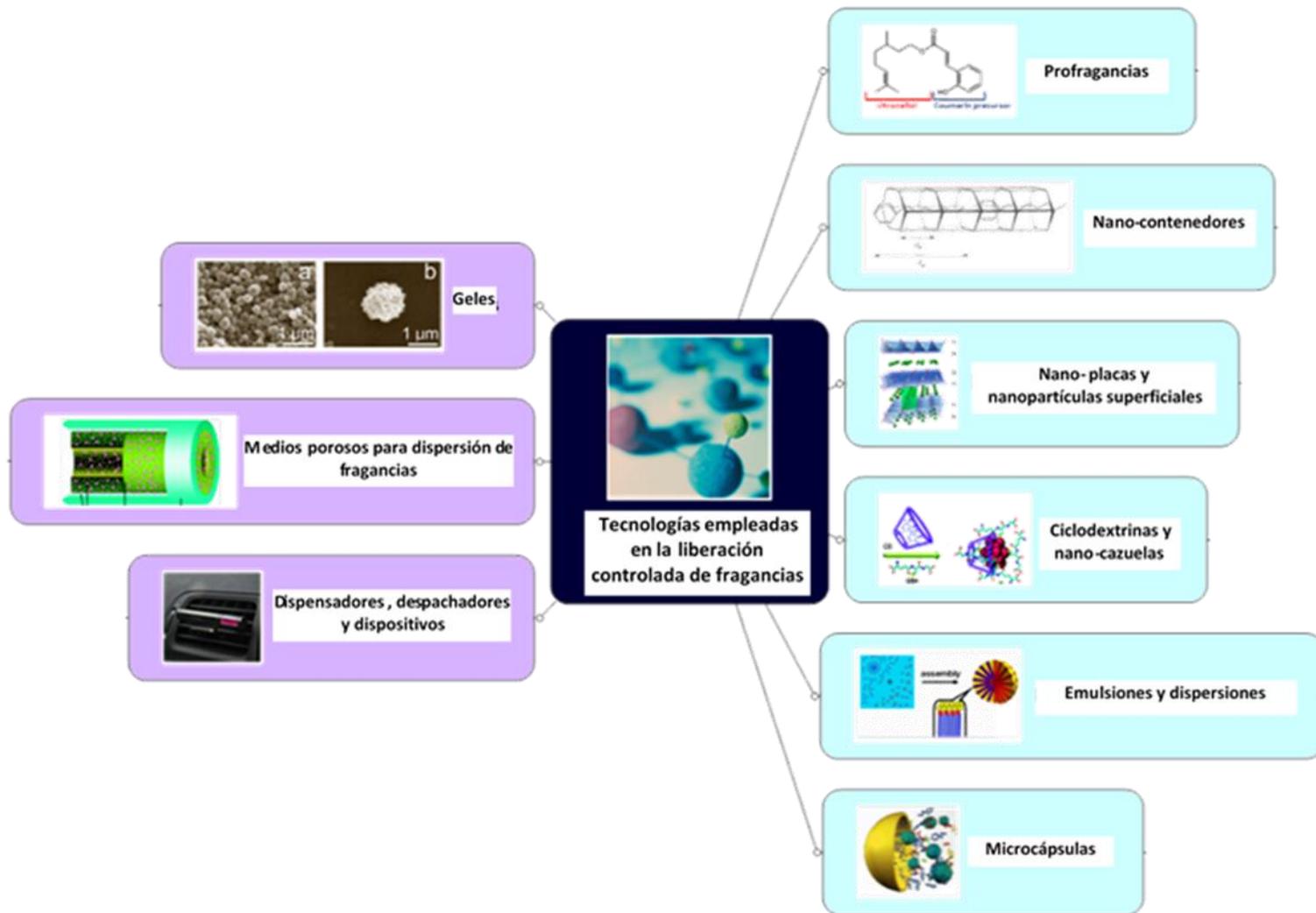


Figura 3. Clasificación de los sistemas de liberación controlada (Santos, Aburto, & S Hodgson Stephen, 2012).

El encapsulamiento es una técnica en la que un material o mezcla de materiales, son cubiertos dentro de otro material, con el objetivo de atrapar olores o dispersar sus componentes de forma gradual. Es ampliamente empleada en la industria farmacéutica y alimenticia. El material cubierto es conocido como “material activo”, y el material cubriente es el “agente encapsulante” (Lakkis, 2007).

Las técnicas de encapsulamiento son variadas y su uso depende del material activo a encapsular y de las condiciones de liberación (Donbrow, 2000) (Theisinger & et al, 2009). Estas incluyen procesos como:

- 1) Secado por aspersión.
- 2) Enfriado por aspersión.
- 3) Coacervación.
- 4) Recubrimiento de lecho fluidizado.
- 5) Extrusión.
- 6) Complejación.
- 7) Emulsificación.
- 8) Formación de hidrogeles.
- 9) Entre otros.

Algunos factores que afectan la liberación controlada de fragancias empleando microcápsulas son (Texeira & et al, 2014):

- Interacciones del activo con el encapsulante.
- Volatilidad de la fragancia (núcleo).
- Relación núcleo/polímero.
- Tamaño de partícula.
- Viscosidad (o módulo) del encapsulante.
- Si el encapsulante cambia con estímulos externos.

## PROCESOS PARA LA FORMACIÓN DE MICROCÁPSULAS

Existen distintas soluciones para la formación de microcápsulas y su uso para la liberación controlada de compuestos en general y fragancias en lo particular.

Por ejemplo, el encapsulado por extrusión consiste en la alimentación de polímero donde con ayuda del cilindro del extrusor y calor en seco se logra llevar a polímero hasta una fase amorfa, posteriormente el principio activo es agregado en un barril enfriado para evitar que sus componentes de menor punto de ebullición se desprendan. La mezcla resultante sale del extrusor en forma de cuerda la cual al entrar en contacto con aire seco se enfría formando un sólido vítreo, para posteriormente poder ser molido. Este proceso funciona como un sistema de reservorio donde el principio activo es contenido en un material vítreo, denso e impermeable. Las partículas generadas poseen la desventaja de que al presentar aglutinación entre ellas ocasionan que los activos estén expuestos a la superficie, derivando en oxidación de la sustancia activa (Theisinger & et al, 2009).

El fenómeno de coacervación, forma microcápsulas mediante la formación de una delgada capa del polímero que recubre el núcleo, esto se logra por la alteración de propiedades fisicoquímicas como temperatura o fuerza iónica. Cuando hablamos de coacervación simple el polímero se endurece por la acción de electrolitos que forman 2 fases: una líquida y sólidos aceitosos (donde el activo es recubierto). En la coacervación compleja se emplean 2 o más macromoléculas de cargas opuestas las cuales forman complejos polielectrolitos. Esta técnica presenta como ventajas: bajo costo, no requiere de disolventes orgánicos ni temperaturas altas, pero presenta limitaciones debido a que solo funciona bajo ciertas condiciones de pH o fuerza iónica.

Para encapsular vía secado por aspersión, se requiere primero emulsificar el principio activo en el agente encapsulante, en perfumería esto es de gran importancia puesto que, al presentar una mezcla de diferentes compuestos, la polaridad y el carácter hidrofóbico-hidrofílico dificultan la afinidad entre uno y otro disolvente. El proceso consiste en atomizar una emulsión con tamaño de partícula de 1 a 10 micrómetros, posteriormente se pulveriza en una cámara de secado con

aire caliente circulante, al evaporarse el agua por medio del aire caliente se da lugar al proceso de encapsulado donde el material activo queda insertado en los huecos de las membranas porosas (Lakkis, 2007). Algunas ventajas de este tipo de encapsulamiento son la eficiencia y disponibilidad de equipo, así como los bajos costos de almacenamiento y producción, bajo la desventaja de que el tamaño de partícula no presenta uniformidad. Esta tecnología ha sido ampliamente aplicada en la industria alimenticia para encapsular sabores y grasas e incluso en la industria farmacéutica con materiales termosensibles como microorganismos o aceites esenciales. Factores que intervienen en la calidad del producto final son aquellos relacionados con la emulsión (contenido de sólidos, tamaño de partícula, viscosidad) y con el proceso como flujo y temperatura.

El enfriado por aspersión, consiste en el mismo proceso que secado con aspersión, con la única variante de que la inserción de aire frío solidifica la partícula. Es considerada una tecnología muy barata, dadas las bajas temperaturas que requiere y su capacidad de escalamiento. Sin embargo, posee la desventaja de que tiene una baja capacidad de encapsulamiento, aunada a la posible expulsión del núcleo durante su almacenamiento (Lakkis, 2007).

Liofilización es otra técnica de encapsulamiento ampliamente usada en la industria alimenticia. Consiste en la deshidratación de un material congelado mediante sublimación al vacío, formando un material poroso debido al transporte de vapor de agua, este método ha sido empleado en encapsulamiento de esencias y aromas, pero su alto costo y tiempo de procesado dificultan su escalamiento a nivel industrial (Lakkis, 2007).

El fenómeno de adsorción puede emplearse para encapsular aromas y sabores volátiles, debido a su capacidad de reducir la presión de vapor de equilibrio, ocurre cuando el encapsulado es adsorbido en un tamiz molecular (sílice, carbón activado, zeolita). Se ha probado que, al sumergir gotas de sacarosa o lactosa en nitrógeno líquido, seguido de liofilización, éstas, tienen capacidad de adsorber aromas (Lakkis, 2007).

La implementación de hidrogeles emplea la ventaja que poseen algunos materiales poliméricos de absorber grandes cantidades de fluidos principalmente, incluso en cantidades que van varias veces la de su propio peso. Para su formación se requiere principalmente de monómeros, agentes entrecruzantes y un medio de dispersión. La liberación controlada en estos materiales se da mediante estímulos externos, que modifican los cambios de fase del gel. Esto se logra gracias a efectos difusionales afectados por la temperatura del medio. A medida que esta temperatura se eleva, el hidrogel comienza un proceso de difusión acelerado donde literalmente se deshidrata, derivando en la liberación del activo (Lakkis, 2007).

El encapsulamiento vía emulsificación o formación de micelas se emplea cuando las sustancias activas presentan un alto grado de hidrofobicidad, consiste en atrapar el activo hidrofóbico en una cubierta hidrofílica, generando así una partícula soluble en agua. Primero se dispersa el activo en algún disolvente orgánico, el cual también contiene el encapsulante, posteriormente se emulsifica en agua o aceite mediante el empleo de algún agente estabilizante, en el periodo de agitación el solvente orgánico es eliminado por evaporación dado su bajo punto de ebullición, logrando así favorecer la formación de partículas poliméricas dentro de las que está contenido el encapsulado. Esta técnica ha sido empleada en vitaminas, minerales y microorganismos (Texeira & et al, 2014).

#### SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS ORGANICOS

Como puede observarse para el encapsulamiento de fragancias un aspecto importante es la relación que guardan el medio para encapsular y la fragancia a ser contenida. Pero el medio para encapsular durante este proceso puede irse transformando, por ejemplo, al polimerizar monómeros para formar geles o microcápsulas. Es por ello que es necesario evaluar la solubilidad (afinidad) de los compuestos empleados entre sí, esto para poder determinar la composición más adecuada del medio encapsulante respecto del medio o fragancia a ser encapsulada.

Hildebrand en 1916 propuso que la solubilidad de diversos disolventes orgánicos está determinada por la presión interna de los mismos (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009). Posteriormente, en 1949 Hildebrand presentó por primera vez el término parámetro de solubilidad,  $\delta$  (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009). Para el caso de compuestos orgánicos sencillos que presentan vaporización antes de degradarse, es posible estimar el parámetro de solubilidad de Hildebrand a partir de las entalpías de vaporización del compuesto deseado. Pero esto no es posible de estimar en medios sólidos como los polímeros.

Por su parte, en 1931 Scatchard presentó por primera vez el término densidad de energía cohesiva refiriéndose a ella como la relación presión interna por unidad de volumen (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009).

$$\rho_{\text{energía cohesiva}} = \frac{\text{energía cohesiva}}{\text{volumen}} \quad \left[ \frac{J}{\text{cm}^3} \right], [MPa]$$

Posteriormente otros investigadores pudieron correlacionar el parámetro de solubilidad de Hildebrand, en este caso para un polímero con el concepto de energía cohesiva de Scatchard. Así el parámetro de solubilidad de Hildebrand para polímeros es definido como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva en estado amorfo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea.

$$\delta = \left( \frac{\text{energía cohesiva}}{\text{volumen}} \right)^{1/2} \quad \text{con unidades de } [J/\text{cm}^3]^2 \text{ o } [MPa]^{1/2}$$

Se ha observado que polímeros cristalinos son poco solubles y llegan a solubilizarse a temperaturas por debajo de su punto de fusión. Un aspecto adicional que considerar es que, la solubilidad de un polímero se ve disminuida cuando el peso molecular promedio del polímero se incrementa.

La energía cohesiva se considera como el incremento de la energía interna por unidad de mol, despreciando el efecto de las interacciones moleculares. Como se mencionó previamente en líquidos de bajo peso molecular se considera dependiente de la entalpía de evaporación:

$$E_{cohesiva} = \Delta U_{vaporizacion} = \Delta H_{vaporizacion} - p\Delta V \approx \Delta H_{vaporizacion} - RT$$

**Ecuación 1. 1**

La solubilidad basa su criterio en la energía libre de mezclado, la cual debe ser negativa para asegurar la espontaneidad del fenómeno y con ello ambas sustancias logren la disolución.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

**Ecuación 1. 2**

Por su parte, la entalpia de mezclado correlaciona la fracción volumétrica y el parámetro de solubilidad de la siguiente forma (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009):

$$\Delta h_M = \frac{\Delta H_M}{V_S} = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

**Ecuación 1. 3**

Donde  $\Delta h_M =$  Entalpia de mezclado por unidad de volumen

$\varphi_1, \varphi_2 =$  Fraccion volumen de los componentes 1 y 2

$\delta_1, \delta_2 =$  Parámetro de solubilidad de sustancia 1 y 2

De tal forma que al relacionar la teoría de Lattice, con el parámetro de interacción Flory-Huggins y la fracción volumétrica podemos obtener información sobre la solubilidad de un polímero en un medio disperso (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009):

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = nRT \left[ \frac{\varphi}{x} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi(1 - \varphi) \right]$$

**Ecuación 1. 4**

$$\Delta H_M = nRT \chi \varphi(1 - \varphi)$$

$$-T\Delta S_M = nRT \left[ \frac{\varphi}{x} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \right]$$

Donde

$n$ =número de Lattice, en moles ( $n_{\text{solvente}} + n_{\text{unidades monoméricas}}$ )

$\varphi = \varphi_2$ =Fracción volumen del polímero

$x$ =Grado de polimerización

$\chi$ =Parámetro Flory-Huggins

Conocer el parámetro Flory-Huggins nos ayuda a tener idea si el polímero será soluble en el disolvente, de tal forma que polímeros de alto peso molecular son disueltos si  $\chi \leq 0.5$  y líquidos de bajo peso molecular pueden dispersarse si  $\chi \leq 2$

Parámetro Flory-Huggins crítico, es aquel punto en el que no hay separación de fases

$$\chi_{\text{critico}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x}$$

El parámetro de interacción polímero-disolvente es la suma de ambos:

$$\chi = \chi_h + \chi_s$$

Donde el componente entálpico de interacción polímero disolvente se relaciona con el parámetro de solubilidad:

$$\chi_h = \frac{V_S}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

#### Ecuación 1. 5

El componente entrópico, o disimilaridad de volumen libre es (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009):

$$\chi_s \approx 0.35 \pm 0.1$$

para disolventes no polares  $\chi_s = 0.34$

de tal forma que

$$\chi = 0.34 + \frac{V_S}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \text{Ecuación 1. 6}$$

Para que el polímero y el disolvente sean solubles, el valor numérico del parámetro de solubilidad del polímero y del disolvente debe de ser muy cercano. El parámetro de solubilidad de una mezcla puede ser obtenido como la suma de la fracción volumen de cada componente multiplicado por su parámetro de solubilidad. Ahora para estimar la solubilidad (afinidad) de un polímero con un medio disperso, el problema radica en el cálculo de la energía cohesiva de Scatchard, para con ella calcular el parámetro de solubilidad de Hildebrand y con ello estimar el parámetro de Flory-Huggins.

### MÉTODO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Como producto del quehacer científico en muchas ocasiones es necesaria la estimación de algunas propiedades fisicoquímicas, de las cuales no están disponibles sus datos experimentales en la literatura.

En 1873 Johannes Diderik van der Waals dio a conocer el Principio de los Estados Correspondientes, el cual enuncia que dos fluidos estando bajo las mismas condiciones (temperatura y presión reducidas), presentarán el mismo comportamiento (factor de compresibilidad). Esto es que estos fluidos comparados a las mismas condiciones (reducidas) tendrán el mismo grado de desviación de la idealidad, medido a través del factor de compresibilidad  $Z$ . Esto permite predecir de antemano propiedades volumétricas de los fluidos (Atkins & de Paula, 2006). Derivado de este principio fue posible el desarrollo de métodos que permitieran la predicción de distintas propiedades. Byung Ik Lee y Michael G. Kesler trabajaron en el desarrollo de modelos de predicción de propiedades para cortes de petróleo e hidrocarburos. En trabajos publicados en la década de los 70's, basados en los trabajos de Kenneth Pitzer, no solo predicen propiedades volumétricas, sino termodinámicas (Lee & Kesler, 1975). Pero estas soluciones se basaban en resolver modelos de ecuaciones de estado (cúbicas).

En 1984 Kevin G. Joback presenta su tesis de doctorado, supervisado por R. C. Reid con el título "A unified approach to physical property estimation using multivariate statistical techniques" (Joback, 1984), (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001). Desde entonces el método Joback y Reid ha sido de gran apoyo para la

estimación de propiedades fisicoquímicas. Derivado de estos trabajos, incluso este método y sus variantes se han empleado para la predicción de propiedades de transporte, de estructuras complejas como polímeros biomoléculas o líquidos iónicos. (Fierro & et al, 2016) El método de contribución de grupos considera que cada molécula está formada de unidades básicas, como un rompecabezas, de tal forma que se le asigna un valor de contribución a cada una de estas entidades para cada propiedad deseada (bajo el supuesto de que esta contribución es la misma independientemente del compuesto del que se trate), por lo que cada valor de contribución se debe multiplicar por el número de veces que esa entidad aparezca en la molécula y sumarse con los valores ponderados de cada grupo funcional. Esta suma finalmente se introduce en alguna de las ecuaciones que describen a la propiedad para obtener su valor. Esto implica que cualquier método de contribución de grupos para la estimación de propiedades requiere de los valores de contribución de la propiedad para cada grupo funcional, las ecuaciones correspondientes y la estructura química de la molécula. Por ejemplo, el método Joback y Reid contiene 38 unidades estructurales para compuestos orgánicos en el cálculo de entalpías de vaporización, Tabla 1. (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001)

Property	$hvk$		
Units	cal		
	$\text{mol}^{-1}$		
Group k		I (1)*	2275
CH <sub>3</sub> (1)	567	OH (1)	4021
CH <sub>2</sub> (2)	532	ACOH (1)	2987
CH (3)	404	O (2)	576
C (4)	152	O(ss) (2)	1119
=CH <sub>2</sub> (1)	412	C=O (2)	2144
=CH (2)	527	C=O (ss) (2)	1588
=C (3)	511	CH=O (1)*	2173
=C= (2)	636	COOH (1)	4669
≡CH (1)	276	COO (2)	2302
≡C (2)	789	=O (1)*	1412
CH <sub>2</sub> (ss) (2)	573	NH <sub>2</sub> (1)	2578
CH(ss) (3)	464	NH (2)	1538
C(ss) (4)	154	NH (ss) (2)	1656
=CH(ds) (2)	608	N (3)	453
=C(ds) (3)	731	=N- (2)	797
F (1)	-160	=N- (ds) (2)	1560
Cl (1)	1083	=NH (1)*	2908
Br (1)	1573	CN (1)*	3071
		NO <sub>2</sub> (1)	4000
		SH (1)	1645
		S (2)	1629
		S(ss) (2)	1430

Tabla 1: Contribución de grupos para el cálculo de entalpías de vaporización. (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001)

Por otro lado, las relaciones para estimar algunas de las propiedades fisicoquímicas, como la temperatura de ebullición y de congelamiento, las propiedades críticas, las entalpías de formación y vaporización, la energía libre de Gibbs, la capacidad calorífica a presión constante del compuesto, se muestran a continuación:

$$Tfp(K) = 122 + \sum_1^k N_K(T_{f,pk})$$

$$Tb(K) = 198 + \sum_1^k N_K(T_{b,k})$$

$$T_c(K) = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \left\{ \sum_1^k N_K(T_{c,k}) \right\} - \left\{ \sum_1^k N_K(T_{c,k}) \right\}^2 \right]^{-1}$$

$$P_c(\text{bar}) = \left[ 0.113 + 0.0032N_{\text{atomos}} - \left\{ \sum_1^k N_K(P_{c,k}) \right\} \right]^{-2}$$

$$V_c \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = 17.5 + \sum_1^k N_K(V_{c,k})$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol}) = 68.29 + \sum_1^k N_K(H_{f,k})$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{cal/mol}) 53.88 + \sum_1^k N_K(G_{f,k})$$

$$\Delta H_V (\text{cal/mol}) = 15.3 + \sum_1^k N_K(H_{v,k}) \times 0.004184$$

$$\Delta H_m (\text{cal/mol}) = -0.88 + \sum_1^k N_K(H_{m,k}) \times 0.004184$$

$$C_P^\circ \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = \left[ \sum_1^k N_k(Cp_{Ak}) - 37.93 \right] + \left[ \sum_1^k N_k(Cp_{Bk}) + 0.21 \right] T$$

$$+ \left[ \sum_1^k N_k(Cp_{Ck}) + 3.91 \times 10^{-4} \right] T^2 + \left[ \sum_1^k N_k(Cp_{Dk}) + 2.06 \times 10^{-7} \right] T^3$$

El inconveniente de estas relaciones es que estiman propiedades de compuestos orgánicos sencillos de bajo peso molecular, como lo son las moléculas de las fragancias. Para compuestos de alto peso molecular o incluso macromoléculas (polímeros) si bien se emplea el mismo concepto, los sistemas de ecuaciones, los valores de contribución de grupos e incluso las propiedades a calcular son diferentes.

En 1972 Dirk Willem van Krevelen publicó la primera edición de “Properties of polymers: correlations with chemical structure”, libro que recopilaba datos y correlaciones para el cálculo de propiedades volumétricas, térmicas, entre otras de polímeros a partir de métodos de contribución de grupos. En el 2009 ya habiendo fallecido el autor se publicó la cuarta edición con la contribución de te Nijenhuis. (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009)

Como se mencionó cualquier método de contribución de grupos para la estimación de propiedades requiere de los valores de contribución de la propiedad para cada grupo funcional, las ecuaciones correspondientes y la estructura química de la molécula. En la determinación de propiedades se requieren datos adicionales, como son el peso molecular de las cadenas, en ocasiones la densidad o volumen molar o la temperatura de transición vítrea del polímero (Tg). Más aún para la estimación de ciertas propiedades o constantes se requiere el valor estimado para propiedades diferentes de las que se calcularían para moléculas sencillas.

Por ejemplo, si se desea estimar el valor del parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta$ ) para moléculas sencillas se estima a partir de la energía cohesiva de la molécula ( $E_{coh}$ ) y su volumen molar ( $V$ ). (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009) Esta energía cohesiva a su vez se obtiene a partir de la entalpía de vaporización del compuesto ( $\Delta H_{vap}$ ) a la temperatura de análisis (T):

$$\delta_1 = \left( \frac{E_{coh}}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{\Delta H_{vap} - R T}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

**Ecuación 1.7**

Pero en el caso de materiales como los polímeros, ni teóricamente, ni físicamente tienen entalpías de vaporización. Por ello el cálculo de la energía cohesiva en este caso se basa en otros conceptos y correlaciones. En 1953 Small (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009) dio a conocer la constante de atracción molar (F) la cual se define como sigue:

$$F = \left( \frac{E_{coh}}{V_{1@298K}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

#### **Ecuación 1. 8**

Esta constante es una función aditiva empleada para moléculas de peso molecular medio y alto. De aquí se desprende que F tiene relación directa con el parámetro de solubilidad. Esta constante de atracción molar podía ser correlacionada con grupos funcionales.

Derivado de este concepto van Krevelen y Fedor en 1974 desarrollan un método para la estimación de las energías de cohesión directamente, junto con valores de contribución del volumen molar para moléculas de gran tamaño (polímeros). Este método reporta 117 valores de contribución para su uso en moléculas como las de los polímeros. En el Apéndice 4 están las tablas de los valores de contribución publicadas por van Krevelen y Nijenhuis (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009).

Con los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand para moléculas pequeñas, calculadas a partir de las entalpías de vaporización para moléculas pequeñas de fragancias (método de Joback) y la energía de cohesión para polímeros (van Krevelen y Nijenhuis) permitirá estimar el parámetro de solubilidad ( $\chi$ ) de Flory y con ello conocer la afinidad de los polímeros a emplear como encapsulantes con los componentes de una fragancia.

## POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La afinidad de los componentes para el encapsulamiento de fragancias es solo una de las partes a considerar. El método y el proceso de encapsulamiento son importantes para este propósito. El encapsulamiento de fragancias vía emulsión es uno de los métodos más empleados. Una emulsión es definida por la IUPAQ como una dispersión de gotas de un líquido en otro en el que es parcialmente miscible. Las emulsiones agua en aceite (W/O) son aquellas en las que gotas acuosas son dispersadas en un líquido orgánico, por el contrario, las emulsiones aceite en agua (O/W) implican la dispersión de gotas de líquido orgánico en agua.

Las emulsiones se componen de dos partes o fases (Arce, 2017):

- La fase dispersa corresponde a las gotas o glóbulos que son dispersos.
- La fase continua corresponde a el medio en el que se dispersan las gotas.

Comúnmente la fase continua es agua, aunque también se emplean otro tipo de disolventes e incluso se ha empleado dióxido de carbono supercrítico. (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013)

Ahora bien, el encapsulamiento de fragancias vía polimerización en emulsión empleando como fase continua el agua, requiere de algunos componentes principales para llevarse a cabo:

- **Iniciador:** El iniciador debe ser soluble en la fase continua, de tal manera que pueda descomponerse en radicales libres mediante disociación homolítica ya sea por descomposición térmica, iniciación fotoquímica o actividad redox. Iniciadores por descomposición térmica como persulfatos, peróxidos y compuestos azo como el azobisisobutironitrilo (AIBN) trabajan en un intervalo de temperatura de 50 a 90 °C por otra parte, iniciadores redox están en constante actividad oxido-reductora ocasionando una constante generación de radicales, la versatilidad en las condiciones de reacción de estos tipos de iniciadores los hace elegibles incluso para reacciones a bajas temperaturas.

- **Monómeros:** Es común que en emulsiones comerciales se emplee entre un 20 a un 55 % masa en la emulsión, pero la relación varía de acuerdo con la aplicación que se le vaya a dar al polímero.
- **Fase continua:** Comúnmente se emplea agua libre de iones para evitar afectar la estabilidad coloidal. El oxígeno actúa como inhibidor en polimerización por radicales libres por lo que es necesario que las reacciones se efectúen en atmosfera inerte.
- **Emulsificante:** Los emulsificantes son compuestos que permiten generar micelas o agregados globulares los cuales encierran o encapsulan la fase dispersa. Tienen una naturaleza dual la cual les permite servir como una interfase entre la fase dispersa y la fase continua. Hay varios tipos de agentes emulsificantes: iónicos, no iónicos, anfóteros y su clasificación depende de la disociación que presentan en la fase acuosa.

La parte inicial al llevar a cabo una polimerización en emulsión consiste en la formación de las partículas primarias. El fenómeno en el que se da la formación de partículas en las que está contenido el polímero es conocido como *nucleación*. Existen 2 tipos de nucleación que dependen fuertemente de la cantidad de emulsificante con el que se disponga: Nucleación homogénea y micelar.

**Nucleación Homogénea:** Éste fenómeno ocurre cuando la concentración de emulsificante ocurre por debajo de la concentración micelar crítica. A medida que los oligoradicales van incrementando su tamaño por la incorporación de unidades monoméricas en la fase acuosa éstos tienden a aumentar su carácter hidrofóbico de tal forma que al llegar a un determinado tamaño éstos precipitan, separándose de la fase acuosa, derivando en la formación de la partícula primaria.

**Nucleación Micelar:** Se produce a concentraciones de emulsificante por encima de la concentración micelar crítica. Debido a que al llegar a la concentración micelar crítica se propicia la formación de micelas, los radicales penetran en las micelas hinchadas de monómero, la partícula es formada si el tiempo en que los radicales se encuentran en las micelas es suficientemente grande para propagarse en lugar de desorberse.

En la fase temprana de polimerización los fenómenos de nucleación homogénea, micelar, terminación de radicales y captura de radicales están en constante competencia y dependen de las condiciones de reacción como cantidad de emulsificante, hidrofobicidad de el o los monómeros, tiempo de reacción, entre otros.

La coagulación de partículas primarias que ocurre en la nucleación homogénea forma partículas maduras con una mayor estabilidad, esto es explicado de la siguiente forma: La coagulación de partículas primarias produce partículas con una mayor densidad de carga superficial, esto debido a la redistribución del surfactante pues al irse formando partículas de mayor tamaño este es adsorbido en una superficie menor debido a que el área interfacial de una partícula madura es más pequeña que el área interfacial total de todas las partículas primarias, entonces la densidad de carga y la estabilidad aumentan.

Nucleación coagulativa es un fenómeno que ocurre por la influencia de ambos mecanismos: nucleación homogénea y micelar.

El proceso de polimerización en emulsión es explicado por medio de 3 etapas:

En la primera etapa se lleva a cabo la nucleación (homogénea, micelar o ambas)

Al darse la generación de radicales libres en la fase acuosa, penetrando en las micelas hinchadas de monómero, el número de partículas es incrementado en función del tiempo, hay presencias de gotas no emulsionadas de monómero y de tensoactivo. Si los monómeros son solubles en agua, se da una competencia entre nucleación homogénea y micelar, en cambio si los monómeros son poco solubles en agua el fenómeno predominante es la nucleación micelar.

La nucleación micelar puede culminar cuando la concentración de surfactante está por debajo de la concentración micelar crítica debido a que las micelas se empiezan a desagregar para estabilizar el crecimiento de partículas, al final solo una milésima de las micelas inicialmente presentes se mantiene como sitios de nucleación. La

velocidad de polimerización aumenta en esta etapa y esta fase termina cuando el número de partículas /volumen no aumenta.

En la segunda etapa, la concentración superficial de emulsificante disminuye debido a que esta debe ser distribuida en una mayor área. El número de partículas de polímero presentes se mantiene constante y al agotarse las gotas de monómero finaliza este periodo. La rapidez de polimerización permanece constante.

En la tercera etapa, ya no existen gotas de monómero y el monómero remanente se encuentra en las micelas hinchadas de monómero, debido al descenso de la concentración de monómero la rapidez de polimerización también decrece.

De acuerdo con la teoría de Smith-Ewart (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013) el crecimiento de las partículas se puede llevar a cabo por tres vías, de acuerdo con el número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$ .

- El primer caso corresponde para un  $\bar{n} < 0.5$  en él, los radicales producidos por transferencia de cadena al monómero dentro de las partículas tienen una alta probabilidad de ser desorbidos a la fase acuosa, lo que genera baja rapidez de captura de radicales y **pequeños tamaños de partícula**.
- El segundo caso,  $\bar{n} \approx 0.5$  se da si la tasa de transferencia de cadena o desorción es pequeña, en comparación con la captura de radicales, y la tasa de terminación bimolecular es alta, en esta situación en las partículas solo puede existir 0 o 1 radical, por lo que aproximadamente la mitad de las partículas solo tienen un radical libre. **Tamaños de partícula pequeños** y altas tasas de captura de radicales son favorecidos por esta situación.

- El tercer caso ocurre para  $\bar{n} > 0.5$ , en él la terminación no es instantánea, es probable que dos o más radicales puedan existir en una partícula, este fenómeno es favorecido por la generación de **grandes tamaños de partícula** y el efecto Trommsdorf.

Los casos 1 y 2 corresponden a un sistema 0-1, en los que los radicales crecen aislados en reservorios, alcanzando altos pesos moleculares típicos en una polimerización por emulsión. Cuando la captura de radicales se da de acuerdo con el caso 3, el sistema adopta un comportamiento de polimerización en masa hablando en términos de peso molecular.

La razón del porque la distribución del tamaño de partícula no sea de tipo monodispersa es debido a que la nucleación, etapa en que se da la formación de las partículas, no se da al mismo ritmo pues las partículas formadas cerca de la etapa final de la nucleación serán de un tamaño menor que las formadas en etapas tempranas de la nucleación. De tal forma que, cuanto más larga sea la etapa de nucleación, más ancha será la distribución del tamaño de partícula.

En polimerización en o por debajo de la concentración micelar crítica se propicia la formación de partículas de mayor tamaño y con mayor uniformidad. Por otra parte, la presencia de coagulación limitada tiende a homogeneizar el tamaño de partícula.

A medida que aumenta la concentración de las cadenas formadas de polímero recién formados, produce la separación de fases conduciendo a la formación de agrupaciones que tienden a minimizar la energía interfacial. (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013)

## OPERACIÓN DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

Una parte importante en las polimerizaciones es la elección del tipo de reactor, en términos de la operación del reactor, pues tiene influencia en la deriva de composición, tamaño de partícula del material polimerizado, entre otras propiedades. Los tipos de operación más comunes en las reacciones de polimerización vía emulsión son:

- Polimerización por lotes (batch). Un proceso por lotes es aquel donde todos los compuestos reaccionantes son agregados al inicio de la reacción en un reactor con constante agitación. La copolimerización, en este tipo de proceso se caracteriza porque el copolímero presenta una deriva de composición, esto como resultado de todos los monómeros son añadidos al inicio de la reacción ocasionando que no haya posibilidad de controlar la concentración de monómeros en los sitios de reacción.
- Polimerización en semicontinuo (semibatch). En un proceso semicontinuo, una parte reaccionante es agregada al inicio de la reacción en el reactor, mientras que el restante es agregado continuamente durante un periodo de tiempo. Este tipo de operación de polimerización se emplea en la formación de hidrogeles y redes poliméricas, tratando con ello de mantener una cierta homogeneidad en el grado de entrecruzamiento de la red.
- Polimerización en continuo. En un proceso continuo hay un flujo de entrada y de salida, si una mezcla de composición constante es agregada continuamente se producen copolímeros de composición constante. Para asegurar la estabilidad coloidal, a medida que van creciendo las partículas, se agrega surfactante o una mezcla surfactante-agua-monomero en un flujo de entrada por separado.

Debido a que las polimerizaciones por radicales libres son altamente exotérmicas es necesario un sistema en el que la remoción de calor sea eficaz, la alimentación de monómero frío y agua en sistemas continuos y semicontinuos proporcionan una

buena remoción de calor además de un buen control del peso molecular o el grado de entrecruzamiento de la red.

Para polimerizaciones en emulsión son necesarios de contemplar el tiempo de agitación y el tipo de agitador. Por lo que operaciones por lotes y en semicontinuo son las más indicadas para este fin. Pero en ocasiones para mantener estable una emulsión requiere de homologar tamaños de partícula en referencia a la síntesis hecha. Para ello se emplean dispositivos que nos permiten estabilizar emulsiones.

Un mezclador estator-rotor es un dispositivo en el que se presenta como característica común el alcance de altas velocidades de corte en un pequeño volumen. Consiste en un rotor de alta velocidad el cual se encuentra encerrado dentro de una jaula o estator, con un espaciamiento típico de 100 a 3000  $\mu\text{m}$ . La velocidad del rotor es entre 10 y 50 m/s que aunado a una pequeña distancia entre uno y otro ocasiona que se alcancen altas velocidades de corte.

La clasificación de acuerdo con la dirección del flujo de salida es:

- Descarga axial
- Descarga radial

Se clasifica de acuerdo con el diseño y forma del estator -rotor de la siguiente forma:

- Molinos coloidales
- Dispositivos dentados
- Mezcladores de alto cizallamiento

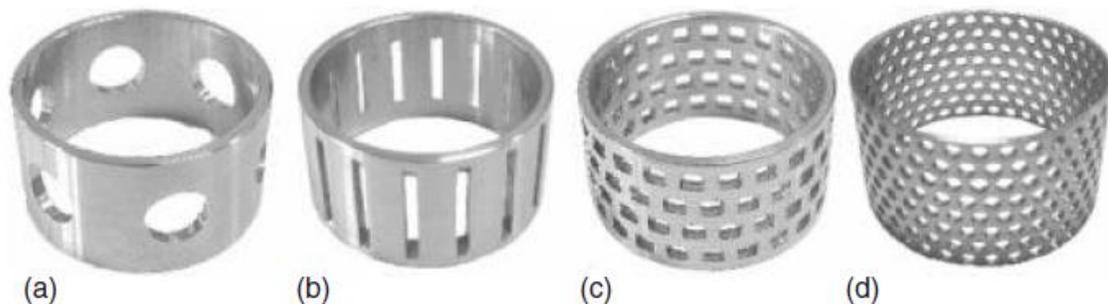
Molinos coloidales son comunes en la producción de emulsiones liquido/liquido muy finas. El rotor posee una forma de cono y el estator una superficie lisa o estriada. Superficies lisas favorecen el régimen laminar, mientras superficies estriadas un régimen turbulento.

La distancia entre el estator y el rotor ocasiona que se den gradientes de velocidad en dirección del flujo, creando tensiones de elongación necesarias para la rotura de las gotas viscosas.

Los dispositivos dentados son empleados en aplicaciones solido-líquido y liquido-liquido como lo es la fabricación de helados, margarinas y en el micro encapsulamiento de ceras y parafinas.

Mezcladores de descarga radial en línea son empleados en sistemas rápidos de reacción, en este tipo de mezcladores la fase dispersa es inyectada en la zona turbulenta con altas velocidades de corte.

Mezcladores de descarga radial por lotes, como los mezcladores Silverson Ross, poseen un rotor con 4 cuchillas que bombean al fluido, el estator posee orificios de distinto tamaños y geometrías, es recomendable la implementación de orificios cuadrados para una rápida reducción de tamaño de partícula en polvos, emulsiones y suspensiones finas.



**Figura 4: Estatores de descarga radial para equipo Silverson (Tadros T.F, 2010)**

El empleo de estatores de tipo a es recomendado para la desintegración de partículas sólidas, geles y lodos. El estator ranurado (Figura 4 tipo b) es útil si el propósito es desintegrar materiales fibrosos y materiales viscoelásticos. El sistema que consta de ranuras pequeñas de forma cuadrada es común en la emulsificación o suspensión de componentes, así como para una rápida disminución del tamaño de partícula en sólidos. Si el objetivo es realizar una emulsificación liquido-liquido el modelo d resulta el más adecuado. (Tadros T.F, 2010)

El tamaño de partícula afecta la viscosidad de las emulsiones. Por ello se busca controlar conforme a las aplicaciones deseadas, y con ello asegurar su estabilidad.

## LA VISCOSIDAD EN EMULSIONES.

Una forma de concebir a una emulsión es que esta se forma de “gotas esféricas” “rígidas” suspendidas y distribuidas homogéneamente en un medio continuo. Es sabido en procesos de polimerización, que cuando los tamaños de partícula de las gotas en las emulsiones son menores a 50 nm, la viscosidad de la emulsión, considerando una emulsión acuosa que contenga alrededor del 20 % de sólidos, se incrementa hasta tres órdenes de magnitud en comparación con una emulsión de iguales características, pero con tamaños de partícula por arriba de los 100 nm (Schneider, Claverie, Graillat, & McKenna, 2002). Esta relación, entre el tamaño de partícula o su fracción volumen ocupada por las gotas en las emulsiones, con su viscosidad ha sido estudiada por diversos autores. Uno de los primeros en integrar un modelo, no solo para la viscosidad de suspensiones, sino también para el coeficiente de difusión fue Albert Einstein en 1906. Su modelo lo describe como moléculas no disociadas que “se asumen como esféricas”, moviéndose en un medio continuo, y sin hacer referencia a la naturaleza química de las moléculas y que se apegan al comportamiento general de una esfera sólida (macroscópica) suspendida en un fluido (Einstein, 1906). Las expresiones relevantes a las que llegó fueron:

- La expresión de la viscosidad de una suspensión ( $k^*$ ) en función de la viscosidad del solvente ( $k$ ) y la fracción volumen de las partículas (orgánicas/aceite) dispersas en una suspensión (acuosa) diluida  $\phi \geq 0.01$ . Este es el modelo Original de Einstein para la viscosidad de dispersiones.

$$\frac{k^*}{k} = 1 + \phi \quad \text{Modelo de Einstein Original}$$

### Ecuación 2. 1

- La expresión del coeficiente de difusión ( $D$ ), a una temperatura ( $T$ ) dada, para un cierto número de partículas de soluto ( $N$ ), con radio de partícula ( $P$ ), diluidas en un medio disperso de viscosidad ( $k$ ), donde  $R$  es la constante de los gases ideales. A este modelo de difusión se le denominará con el tiempo el modelo o ecuación de Einstein-Stokes para la difusión.

$$D = \frac{R T}{6 \pi k N P}$$

Sin embargo, el modelo Original de Einstein tenía un error en una constante. Este modelo surge de una expansión en series que en 1906 el autor truncó a dos términos. Los valores de las constantes surgidas de la expansión resultaron ser incorrectas, por lo que, el mismo Einstein corrigió años después obteniendo la siguiente expresión: (Einstein, 1911)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta] \phi$$

*Modelo de Einstein Modificado*

**Ecuación 2. 2**

Donde  $\eta_r$  es la viscosidad relativa, que es el cociente entre la viscosidad de la dispersión o emulsión ( $\eta$ ) en referencia a la viscosidad del solvente o fase continua ( $\eta_0$ ) y donde  $[\eta]$  es conocida posteriormente como la viscosidad intrínseca y es considerada una constante. Para una dispersión con las características descritas en los trabajos de Einstein  $[\eta] = 2.5$ .

Es así, que derivadas de la ecuación de Einstein para la viscosidad, surgen una vasta cantidad de ecuaciones empíricas y semi-empíricas que relacionan la viscosidad del medio continuo, la fracción volumen ocupada por el medio disperso y alguna otra variable de interés. A continuación, mostramos algunos de estos modelos (Tadros T.F, 2010) (Schramm, 2005):

$$[\eta] = 2.5 \left( \frac{\eta_i + 0.4 \eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right)$$

**Ecuación 2. 3**

*Modificación de Tadros para el cálculo de la viscosidad intrínseca.*

Por lo que la ecuación de la viscosidad relativa quedaría como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \left( \frac{\eta_i + 0.4 \eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) \phi$$

#### Ecuación 2. 4

Donde  $\eta_i$  es la viscosidad de la fase dispersa (soluto),  $\eta_0$  es la viscosidad de la fase continua (solvente). Si  $\eta_i \gg \eta_0$  las gotas presentan comportamiento de esferas duras, entonces  $[\eta] \approx 2.5$ . Por el contrario, si  $\eta_i \ll \eta_0$  entonces esta mezcla se comporta más como una espuma y el valor de  $[\eta] \approx 1.0$ .

A medida que la fracción volumétrica de la fase dispersa aumenta se deben considerar más factores a correlacionar en el cálculo de la viscosidad. De tal forma que a fracción volumétrica  $\phi \geq 0.01$  y a menor tamaño de partícula las interacciones coloidales y el efecto browniano toma mayor relevancia, debido a que la difusión browniana tiene tendencia a formar agregados de partículas en pares o triadas.

En fracciones volumétricas mayores a 0.01 el efecto hidrodinámico puede cobrar mayor relevancia ante el efecto browniano pues puede ayudar a desintegrar los agregados formados por la difusión browniana debido a la forma de ordenamiento en capas, esto explica por qué las emulsiones presentan adelgazamiento a altas velocidades de corte.

Otra correlación que emplear para emulsiones más concentradas, en un intervalo de  $0.01 < \phi < 0.2$ , en una dispersión con efecto hidrodinámico es:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 + v\phi^3$$

#### Ecuación 2. 5

##### *Modelo de Einstein Expandido*

Donde el tercer término corresponde a la interacción entre 2 partículas y el cuarto término a la interacción multipartícula. Para  $\phi > 0.2$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p}\right)^{-[\eta]\phi_p}$$

#### Ecuación 2. 6

##### *Modelo Dougherty-Krieger*

$\phi_p$  = Fracción volumétrica máxima de empaquetamiento.  $0.58 \leq \phi_p \leq 0.7$ , (generalmente se toma  $\phi_p = 0.64$ ).

$[\eta]$ =Viscosidad intrínseca,

El término  $1 - \frac{\phi}{\phi_p}$  representa el volumen excluido de la emulsión. La fracción volumétrica de empaquetamiento es la concentración en la que la inversión de fases tiene lugar.

En emulsiones es común observar efectos newtonianos a bajas velocidades de corte y no newtonianos a altas velocidades de corte. El salto de la viscosidad aparente producto del estímulo a cierto esfuerzo cortante es debido a la ruptura en la estructura, conocido también como límite de fluencia o deformación elástica. El comportamiento viscoelástico se presenta como un salto en varios ordenes de magnitud en la viscosidad aparente. Se ha observado que, en emulsiones altamente concentradas, con una fracción volumétrica mayor a 0.6, el efecto del tamaño de gota en la viscosidad es más significativo. Se pueden conocer más modelos predictivos de la viscosidad relativa en las referencias citadas. (Tadros T.F, 2010; Taborda, Franco, Alvarado, & Cortés, 2017; Schramm, 2005; Bullard, Pauli, Garboczi, & Martys, 2009; do Carmo, Lenzi, Lenzi, Fortuny, & Santos, 2019; Shi, Wang, Liu, & Wang, 2018; Pal R. , 2008; Goodarzi & Zendejboudi, 2019)

Por otro lado, estos modelos si bien pueden predecir emulsiones donde  $\phi > 0.2$ , no son del todo precisas en su predicción y fallan en concentraciones donde  $\phi > 0.5$ . También no predicen los cambios debidos al adelgazamiento de la emulsión por el incremento en la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) o por cambios en la temperatura. En 1989 Rajinder Pal y Edward Rhodes propusieron un modelo el cual derivado de la ecuación de Einstein consideraba interacciones entre el medio continuo y las partículas dispersas, así como un efecto por la variación de la viscosidad respecto de la rapidez de corte (Pal & Rhodes, 1989; Goodarzi & Zendejboudi, 2019):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = (1 + K_0 K_F(\dot{\gamma}) \phi)^{-\nu}$$

## Ecuación 2. 7

### *Modelo de Pal y Rhodes.*

Donde  $\nu$  es un coeficiente relacionado con la primer constante de la ecuación de Einstein ( $\nu = 2.5$ ),  $K_{F(\dot{\gamma})}$  se le conoce como el factor de floculación y es una constante que depende de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ). Si el medio disperso es Newtoniano  $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$  (Yan, y otros, 2014). De lo contrario, si es No Newtoniano dependerá de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) y se tendrá que determinar experimentalmente (Pal & Rhodes, 1989; Goodarzi & Zendehboudi, 2019).

Por otro lado,  $K_0$  se le conoce como factor de hidratación y representa la fracción presente de la fase continua en las gotas de la fase dispersa. Su cálculo varía según el sistema y el autor que lo estudie (Goodarzi & Zendehboudi, 2019):

- 1) Ecuación teórica. Propuesta por Pal y Rhodes (Pal & Rhodes, 1989):

$$K_0 K_{F(\dot{\gamma})} = \frac{0.8415}{\phi|_{\eta_r=100}}$$

## Ecuación 2. 8

### *Modelo Teórico a las constantes de Pal y Rhodes.*

Donde  $\phi|_{\eta_r=100}$  es el valor que adquiere la fracción de la fase dispersa en la fase continua para que el valor de la viscosidad relativa sea de 100.

Esto da como resultado el siguiente modelo de viscosidad relativa:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \left( 1 + 0.8415 \frac{\phi}{\phi|_{\eta_r=100}} \right)^{-\nu}$$

## Ecuación 2. 9

*Modelo de Pal y Rhodes con modelo teórico de la constante  $K_0$  considerando la fase continua como un fluido newtoniano  $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$ .*

- 2) Aproximación de Yan (Yan, y otros, 2014), considera fluido Newtoniano en la fase dispersa por lo tanto  $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$  y un modelo basado en la influencia de la temperatura y la presión para el factor de hidratación:

$$K_0 = K_{(T,P)} K_{d_m}$$

**Ecuación 2. 10**

$$K_{(T,P)} = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \frac{P}{T^2} + A_4 \frac{P^2}{T^2}$$

**Ecuación 2. 11**

$$K_{(d_m)} = A_5 + e^{\frac{A_6}{d_m}} + e^{\frac{A_7}{d_m^2}}$$

**Ecuación 2. 12**

Donde las constantes de  $A_1$  hasta  $A_7$  son obtenidas a partir de datos experimentales,  $T$  es la temperatura del medio y  $P$  la presión.  $d_m$  es el diámetro de la partícula. Así el modelo de la viscosidad relativa queda:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \left( 1 + \left[ A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \frac{P}{T^2} + A_4 \frac{P^2}{T^3} \right] \left[ A_5 + e^{\frac{A_6}{d_m}} + e^{\frac{A_7}{d_m^2}} \right] \phi \right)^{-\nu}$$

**Ecuación 2. 13**

*Modelo de Pal y Rhodes con aproximación de Yan a la  $K_0$  considerando la fase continua como un fluido newtoniano  $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$ .*

- 3) Por último, Bullard y coautores, (Bullard, Pauli, Garboczi, & Martys, 2009) describen el producto de  $K_0 K_{F(\dot{\gamma})}$  como factores de corrección empíricos que se pueden interpretar como el volumen de solvente inmovilizado o absorbido en la interfase de la partícula dispersa.

Taborda y coautores proponen un nuevo modelo de ecuación para el cálculo de la viscosidad relativa. Este modelo integra la ecuación de Pal y Rhodes con la ecuación de Herschel-Bulkley para un fluido que sufre adelgazamiento en la viscosidad por efecto de la rapidez de corte (Taborda, Franco, Alvarado, & Cortés, 2017; Pal & Rhodes, 1989):

$$\eta_0 = K_{HB} \dot{\gamma}^{(n_{HB}-1)} + \eta_{\infty, \dot{\gamma}}$$

**Ecuación 2. 14**

*Modelo de Herschel-Bulkley por el adelgazamiento de la viscosidad de un fluido en función de la rapidez de corte para fluidos no newtonianos.*

Donde  $K_{HB}$  y  $n_{HB}$  son constantes del modelo obtenidas de la regresión de datos experimentales,  $\eta_{\infty,\dot{\gamma}}$  es la viscosidad del fluido en el segundo plato newtoniano o su viscosidad extrapolada a rapidezces de corte ( $\dot{\gamma}$ ) infinitas.

Al sustituir la expresión de  $\eta_0$  de la ecuación de Herschel-Bulkley en el modelo de Pal y Rhodes y considerando un fluido newtoniano en la fase dispersa ( $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$ ) se obtiene el siguiente modelo:

$$\eta = [K_{HB} \dot{\gamma}^{(n_{HB}-1)} + \eta_{\infty,\dot{\gamma}}](1 + K_0\phi)^{-\nu}$$

**Ecuación 2. 15**

*Modelo de Modificado de Herschel-Bulkley, Pal y Rhodes (HB-MPR).*

Este modelo considera el adelgazamiento de una emulsión o dispersión debido al comportamiento no newtoniano de la fase continua bajo el modelo de Herschel-Bulkley, donde la fase dispersa es newtoniana. Donde la viscosidad está en función de la rapidez de corte y de la fracción de fase dispersa en el medio continuo. Este modelo se usa en emulsiones concentradas.

El tener un modelo de viscosidad para una dispersión o emulsión es solo una parte del trabajo para determinar la estabilidad de emulsiones. A partir de la solución del problema de Stokes, una esfera desplazándose en un fluido, mismo problema que da origen al modelo de Einstein para la difusión y la viscosidad (Einstein, 1906), es posible generar un modelo de sedimentación o “cremado”, el cual permite evaluar el tiempo de estabilidad de dicha emulsión. Es así, que un modelo recopilado por Leal -Calderón y coautores para la velocidad de cremado se representa como sigue (Leal-Calderon , Schmitt, & Bibette, 2007):

$$V_{creaming} = \frac{(\rho_0 - \rho_g) g (d_m)^2}{18 \eta_0}$$

**Ecuación 2. 16**

*Modelo de velocidad de cremado de una emulsión para evaluar su estabilidad.*

Donde  $V_{creaming}$  es la velocidad de cremado o sedimentación de las partículas (m/s),  $g$  es la constante de aceleración de la gravedad ( $9.82 \text{ m/s}^2$ ),  $d_m$  es el diámetro de la partícula (m),  $\rho_0$  es la densidad de la fase continua ( $\text{Kg/m}^3$ ),  $\eta_0$  es la viscosidad del medio continuo ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) y  $\rho_g$  es la densidad real de la partícula en función de la cantidad de fase dispersa y fase continua. Esta se calcula como:

$$\rho_g = \varepsilon \rho_0 + (1 - \varepsilon) \rho_d$$

**Ecuación 2. 17**

*Ecuación de  $\rho_g$  la densidad real de la partícula.*

Donde  $\rho_0$  es la densidad de la fase continua ( $\text{Kg/m}^3$ ), correspondiente a la fase presente dentro de la partícula,  $\rho_d$  es la densidad de la fase dispersa ( $\text{Kg/m}^3$ ),  $\varepsilon$  es la fracción volumen presente de la fase continua dentro de las gotas de la fase dispersa. Ahora con esta expresión se puede obtener el tiempo de estabilidad o de sedimentación o tiempo de anaquel ( $t_s$ ) de una emulsión dada dentro de un contenedor cilíndrico (envase o frasco), dada la altura del líquido dentro del contenedor ( $h_{\text{contenedor}}$ ) o dada una altura arbitrariamente establecida.

$$t_s = \frac{\left(\frac{V_{\text{contenedor}}}{A_{\text{contenedor}}}\right)}{V_{\text{creaming}}} = \frac{\left(\frac{\pi (R_{\text{contenedor}})^2 h_{\text{contenedor}}}{\pi (R_{\text{contenedor}})^2}\right)}{V_{\text{creaming}}} = \frac{h_{\text{contenedor}}}{V_{\text{creaming}}}$$

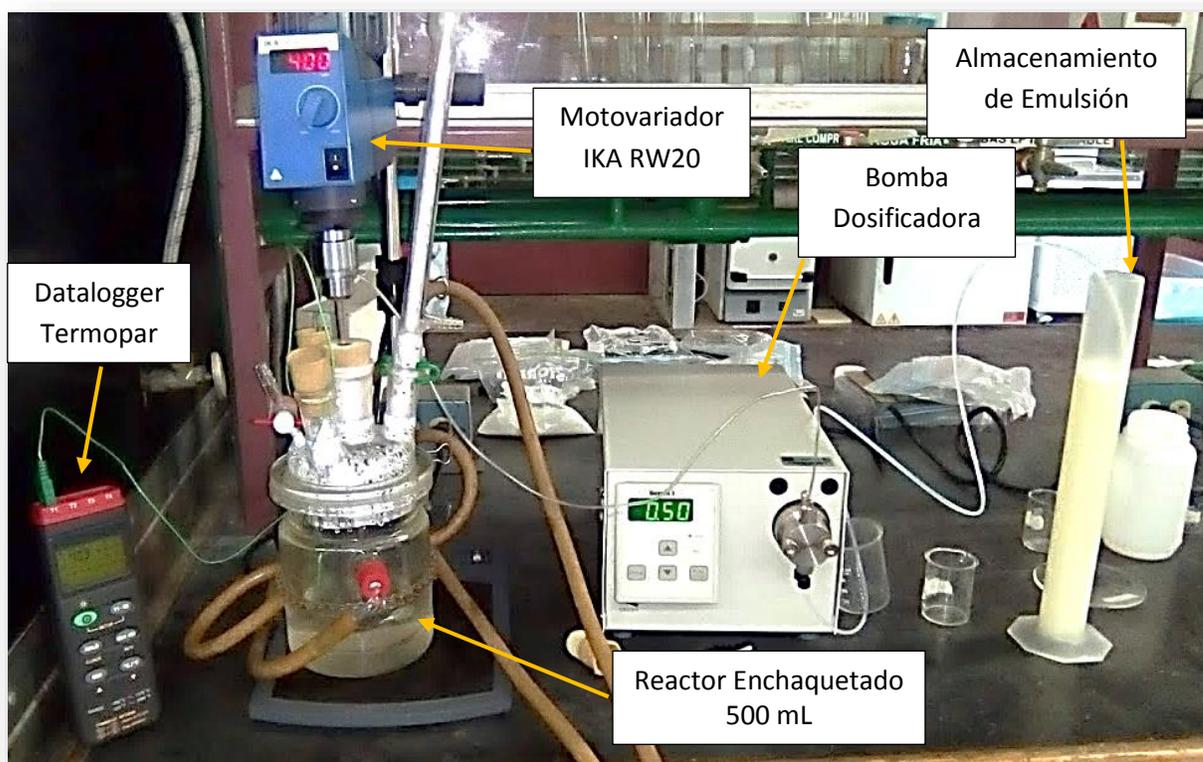
**Ecuación 2. 18**

*Modelo de tiempo de sedimentación de una emulsión para evaluar su estabilidad.*

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

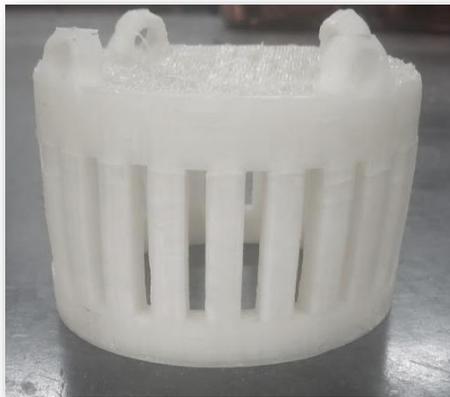
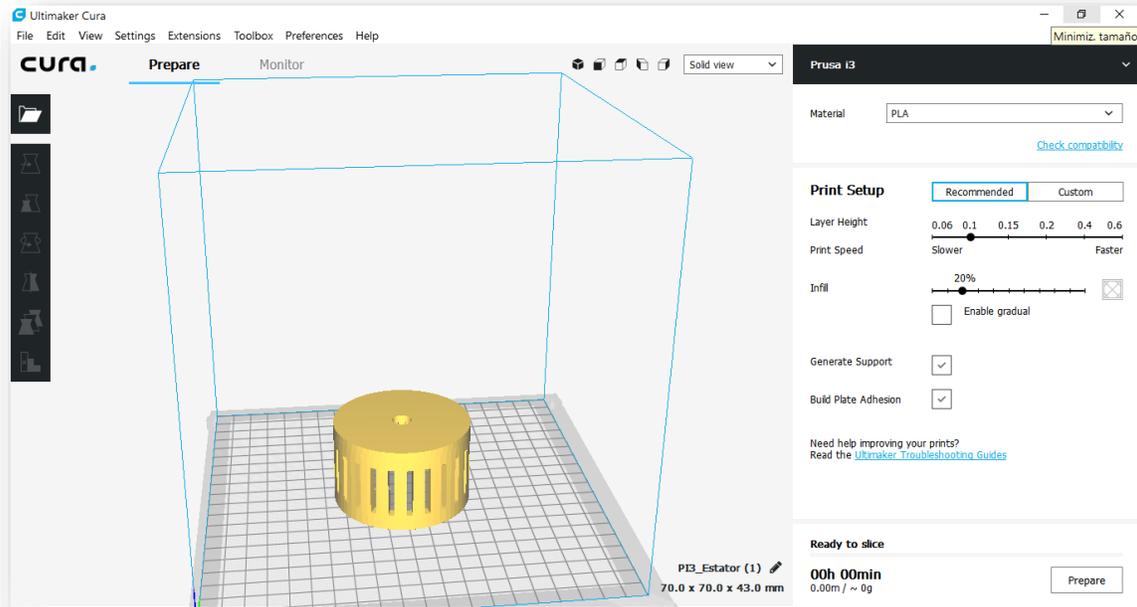
### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y EQUIPOS DE SÍNTESIS.

Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio, enchaquetado con capacidad de 500 ml el cual se interconectó a un baño de recirculación marca VICHY modelo FC 10 que permite mantener la temperatura constante. La temperatura se registró por medio de un termopar conectado a un equipo de registro (datalogger), Figura 5.



**Figura 5: Fotografía del sistema de reacción empleado.**

Para el sistema de agitación, tanto para la obtención de la emulsión como para llevar a cabo la reacción de encapsulamiento, se empleó un motovariador marca IKA modelo RW 20 que impulsaba una propela de acero inoxidable de tipo 4 paletas (4-blade), Figura 5.



**Figura 6: Modelo 3D del estator presentado en el software de impresión 3D y fotografía del estator impreso en poliláctico (PLA) que se acopló al motorvariador IKA RW20.**

A este motorvariador se le incorporó un estator ranurado (Figura 6) impreso mediante manufactura aditiva en PLA blanco. Este estator se empleó para la homogeneización de la emulsión previa al encapsulamiento. Con el tiempo el PLA va absorbiendo fragancia y se va hinchando por eso se empleó solo para esta tesis. A futuro se propone emplear nylon, PETG o ABS para mayor durabilidad o incluso mandarlo manufacturar en acero.

A continuación, se muestran las diferentes variantes en los sistemas de reacción empleados. Como referencia la información de los reactivos, purezas y proveedores empleados se encuentra en el apéndice 1.

#### SR1 SISTEMA DE REACCIÓN 1. COPOLIMERIZACIÓN EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE MONÓMEROS.

Un reactor enchaquetado de tres bocas con capacidad para 500 mL se interconectó a un baño de recirculación a una temperatura programada entre 72 °C y 75 °C. En él se cargaron los reactivos en el orden siguiente, correspondientes a lo que se asume como la fase continua de la dispersión:

- 1) Agua,
- 2) iniciador.

Paralelamente, en otro envase se preparó una emulsión con los siguientes reactivos, en el orden mencionado, los cuales fueron agitados hasta obtener una dispersión homogénea (fase dispersa):

- 1) Agua,
- 2) paquete de tensoactivos,
- 3) monómeros,
- 4) fragancia.

Al alcanzar 70 °C de temperatura en el reactor con el agua y el iniciador, se inició la alimentación con la bomba dosificadora de la emulsión preparada. Se llevaron a cabo experimentos modificando la velocidad de dosificación de 0.5 a 2 ml/min y la velocidad de agitación de 400,600 y 1000 RPM.

#### SR2 SISTEMA DE REACCION 2. COPOLIMERIZACION EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE INICIADOR.

Se empleó este sistema, debido a que se hicieron cambios en el medio disperso (emulsión), provocando que su viscosidad fuera muy alta para moverla con el sistema de bomba de dosificación que se tenía.

En el reactor enchaquetado de tres bocas con el baño de recirculación descritos previamente, se cargaron los reactivos en el orden siguiente, correspondientes a lo que se asume como la fase continua de la dispersión:

- 1) Agua,
- 2) y al llegar a 70 °C se cargaron los monómeros.

Paralelamente, en otro envase se preparó una emulsión con los siguientes reactivos, en el orden mencionado, los cuales fueron agitados hasta obtener una dispersión homogénea (fase dispersa):

- 5) Agua,
- 6) paquete de tensoactivos,
- 7) monómeros,
- 8) fragancia.
- 9) Iniciador

Los tiempos de reacción se establecieron entre 2 y 3 horas conforme a la dosificación de la emulsión. Se modificaron el tipo de fragancia, cantidad de fragancia, cantidad de tensoactivo y cantidad (%masa) de monómeros empleada.

### SR3 SISTEMA DE REACCION 3. COPOLIMERIZACIÓN EN MASA

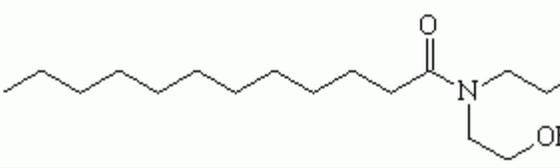
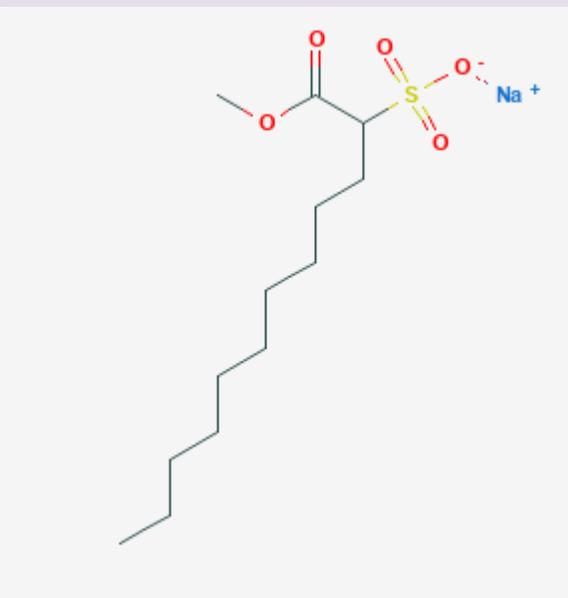
En este sistema se cargaron los monómeros, iniciador, fragancia y para-estirensulfonato de sodio(PSSNa) en un molde de acero inoxidable recubierto con silicón autoadherible. Se calentó una estufa hasta 70 ° C donde se metió este molde cerrado durante un tiempo de reacción de 1 hora. En este caso se obtiene un polímero sólido cargado.

## PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE TENSOACTIVOS.

Como parte inicial del desarrollo de este trabajo se realizaron pruebas en 2 tipos de tensoactivos: catiónico y aniónico, con el propósito de conocer con cual tensoactivo era posible obtener una mejor dispersión.

Los tensoactivos empleados fueron los siguientes:

Para ello se hicieron mezclas formadas por:

Tipo de tensoactivo	Nombre comercial	Nombre químico	Estructura
CATIÓNICO	NINOL 40 CO	COCAMIDA DEA	
ANIÓNICO	ALPHA STEP MC 48	METIL 2-SULFOLAUURATO DE SODIO y 2-SULFOLAUURATO DE DISODIO	

**Tabla 2: Tensoactivos empleados**

- 1) 25 partes de fragancia,
- 2) 62 partes de agua,
- 3) 0.5 partes de PG.
- 4) 2.5 partes de tensoactivo.

Estas pruebas se llevaron a cabo mezclando el contenido en tubos de ensaye, los cuales fueron agitados y dejados en reposo para observar si ocurría una separación de fases en cada caso, con un parámetro de tiempo de 20 minutos. Esta prueba cualitativa se empleó para determinar la viabilidad de los 2 tensoactivos para dispersar las partes hidrofóbicas a emulsionar, las cuales son: los monómeros (HEMA, AM) y las distintas fragancias disponibles.

Como se observa en las Figuras 7 y 8, de todas las fragancias empleadas, la fragancia 1 es la que presenta una mayor estabilidad al ser dispersada, a pesar de que con el tensoactivo NINOL 40 CO se forma una emulsión lechosa, esta no es estable y comienza a separarse transcurridos 20 minutos. Por otra parte, los resultados obtenidos con el tensoactivo ALPHA STEP MC 48 resultan más satisfactorios, puesto que en esta ocasión la dispersión se mantiene estable, razón por la cual se elige el empleo de este tensoactivo aniónico en las futuras polimerizaciones.



Figura 7: Pruebas con tensoactivo ALPHA STEP MC 48 ®

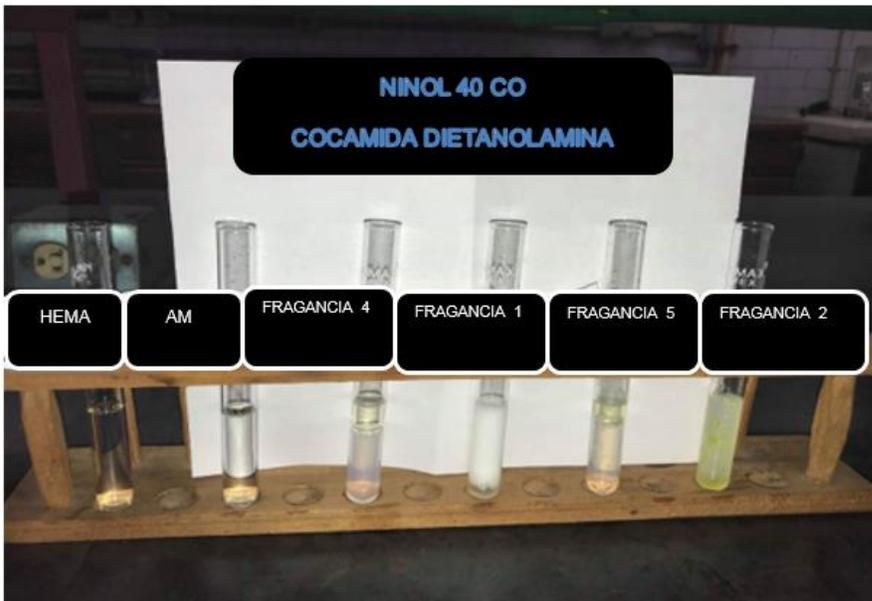


Figura 8: Pruebas con tensoactivo NINOL 40 CO ®

Al ser la solubilidad una parte importante al querer lograr una dispersión es pertinente conocer que tan afines son los compuestos a dispersar, por ello se realizaron cálculos para conocer el parámetro de solubilidad de cada uno de los componentes a emulsionar. En la fragancia 1, se realizaron cálculos para conocer su parámetro de solubilidad con base en la teoría de contribución de grupos de Joback & Reid. La fragancia 1 contiene 43 compuestos en su formulación. En el apéndice 2 y 3 se incluyen las características de los 15 más representativos que constituyen el 95 % en peso de la fragancia, así como su valor de parámetro de solubilidad. El parámetro de solubilidad promedio de la fragancia (298 K) fue de  $21.48 [J/cm^3]^{1/2}$  lo cual indica que la fragancia es más afín a los monómeros que con la fase acuosa puesto que el valor del parámetro de solubilidad a la misma temperatura es de  $45.97 [J/cm^3]^{1/2}$ .

## EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron las siguientes:

- Medición de tamaño de partícula mediante láser azul.
- Reometría. Medición de viscosidad en función de la rapidez de corte aplicada, propiedades reológicas.
- Análisis termogravimétrico (TGA), verificar el contenido de fragancia y su perfil de liberación controlada.

***El tamaño de partícula*** se midió en un equipo marca Malvern Panalytical modelo Mastersizer 2000 con un sistema de dosificación Hydro (vaso con sistema de agitación y bomba de recirculación), Figura 9. El principio se basa en la medición de la difracción de la luz láser azul, midiendo la variación de la intensidad de luz angular dispersada cuando un rayo láser atraviesa la muestra. Las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos amplios y las partículas grandes lo hacen a ángulos pequeños (Malvern Panalytical, 2019).



**Figura 9** Equipo de medición de tamaño de partícula Malvern Mastersizer 2000

Las muestras tanto de emulsión previa a la reacción como del encapsulado a analizar se agitaron primero para asegurar su homogeneidad, posteriormente se agregaron unas cuantas gotas de las muestras a un vaso de agua con agitación hasta llegar a un % de turbidez no mayor al 60% medido en el equipo, una vez alcanzado este punto se dio inicio al análisis. El equipo hace 3 mediciones de la muestra para reportarlas individualmente y reportar un promedio de las tres mediciones.



**Figura 10:Reómetro marca TA Instruments modelo DHR3.**

**Las mediciones reológicas** se hicieron en un reómetro marca TA Instruments modelo DHR3 empleando una base Peltier (la cual controla temperatura del análisis) como plato y una geometría de cono trunco de 1.023 ° ambos de acero inoxidable, Figura 10. El reómetro previamente a ser empleado para análisis debió pasar por las siguientes calibraciones, las cuales deben presentar valores aproximados a los aquí reportados:

- 1) Inercia del instrumento (Instrument inertia):  $20.96 \mu\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^2$ .
- 2) Calibración de la geometría (Geometry calibration)  $16.24 \mu\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^2$ .
- 3) Fricción (Friction)  $0.308 \mu\text{N}\cdot\text{m}/(\text{RAD}/\text{s})$ .
- 4) Separación cero (Zero gap). Se estableció colocando la geometría y haciendo descender dicha geometría hasta que el cono trunco tocó el Peltier sin generar fuerza axial significativa para los estándares del equipo.
- 5) Se lleva a cabo una calibración de los sensores de movimiento para el modo en flujo continuo.

Una vez hechas las calibraciones se colocaron aproximadamente 5 ml de muestra a temperatura ambiente entre el cono y el Peltier. Una vez cargada la muestra se bajó el cono hasta una posición que el equipo identifica como de “trimming gap”. Esta posición permite retirar el material excedente que sale del cono para limpiarlo y no tener efectos de borde durante los análisis. Una vez que se quitó el material excedente se procedió a bajar el cono hasta la posición de análisis (truncation gap) esto es 32  $\mu\text{m}$  de separación entre el Peltier y el cono. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los análisis fueron:

- 1) Acondicionamiento de la muestra en reposo y a la temperatura de análisis por 180 s.
- 2) Rampa de Flujo:
  - a. Temperaturas de análisis:  $10\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 40\text{ }^\circ\text{C}$
  - b. Duración máxima por punto: 60 s.
  - c. Intervalo de rapidez de corte:  $1 \times 10^{-5} \leq \dot{\gamma} \leq 10$
  - d. Logarítmico, 20 puntos por década.
- 3) Acondicionamiento a temperatura ambiente para retirar la muestra.

Los análisis reológicos obtenidos fueron procesados en el software del equipo (TRIOS) el cual nos da los resultados de viscosidad vs rapidez de corte. Estos resultados fueron analizados y comparados con los resultados obtenidos de las predicciones hechas por el modelo modificado de Carreau-Yasuda-Pal-Rodhes.

***El análisis termogravimétrico*** es un método dinámico que registra la variación de la masa con respecto al tiempo o a la temperatura bajo una atmosfera controlada. La termobalanza es el instrumento empleado para registrar la variación de la masa mediante el calentamiento, enfriamiento o a una temperatura establecida. Consta de micro balanza, horno, gas de purga, sistema programador-controlador.

El equipo empleado fue un analizador TGA de la marca TAInstruments modelo Discovery Q550, el cual empleaba para cargar la muestra, charolas con un columpio triangular hechas de platino con capacidad máxima de 20 mg, Figura 11. La charola se cuelga del gancho de platino a través del columpio que tiene. Esto se hacía mediante un brazo robótico que movía la muestra hasta la posición de carga.



**Figura 11:Equipo de Análisis termogravimétrico marca TAInstruments modelo TGA550.**

Se llevaron a cabo dos procedimientos de análisis en el TGA. El primero de los procedimientos que se llevó a cabo, tuvo como intención evaluar la capacidad de liberación controlada de la fragancia desde el encapsulado y compararlo con la fragancia sola. Para dichas mediciones las condiciones de análisis fueron las siguientes:

1. Colocar alrededor de 10 mg de muestra en la charola e inmediatamente iniciar el análisis.
2. Iniciar el registro de datos.
3. Equilibrar la temperatura de la muestra a 40°C.
4. Mantener la temperatura en forma isotérmica por 960 min.
5. Equilibrar la muestra a 80°C.
6. Mantener la temperatura en forma isotérmica hasta por 360 min.

El segundo procedimiento llevado a cabo tenía como intención no solo conocer la capacidad de liberación de las fragancias sino la composición y temperaturas de degradación de la muestra. Este procedimiento se llevó a cabo de la siguiente forma:

1. Colocar alrededor de 10 mg de muestra en la charola e inmediatamente iniciar el análisis.
2. Iniciar el registro de datos.
3. Equilibrar la temperatura de la muestra a 40°C.
4. Mantener la temperatura en forma isotérmica por 120 min.
5. Equilibrar la temperatura de la muestra a 90°C.
6. Mantener la temperatura en forma isotérmica por 60 min.
7. Calentar la muestra desde 90 °C hasta 700 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Los análisis se reportan en gráficas de % de pérdida en peso vs temperatura o en el caso de la rampa de temperatura se reportan como la derivada del % de pérdida de peso respecto de la temperatura vs la temperatura.

## FORMULACIONES Y CONDICIONES DE REACCIÓN

En esta sección se describen las formulaciones y sistemas de polimerización empleados para el encapsulamiento de fragancias. En cada tabla se describen las características de la síntesis de cada muestra.

Reacción	ABSSB001	ABSSB002	ABSSB03
Sistema de reacción	SR1(Copolimerización semicontinuo con dosificación de monómeros)	SR1(Copolimerización semicontinuo con dosificación de monómeros)	SR1(Copolimerización semicontinuo con dosificación de monómeros)
Carga inicial del reactor	Agua /PAm	Agua/PAm	AGUA/HEMA/AM
Adición	PG/ALPHA STEP MC 48/HEMA/AM/FRAGANCIA/AGUA	PG/ALPHA STEP MC 48/HEMA/AM/FRAGANCIA/AGUA	PG/ALPHA STEP MC 48/FRAGANCIA/AGUA/PAm
Temperatura de reacción (°C)	70	70	70
Agitación (RPM)	400	600	600
Tiempo (min)	240	110	108
Flujo ml/min	0.5	2	2
AM % masa	5.25	3.22	4
NINOL 40 CO® (%masa)			
ALPHA STEP MC 48® (%masa)	2.65	1.6	1
DPG (% masa)	0.25	0.32	0.32
Fragancia (% masa )	11.81	16	15.9
Relacion Monómeros/Fragancia	1:3	1:3	1:2
Relación fragancia/Tensoactivo(s)	4:1	10:1	15:1
Agua (% masa)	11.81	75	75
Pam (%masa)	0.69	0.52	0.5
Propósito	Obtener una emulsión estable con al menos 10% de Fragancia	Evaluación del efecto de la velocidad de dosificación, velocidad de agitación y cantidad de fragancia.	Evaluación del cambio en la política de adición de los monómeros

**Tabla 3:Condiciones de reacción de ABSSB001 a ABSSB003.**

<b>Reacción</b>	<b>ABSSB004</b>	<b>ABSSB005</b>
Sistema de reacción	SR1(Copolimerización semicontinuo con dosificación de monómeros)	SR1(Copolimerización semicontinuo con dosificación de monómeros)
Carga inicial del reactor	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM/PSSNa
Adición	PG/ALPHA STEP MC 48/FRAGANCIA/AGUA/Pam	PG/ALPHA STEP MC 48/FRAGANCIA/AGUA/Pam
Temperatura de reacción (°C)	70	70
Agitación (RPM)	1000	1000
Tiempo (min)	120	150
Flujo ml/min	2	2
AM % masa	3.67	3.14
NINOL 40 CO ® (%masa)		
ALPHA STEP MC 48 ® (%masa)	10.17	10.51
DPG (% masa)	-	-
Fragancia (% masa )	20.81	21.15
Relación Monómeros/Fragancia	1:3	1:3
Relación fragancia/Tensoactivo(s)	2:1	2:1
Agua (% masa)	61.45	64.02
Pam (%masa)	0.83	0.36
Propósito	Evaluación del cambio en la cantidad de tensoactivo empleado.	Evaluación de la implementación de PSSNa

**Tabla 4:Condiciones de reacción ABSSB004 y ABSSB005**

Reacción	ABSSB006	ABSSB007	ABSSB008
Sistema de reacción	SR2(Copolimerización semicontinuo con dosificación de iniciador)	SR2(Copolimerización semicontinuo con dosificación de iniciador)	SR2(Copolimerización semicontinuo con dosificación de iniciador)
Carga inicial del reactor	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM
Adición	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/PAm	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/PAm	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/PAm
Temperatura de reacción (°C)	70	70	70
Agitación (RPM)	1000	1000	1000
Tiempo (min)	150	150	150
Flujo ml/min			
AM % masa	3.2	3.2	3.38
NINOL 40 CO® (%masa)	5.7	6	5.9
ALPHA STEP MC 48® (%masa)	5.7	6	5.9
DPG (% masa)			
Fragancia (% masa )	21	22	21
Relación Monómeros/Fragancia	1:3	1:3	1:3
Relación fragancia/Tensoactivo(s)	2:1	2:1	2.1
Agua (% masa)	60.29	62	62.5
Pam (%masa)	1.04	1.09	1.07
Propósito	Evaluación de la implementación de una mezcla de tensoactivos	Evaluación de la implementación de una mezcla de tensoactivos	Evaluación de la implementación de una mezcla de tensoactivos

**Tabla 5:Condiciones de reacción ABSSB006 a ABSSB008**

Reacción	ABSSB009	ABSSB010	ABSSB011
Sistema de reacción	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)
Carga inicial del reactor	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM
Adición	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam	NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam
Temperatura de reacción (°C)	70	70	
Agitación (RPM)	1000	1000	1000
Tiempo (min)	180	150	150
Flujo ml/min			
AM % masa	3.4	3.26	3.75
NINOL 40 CO® (%masa)	5.5	5.9	12
ALPHA STEP MC 48® (%masa)	5.5	5.9	
DPG (% masa)			
Fragancia 1 (% masa )	32	21	27
Relacion Monómeros/Fragancia	1:5	1:3	1:4
Relación fragancia/Tensoactivo(s)	3:1	2:1	3:1
Agua (% masa)	49	60.33	51
Pam (%masa)	1	1	1.2
Propósito	Evaluación del incremento de la cantidad presente de la fragancia en la emulsión	Evaluación del cambio de la fragancia empleada bajo las mismas relaciones masicas que ABSSB006	Evaluación del empleo de un solo tensoactivo

**Tabla 6:Condiciones de reacción ABSSB009 a ABSSB011**

Reacción	ABSSB012	ABSSB013	ABSSB014
Sistema de reacción	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)	SR2(Copolimerización semicontinuo sin dosificación)
Carga inicial del reactor	AGUA/HEMA/AM	AGUA/ESTIRENO/AM	AGUA/HEMA/AM
Adición	NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam	NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/Pam
Temperatura de reacción (°C)	70	70	70
Agitación (RPM)	1000	1000	1300
Tiempo (min)	150	150	180
Flujo ml/min			
AM % masa	3.3	3.36	7.1
NINOL 40 CO® (%masa)	11	15	9.3
ALPHA STEP MC 48® (%masa)			
DPG (% masa)			
Fragancia 1 (% masa )	20	20	33
Relación Monómeros/Fragancia	1:3	1:3	1.3
Relación fragancia/Tensoactivo (s)	2.1	2.1	2.1
Agua (% masa)	61	58	40
Pam (%masa)	1	1	2
Propósito	Evaluación del cambio en la fragancia empleada	Evaluación del cambio en el monómero empleado	Evaluación del cambio en la cantidad de monómero y fragancia

**Tabla 7:Condiciones de reacción ABSSB012 a ABSSB014**

<b>Reacción</b>	<b>ABSSB015</b>	<b>ABSSB016</b>	
Sistema de reacción	SR2(Copolimerización semicontinuo con dosificación de iniciador)	SR2(Copolimerización semicontinuo con dosificación de iniciador)	
Carga inicial del reactor	AGUA/HEMA/AM	AGUA/HEMA/AM/ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/	
Adición	ALPHA STEP MC 48/NINOL 40 CO/FRAGANCIA/AGUA/PAm	AGUA/PAm	
Temperatura de reacción (°C)	70	70	
Agitación (RPM)		1300	1000
Tiempo (min)		180	150
Flujo ml/min			0.5
AM % masa		3.38	3.5
NINOL 40 CO® (%masa)		8.5	11
ALPHA STEP MC 48® (%masa)		8.5	11
DPG (% masa)			
Fragancia (% masa)		30	40
Relación Monómeros/Fragancia		1:3	1:4
Relación fragancia/Tensoactivo(s)		2:1	2:1
Agua (% masa)		45	31
PAm (%masa)		1	1
Propósito	Evaluación del cambio en la cantidad de monómero y fragancia	Evaluación de dosificación del iniciador	

**Tabla 8:Condiciones de reacción ABSSB015 y ABSSB016**

<b>Reacción</b>	<b>ABSSB017</b>
Sistema de reacción	SR3 Copolimerización en masa
Temperatura (°C)	70
Tiempo (min)	180
HEMA % masa	21.35
Relación:HEMA/Acrilamida	1:1
Relación monómeros/fragancia	1:2.5
Paraestirensulfonato de sodio % masa	7.12
Fragancia 1 % masa	49.82
Persulfato de Amonio % masa	0.35
Propósito	Obtención de solido concentrado para posterior dispersión en agua.

**Tabla 9:Condiciones de reacción de ABSSB017**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### COPOLIMERIZACIÓN EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE MONÓMEROS.

En esta primera reacción identificada como ABSSB001 se buscó obtener una emulsión estable con fragancia encapsulada a 70° C ,400 rpm con un tiempo de dosificación de 240 min y a una velocidad de dosificación de 0.5 ml/min. Conteniendo alrededor de 10 % de fragancia. Esta reacción se efectuó primero cargando en el reactor 50% del agua total con PAm de tal forma que al llegar a 70°C se comenzó a dosificar el resto (PG,ALPHA STEP MC 48,HEMA, AM, fragancia y agua). El contenido que se dosificó mediante la bomba de pulsos a una velocidad de 0.5 ml/min no se logró dispersar adecuadamente, además de que contaba con la presencia de espuma en la parte superior, como se observa en la Figura 5 (la probeta marcada como almacenamiento de emulsión). Al finalizar la reacción se pudo notar que se empezaba a separar y volvió a su aspecto opaco.

En la segunda reacción identificada como ABSSB002 se incrementó la cantidad de fragancia a 16 % masa, flujo de dosificación a 2 ml/ min y la agitación a 600 rpm Se obtuvo el mismo comportamiento que la reacción ABSSB001 pues en un principio la emulsión pasaba de apariencia opaca a lechosa, pero después de unas horas comenzaba a separarse.

Posteriormente, en la reacción ABSSB003 se alimentó la emulsión a 2 ml/min por alrededor de 2 horas a 70° C con la consideración del cambio en la política de adición, debido a que en esta ocasión los monómeros con agua fueron cargados en el reactor. La emulsión fue realizada con PG, ALPHA STEP MC 48, fragancia, agua y PAm) en un estator-rotor a 4000 RPM cuya finalidad era lograr dispersar los componentes, posteriormente al ser alimentada, la velocidad de agitación del reactor se mantuvo a 600 RPM.

Se observa similitud en las tres reacciones pues no se logra una completa emulsificación, solo una pequeña parte no es dispersada, pues la mayor parte se encuentra en la fase acuosa, aun cuando se incrementó la agitación, por lo que se

tomó a consideración la cantidad y tipo de tensoactivo para las posteriores reacciones.

Al observar el perfil de temperatura de estas 3 reacciones se muestra un pequeño incremento lineal con la temperatura de  $\pm 2$  °C lo cual está relacionado con la exoterma de la reacción de polimerización. (Serrano Ramos, López-Serrano Ramos, & Mendizábal-Mijares, 2015). Esto indica que en polimerizaciones con la presencia de iniciadores por descomposición térmica un incremento de 10 °C en la temperatura de reacción, la rapidez de polimerización incrementa de 2 a 3 veces.

Es importante hacer notar el cambio en la política de adición pues mientras en las reacciones ABSSB001 y ABSSB002 el tiempo necesario para llegar a la temperatura programada de 70°C fue menor, de alrededor de 10 min. En la reacción ABSSB003, reacción en la cual los monómeros fueron cargados inicialmente y no dosificados como sucedió en las 2 previas reacciones, el tiempo necesario para cumplir con el mismo objetivo de temperatura fue de 100 min lo que ocasionaría que la rapidez de polimerización se viera retardada.

En la reacción ABSSB004 se optó por incrementar la cantidad de tensoactivo con una relación 2:1 respecto a % masa (fragancia-tensoactivo), manteniendo la política de adición empleada en la reacción anterior (monómeros y agua en el reactor, además se implementó un estator tipo "Batch de descarga radial" de poliácido láctico obtenido mediante impresión 3D. Nuevamente se obtuvo un comportamiento similar al de las reacciones previas, donde la mayor parte es dispersada y con apariencia opaca. El perfil de temperaturas, Gráfico 1 se muestra escalonado, pero dentro del mismo intervalo que en las muestras anteriores.

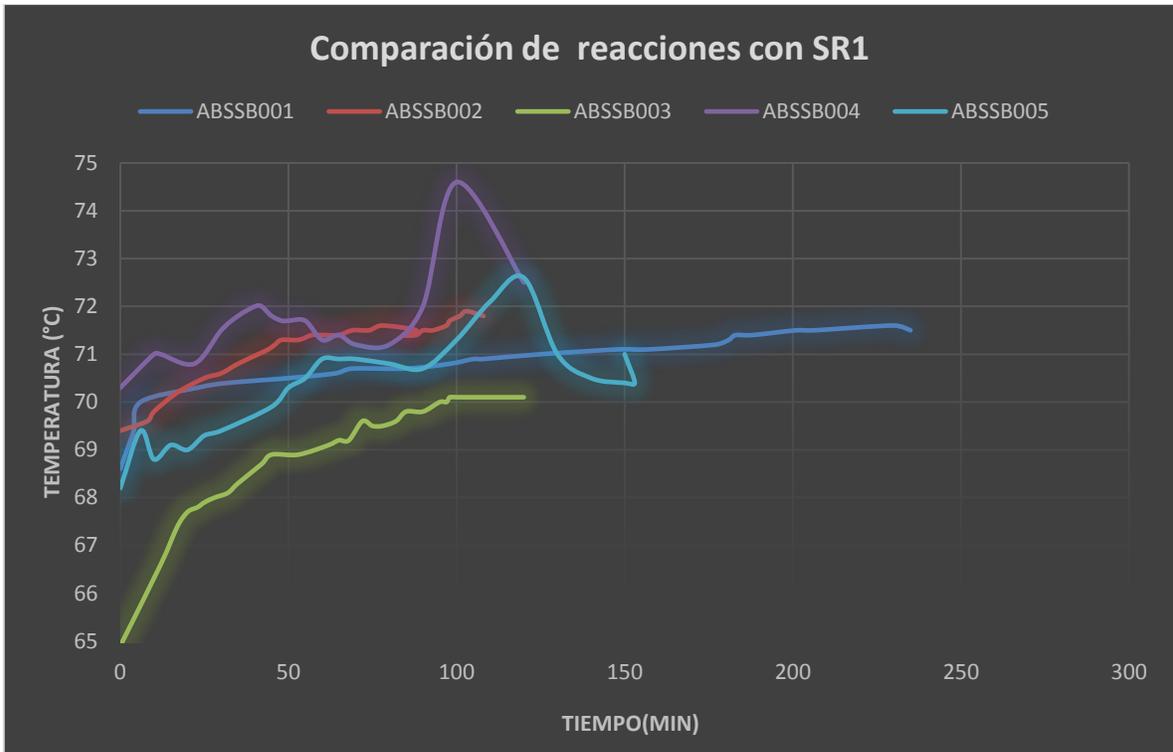


Gráfico 1 Perfil de temperatura a lo largo de las reacciones efectuadas con SR1

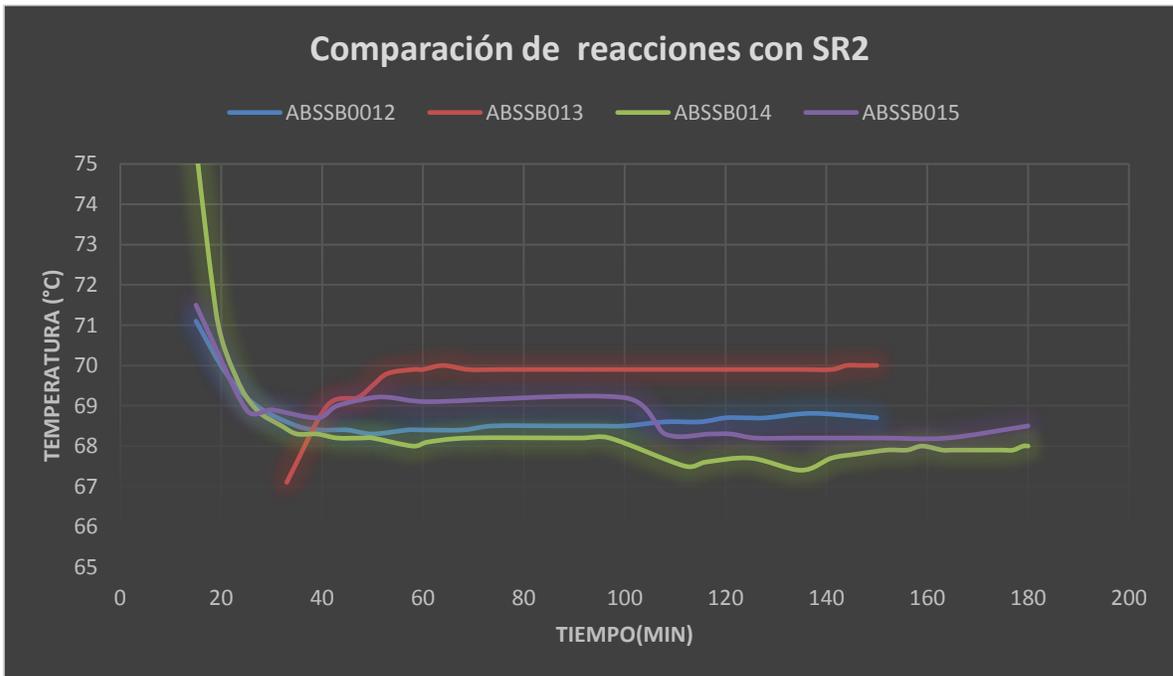
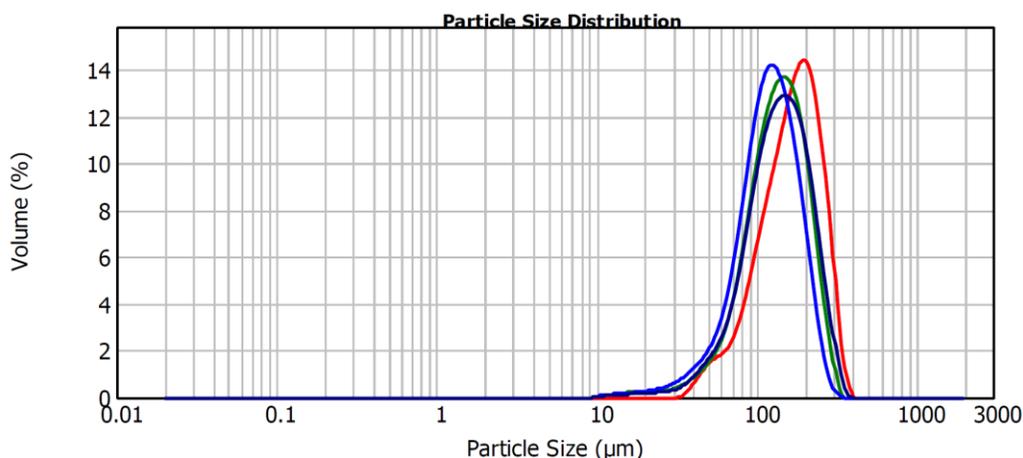


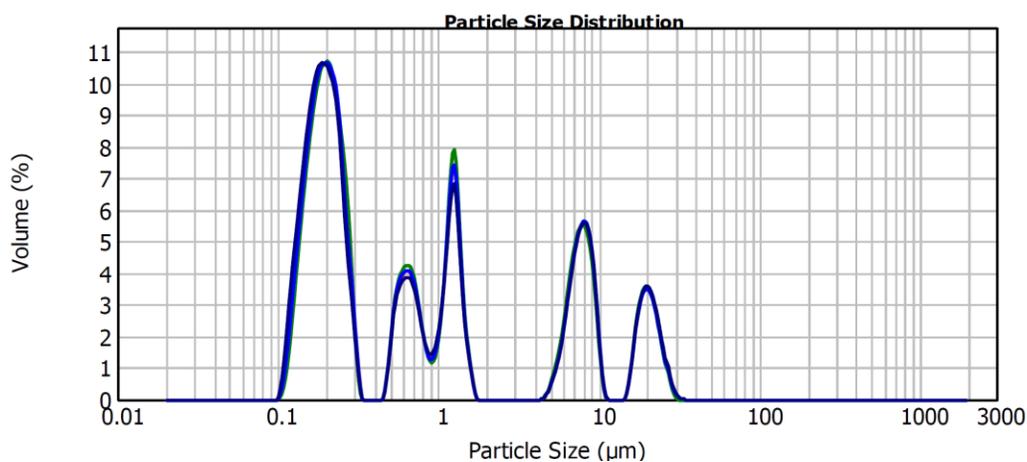
Gráfico 2: Perfil de temperatura a lo largo de reacción en sistema SR2 .

Debido a que con diversas variables como velocidad de agitación, velocidad de dosificación, política de adición de monómeros en previas reacciones no se había logrado la emulsificación de forma satisfactoria se planteó la influencia del pH en la estabilidad de la emulsión tomando como punto de partida la reacción ABSSB004. Se midió el pH de la emulsión, el cual era de 3.0. Posteriormente se procedió a llevar la emulsión a un pH cercano a 6.0 mediante la adición de NaOH en solución acuosa 0.1 M y se analizó el tamaño de partícula. Los resultados de tamaño de partícula se muestran en el gráfico 3 para pH = 3.0 y pH = 6.0 respectivamente.

a)



b)



**Gráfico 3: Tamaños de partícula y su abundancia para: a) ABSSB004 a pH = 3; b) ABSSB004 a pH =**

Se observa la influencia del pH en el tamaño de partícula puesto que al tener un pH ácido la distribución del tamaño de partícula es de tipo monodispersa, pero con tamaños de partícula mayores a 100  $\mu\text{m}$  y hasta 200  $\mu\text{m}$ . En cambio, al elevar a el pH a 6 se disminuye el tamaño de partícula, pero con distribución polidispersa, la inestabilidad por esta vía es debida al fenómeno de floculación dada la polidispersidad de sus partículas y al efecto que produce la adición de un electrolito en la inestabilidad coloidal.

Se estimó mediante la ecuación de velocidad de cremado (Ecuación 2.18) el tiempo en el que tardaría cada emulsión a pH = 3 y a pH = 6 en precipitar casi en su totalidad y cuánto tiempo tardaría en precipitarse el 10 % de la emulsión. Para ello se tuvieron que transformar los datos de una curva continua a histogramas, esto se logró con ayuda del mismo software que posee el equipo ya que presenta la facilidad de poder convertir las curvas continuas a histogramas, como se muestra en el Gráfico 4. Estos histogramas definen intervalos de tamaño de partícula y su abundancia. De esa forma se estimó para cada intervalo (barra) el valor promedio de abundancia para un valor promedio de tamaño de partícula y con ese valor, la velocidad de cremado.

Si consideramos un recipiente que guarde una relación de  $h_{\text{contenedor}} = 0.2 \text{ m}$  obtenemos los siguientes tiempos de sedimentación promedio, estimados como el tiempo de cremado de cada categoría (barra) multiplicado por su valor de abundancia. Se calcula a partir de los datos del histograma el tiempo en el que del total de partículas el 10 % de ellas precipite. Este último valor es arbitrario, pero se considera en base a lo que visiblemente se observaría como notoria precipitación.

<b>Tamaño(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>% Abundancia</b>
10	0.05
11.482	0.08
13.183	0.11
15.136	0.13
17.378	0.15
19.953	0.17
22.909	0.2
26.303	0.25
30.2	0.37
34.674	0.62
39.811	1.01
45.709	1.45
52.481	1.99
60.256	2.82
69.183	4.22
79.433	6.2
91.201	8.34
104.713	10.12
120.226	11.21
138.038	11.64
158.489	11.42
181.97	10.3
208.93	8.2
239.883	5.42
275.423	2.81
316.228	0.69
363.078	0.01

**Tabla 10: Abundancia por tamaño de partícula para ABSSB004 a pH 3**

Tamaño( $\mu\text{m}$ )	% Abundancia
0.12	1.03
0.138	3.79
0.158	6.55
0.182	8.73
0.209	9.57
0.24	9.03
0.275	5.78
0.316	2.5
0.55	2.14
0.631	3.53
0.724	3.59
0.832	2.27
0.955	1.16
1.096	2.08
1.259	5.6
1.445	5.07
1.66	1.41
5.012	0.14
5.754	0.9
6.607	2.43
7.586	4.32
8.71	5.04
10	3.63
11.482	0.35
17.378	1.17
19.953	2.98
22.909	3.03
26.303	1.77
30.2	0.4
34.674	0.01

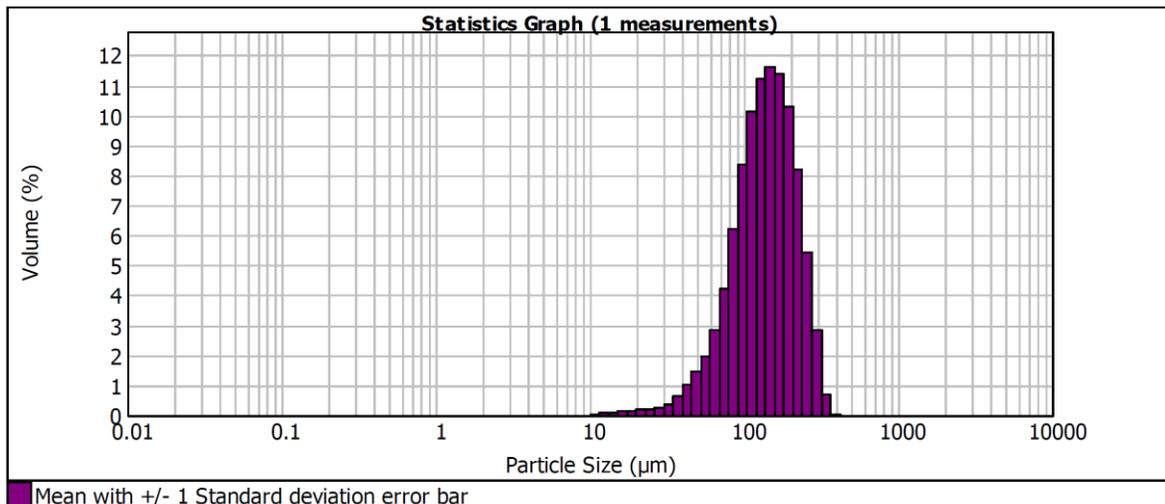
**Tabla 11: Abundancia por tamaño de partícula para ABSSB004 a pH 6**

- Para ABSSB004 pH = 3.0:
  - $t_s = 19.23$  minutos.
  - $t_{s/10\% \text{ pp}} = 2.39$  minutos.
- Para ABSSB004 pH = 6.0:
  - $t_s = 30005$  horas = 3.4 años

$t_{s/10\% pp} = 22.91$  horas.

A pesar de que con el cambio de pH se mejoraba la estabilidad de esta emulsión, aun así, para tener una notoria separación de la emulsión, bastaba con esperar casi un día. A pesar de que al volver a agitar la mezcla se suspendían nuevamente las partículas, esto no es suficiente como periodo de estabilidad para un encapsulado de fragancia.

a)



b)

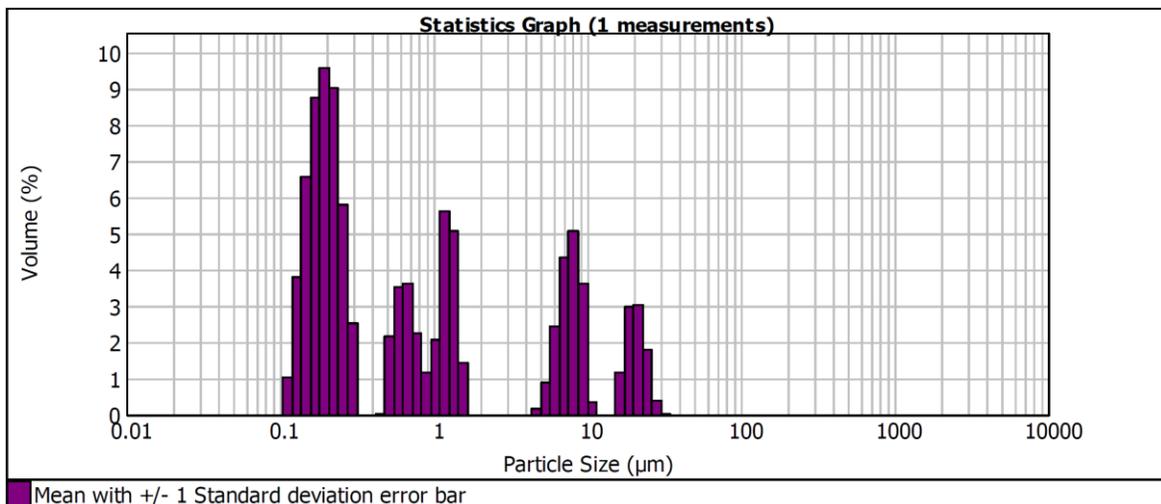


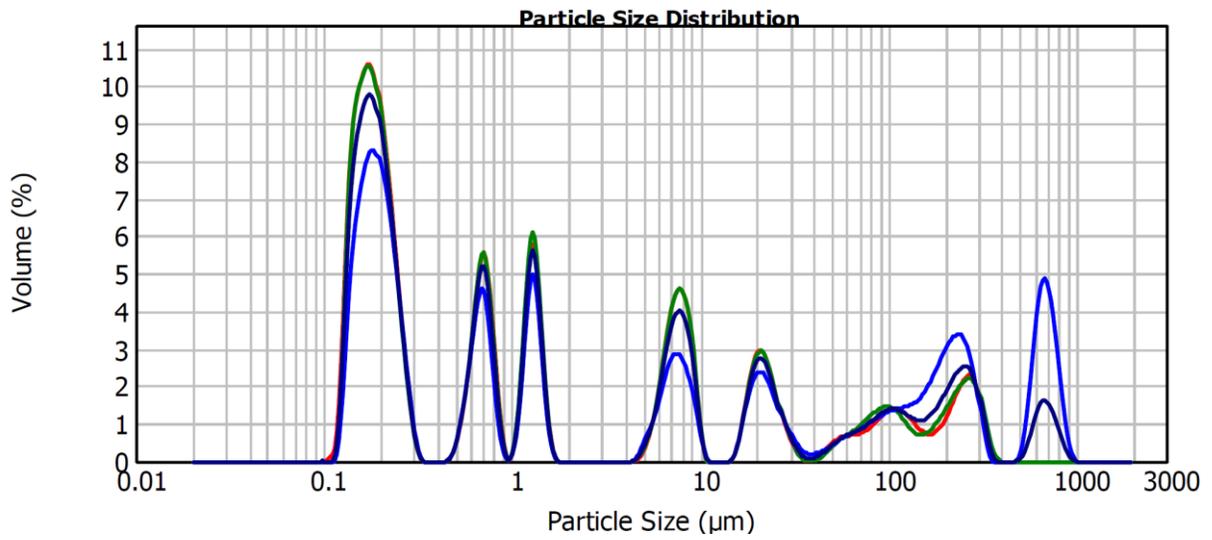
Gráfico 4: Histogramas de tamaños de partícula y su abundancia para: a) ABSSB004 a pH = 3; b) ABSSB004 a pH = 6.



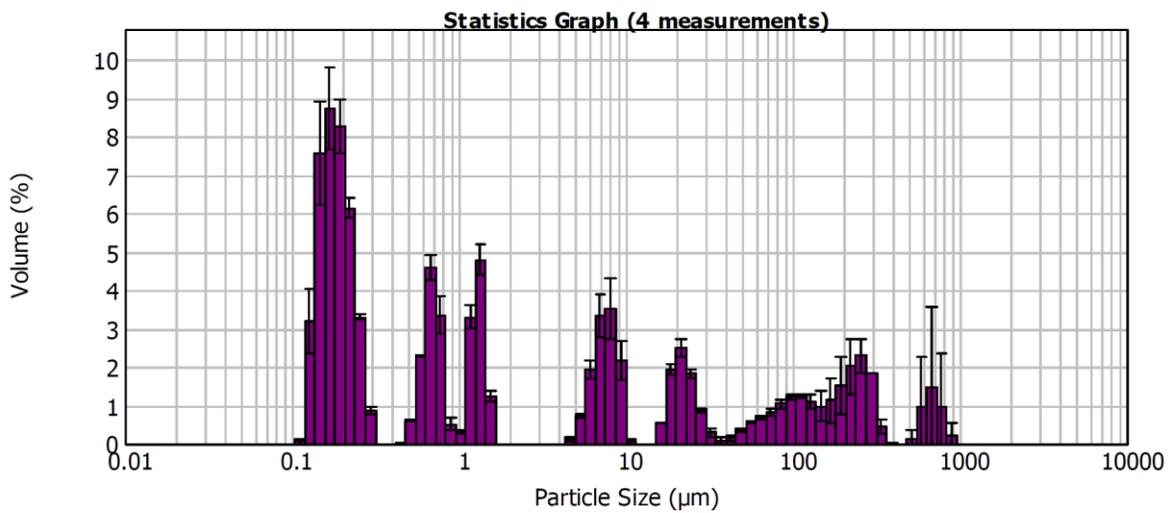
**Figura 12: Emulsión ABSSB004 y ABSSB005.**

Para la reacción ABSSB005, se mantuvieron las proporciones de la reacción ABSSB004, pero agregando Para-estirensulfonato de sodio (PSSNa), un monómero iónico. Se obtuvo una separación de las fases que, de forma similar a las anteriores, fue de una apariencia lechosa a opaca, Figura 12.

a)



b)



**Gráfico 5: Análisis de distribución de tamaños de partícula de la muestra ABSSB005: a) Gráfico experimental de distribución; b) Histograma generado.**

Los resultados de tamaño de partícula para la muestra ABSSB005, Gráfico 8, indican que el poliPSSNa, afecta la distribución del tamaño de partícula ocasionando una distribución polidispersa, , comparados con los observados en la polimerización de ABSSB004. Lo anterior demuestra la influencia de los electrolitos en el tamaño de partícula en una polimerización en emulsión. Se calcularon las velocidades de sedimentación.

<b>Tamaño(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>% Abundancia</b>
0.12	0.05
0.138	3.2
0.158	7.58
0.182	8.74
0.209	8.28
0.24	6.13
0.275	3.3
0.316	0.85
0.55	0.6
0.631	2.28
0.724	4.58
0.832	3.34
0.955	0.51
1.096	0.29
1.259	3.29
1.445	4.78
1.66	1.24
5.012	0.11
5.754	0.71
6.607	1.93
7.586	3.33
8.71	3.52
10	2.17
11.482	0.05
17.378	0.54
19.953	1.93
22.909	2.5
26.303	1.82
30.2	0.87
34.674	0.29
39.811	0.06

45.709	0.15
52.481	0.35
60.256	0.56
69.183	0.68
79.433	0.83
91.201	1.04
104.713	1.23
120.226	1.25
138.038	1.09
158.489	0.98
181.97	1.12
208.93	1.52
239.883	2
275.423	2.29
316.228	1.84
363.078	0.43
549.541	0.14
630.957	0.93
724.436	1.48
831.764	0.98
954.993	0.22

**Tabla 12: Abundancia por tamaño de partícula para ABSSB005**

- Para ABSSB005:
  - $t_s = 25528$  horas = 2.9 años
  - $t_{s/10\% pp} = 2.38$  minutos.

A pesar de que cambia la distribución de tamaños de partícula drásticamente de la muestra ABSSB005 respecto a ABSSB004 y el tiempo promedio de sedimentación resulta ser comparable al de la muestra ABSS004 el tiempo para que sedimente el 10 % de las partículas se redujo sustancialmente debido a que se muestran partículas de hasta 1 mm de tamaño. Indicando con ello ya la coalescencia de la fragancia, probablemente debido a los componentes no polares de la misma que no aceptan un medio iónico.

## COPOLIMERIZACION EN SEMIBATCH CON DOSIFICACIÓN DE INICIADOR .

En la reacción de ABSSB006, se hizo un rediseño en la formulación, pues tras buscar formas de mantener una emulsión estable se encontró que mezclas de tensoactivos iónicos y no iónicos pueden lograr estabilizar las emulsiones (Tadros T.F, 2010) ,por lo que se incorporó un tensoactivo no iónico a la formulación.

La emulsión se realizó en un recipiente de plástico blanco con agitación manual entre 10 y 15 minutos, incorporando los reactivos en el siguiente orden: NINOL 40 CO ,ALPHA STEP MC 48, fragancia, agua y PAm, se observó una diferencia significativa pues esta vez al agregarle el tensoactivo catiónico se incrementó notoriamente la viscosidad dando como resultado que se lograra una emulsión estable. Posteriormente se llevó a cabo la reacción por 2 horas, esta vez no se dosificó debido al incremento en la viscosidad por lo que se agregó de manera directa al reactor, pero antes se tomaron cerca de 5 ml disueltos de agua, HEMA y AM que se encontraban en el reactor, se mezcló con la emulsión y se procedió a alimentar la emulsión directamente al reactor. Como se observa en la Figura 13 la emulsión alimentada posee gotas de aceite inmersas en agua debido a la alta viscosidad que presentó la emulsión.



**Figura 13: Emulsión antes de reacción.**



**Figura 14: Emulsión después de reacción.**

La fracción de fase dispersa es:

$$\phi = \frac{\rho_e - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1} = \frac{1.04 - 1.00}{1.09 - 1.00} = 0.44$$

Donde  $\rho_e$  es la densidad de emulsión ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\rho_1$  es la densidad del agua ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\rho_2$ =densidad de la fragancia ( $\text{g/cm}^3$ ).



**Figura 15: Emulsiones ABSSB007 y ABSSB006**

Se realizaron 2 reacciones (ABSSB007 y ABSSB008) con condiciones similares a la reacción ABSSB006, las condiciones de reacción y cantidades empleadas se detallan en la Tabla 5. El procedimiento llevado a cabo consistió en una carga inicial en el reactor de HEMA y AM dispersos en agua, conectados a un sistema de recirculación con una temperatura objetivo de  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , paralelamente se realizó la

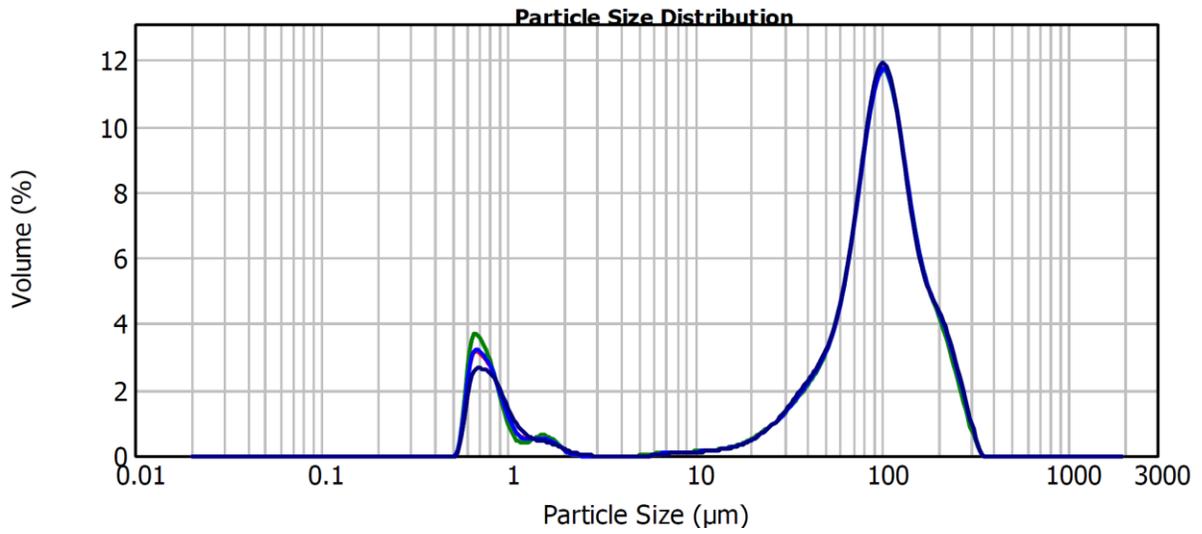
emulsión en un recipiente de plástico con la mezcla de tensoactivos en iguales proporciones (en términos de % masa) ,fragancia ,agua y PAm agitando vigorosamente por 20 minutos ,una vez alcanzada la temperatura deseada se alimentó la emulsión ,con un tiempo de reacción de 2.5 a 3 horas.

Cabe resaltar que durante la ejecución de las reacciones ABSSB007 y ABSSB008 hubo problemas con el baño de recirculación lo que ocasionó las fluctuaciones en la temperatura presentadas en el Gráfico 9, del perfil de temperatura vs tiempo a los largo de la reacción en ABSSB008.

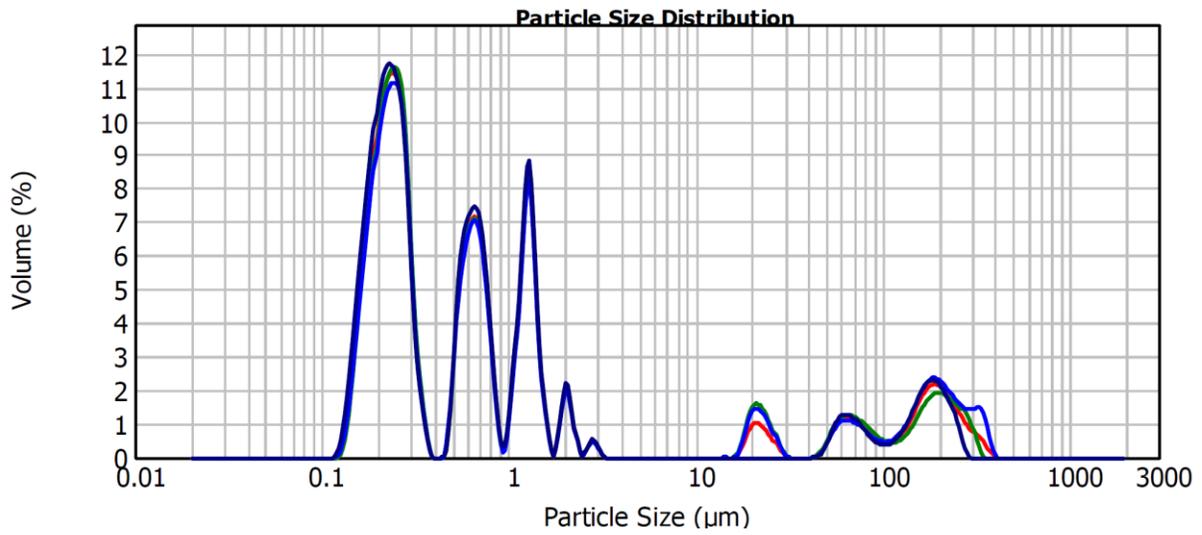
Como se observa en la Tabla 5 para las reacciones 007 y 008 se dio un ligero incremento en la cantidad de agua y fragancia.

Se realizaron caracterizaciones del tamaño de partícula para ABSSB006, ABSSB007 y ABSSB008 las cuales se presentan a continuación en los Gráficos 6 a 8...

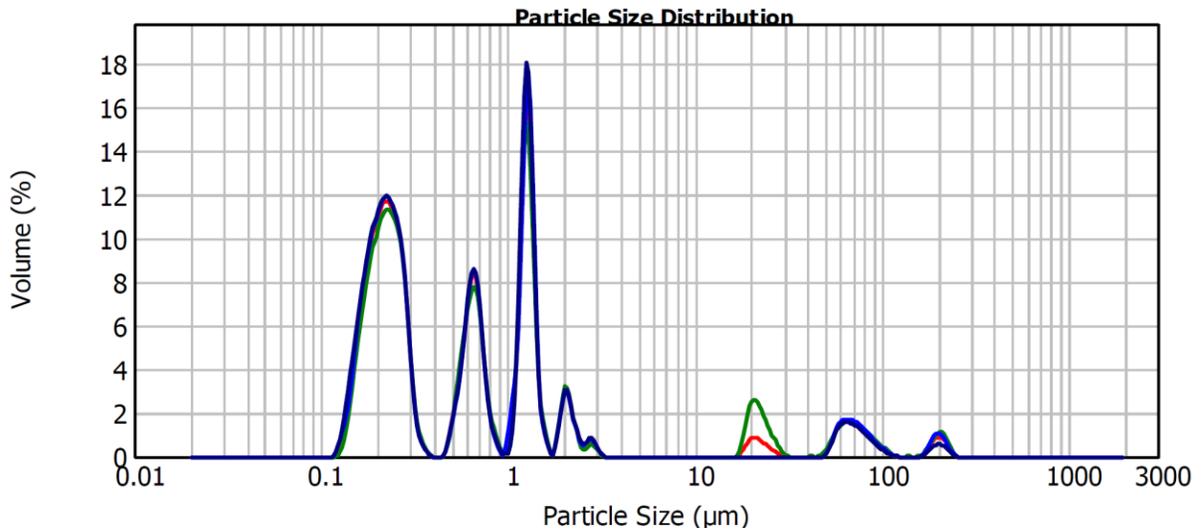
Al analizar las caracterizaciones de tamaño de partícula para ABSSB006 y ABSSB007 se tiene un comportamiento polidisperso con tamaños de partícula que va de 0.2, hasta 300  $\mu\text{m}$ . Para la muestra ABSSB007 la distribución es prácticamente de tipo monodispersa pero con tamaño de partícula alrededor de 100  $\mu\text{m}$ , y hasta 300  $\mu\text{m}$ . Estas discrepancias en el tamaño de partícula son debidas a la falta de control en la velocidad de agitación y a la necesidad de emulsificar con un adecuado sistema estator rotor.



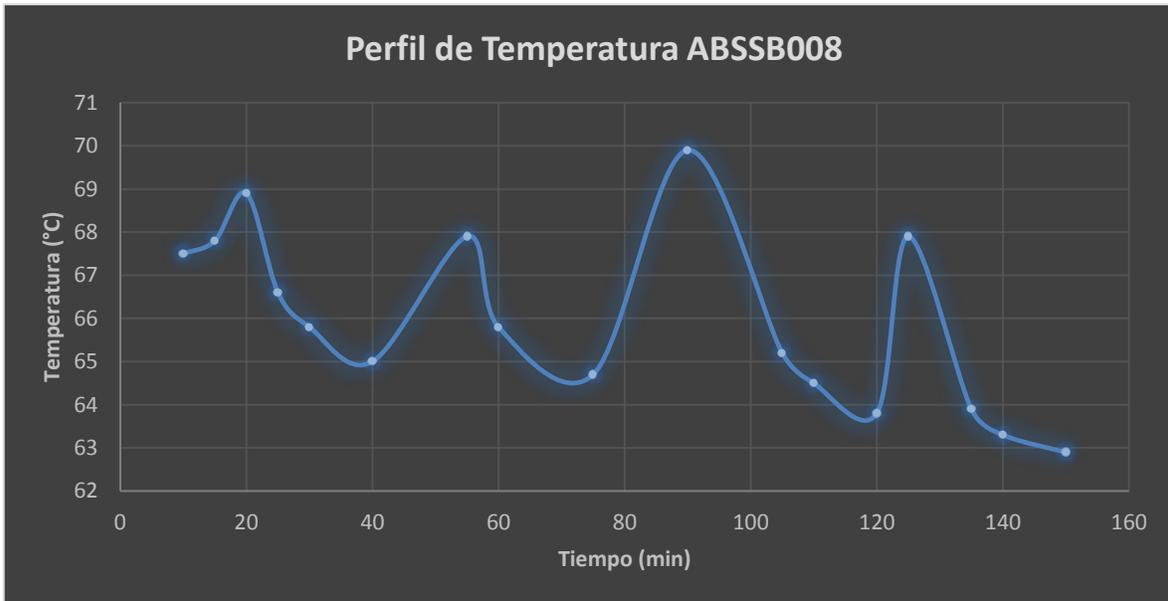
**Gráfico 6: Tamaño de partícula de ABSSB006**



**Gráfico 7: Tamaño de partícula ABSSB007**



**Gráfico 8: Tamaño de partícula de ABSSB008**



**Gráfico 9: Perfil de temperatura a lo largo de la reacción ABSSB008**

Un caso similar en términos de la distribución de tamaños de partícula se observa para la reacción ABSSB008 que para las muestras 006 y 007. Adicionalmente se observa también que la temperatura de reacción fue ligeramente menor. Esto llevó a tomar la decisión de no hacer cálculos para el tiempo de sedimentación al haber partículas muy grandes.

En la reacción ABSSB009 se aumentó la cantidad de fragancia de 21 a 32 % masa presente en la emulsión, además, se implementó un cambio en la política de adición

de los reactivos, con la finalidad de tener un mayor control de la agitación al realizar la emulsión y dado que el tamaño de partícula depende inversamente de la agitación. Se optó por realizar la emulsión en el interior del reactor puesto que en él se tiene un mayor control de la agitación. Inicialmente la emulsión fue agitada a 500 RPM y al llegar a 70°C se adicionaron los monómeros con el agua, incrementando de 500 a 1000 las RPM. El tiempo de reacción y agitación fue el mismo 120 minutos y 1000 RPM. Al terminar la reacción y dejar enfriar el producto se observó una separación de fases de alrededor de 50-50 % de fase acuosa y oleosa esto debido al incremento de la fracción volumétrica de la fase dispersa además de que la relación de monómeros/ fragancia se vio incrementada de 1:3 a 1:5.

ABSSB010 fue hecha cambiando la fragancia, pero manteniendo las condiciones de reacción llevadas a cabo en ABSSB006, no se observó una apariencia viscosa al realizar la emulsión, incluso hubo una generación notable de espuma, y dado que se trabajó con una fragancia distinta, la apariencia en el reactor fue amarillenta y no lechosa como en las anteriores. Al finalizar la reacción se observó una separación de fases con una fase intermedia donde se encuentran depositados los coágulos formados.

Posteriormente se realizó ABSSB011, la cual no tuvo la mezcla de tensoactivos que se presentó en las reacciones anteriores, solo se realizó con NINOL 40 CO y se agregó PG para lograr una mejor dispersión, pero se obtuvieron resultados similares a los de la reacción ABSSB010, con la subsecuente separación en 3 fases una vez terminada la reacción. Es notable que a pesar de que existe similitud en los resultados en la reacción ABSSB010 y ABSSB011, puesto que las dos tuvieron 3 fases presentes, se observa una inversión de fases y un cambio en la proporción de estas. En ABSSB009 el cremado ocurre en la fase continua y en ABSSB010 esta reacción ocurre en la fase dispersa. Es interesante también, el cambio que presenta en el color de la fase continua pues es rojiza, esto probablemente a reacciones indeseables entre los grupos -OH del dietilenglicol con aldehídos para la formación de acetales, debido a que requieren 2 equivalentes de -OH por cada grupo aldehído. Las posteriores reacciones se realizaron sin éxito alguno, en ABSSB012 se empleó

la misma formulación que ABSSB011 pero con una distinta fragancia, se hace notar la disminución en la relación monómero-fragancia y fragancia-tensoactivo de 1:3 y 2:1 respectivamente. Al observar el perfil de temperatura observado a lo largo de la reacción se hace evidente la exoterma generada en reacciones de este tipo (polimerización por radicales libres) pues a los 20 minutos la temperatura se elevó hasta 71°C para posteriormente mantenerse constante con una temperatura promedio de 68.5 °C.

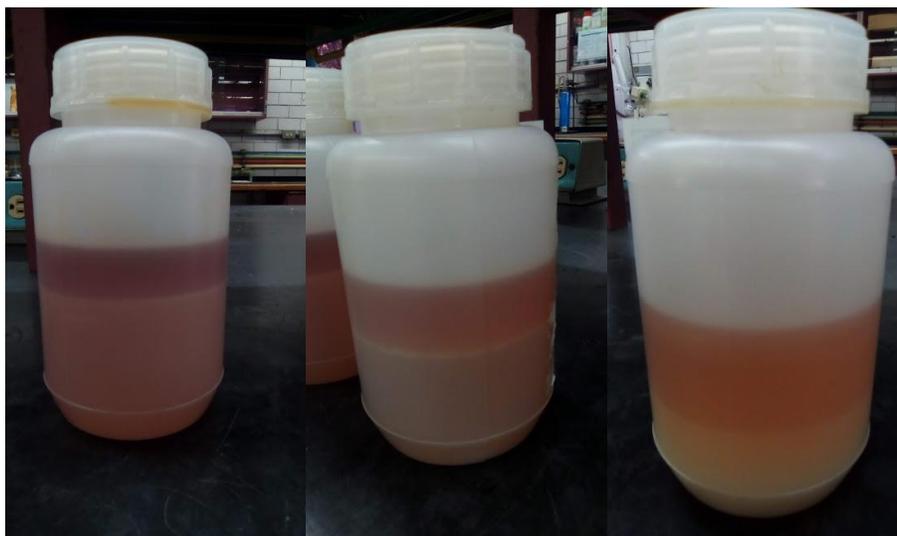
Acto seguido, en la reacción ABSSB013 se cambió el monómero HEMA por Estireno pero manteniendo las relaciones empleadas en ABSSB012. Al analizar el perfil de temperatura de esta reacción se observa una tendencia endotérmica, contraria a la tendencia exotérmica observada en previas reacciones.

Para ABSSB014 se incrementó al doble la cantidad empleada por los monómeros HEMA y AM presentes en la reacción, dicho cambio se hace evidente en el perfil de temperatura pues al incrementar la cantidad de los monómeros el calor generado también es mayor, esto se observa cualitativamente por medio del incremento de temperatura hasta 81° C a los 20 min.

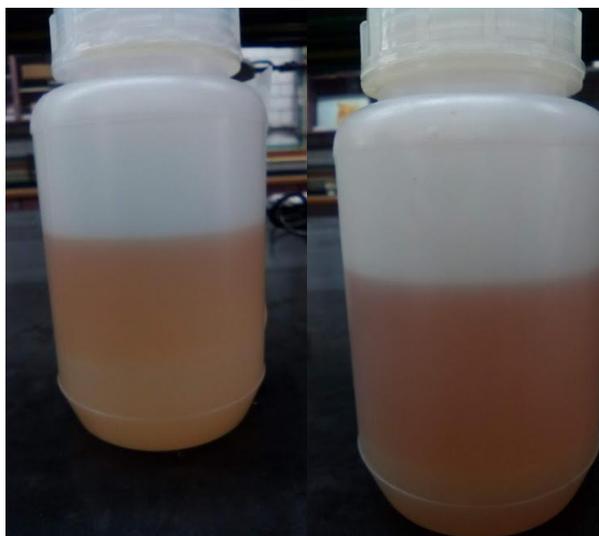
En la reacción ABSSB015 En el reactor se cargó Agua con HEMA y AM, se recirculó agua hasta que llegara a una temperatura de 70° C, paralelamente se realizó la emulsión agregando primeramente los 2 tensoactivos, fragancia, agua y PAm agitando vigorosamente por alrededor de 20 minutos, se alimentó la emulsión y se dejó que reaccionara por alrededor de 150 minutos. En esta ocasión se incrementó la relación monómeros fragancia a 1:5 manteniendo la relación fragancia/tensoactivo en 2:1.

En la reacción ABSSB016 En el reactor se cargaron primeramente los 2 tensoactivos, se disolvieron la fragancia en agua y posteriormente se agregaron con HEMA y AM , se recirculó agua hasta que llegara a una temperatura de 70° C , a los 100 min se incorporó PAm por medio de la dosificación con bomba a 0.5 ml/min por alrededor de 1 hora ,se dejó media hora más a agitación constante y se dejó enfriar para su pesado.

Debido a la notoria separación de fases de estas últimas reacciones ABSSB009 a ABSSB016, no se les hicieron caracterizaciones ni en tamaño de partícula, ni en reometría.



**Figura 16: Productos de reacción de izquierda a derecha ABSSB012, ABSSB0013 y ABSSB014.**



**Figura 17: Producto de reacción de izquierda a derecha ABSSB015 y ABSSB01**

### SR3 COPOLIMERIZACIÓN EN MASA

La reacción se efectuó en un molde encerado con papel teflón, circular de 20 cm en el que se fueron incorporando cada uno de sus componentes: HEMA, AM, PSSNa, Fragancia y PAm, con un % de fragancia de 50 %, véase Tabla 9. Posteriormente fue llevado a una estufa a una temperatura de 70° C durante una hora. El objetivo de esta reacción fue la obtención de un polvo con alta concentración de fragancia para que posteriormente fuera dispersado en agua.

Como se observa en la Figura 18, hay presencia de un precipitado con textura pastosa inmerso en un líquido amarillento (fragancia), lo que sugiere que se requirió de mayor tiempo de reacción para efectuar la polimerización completamente.



**Figura 18: Polímero ABSSB017**

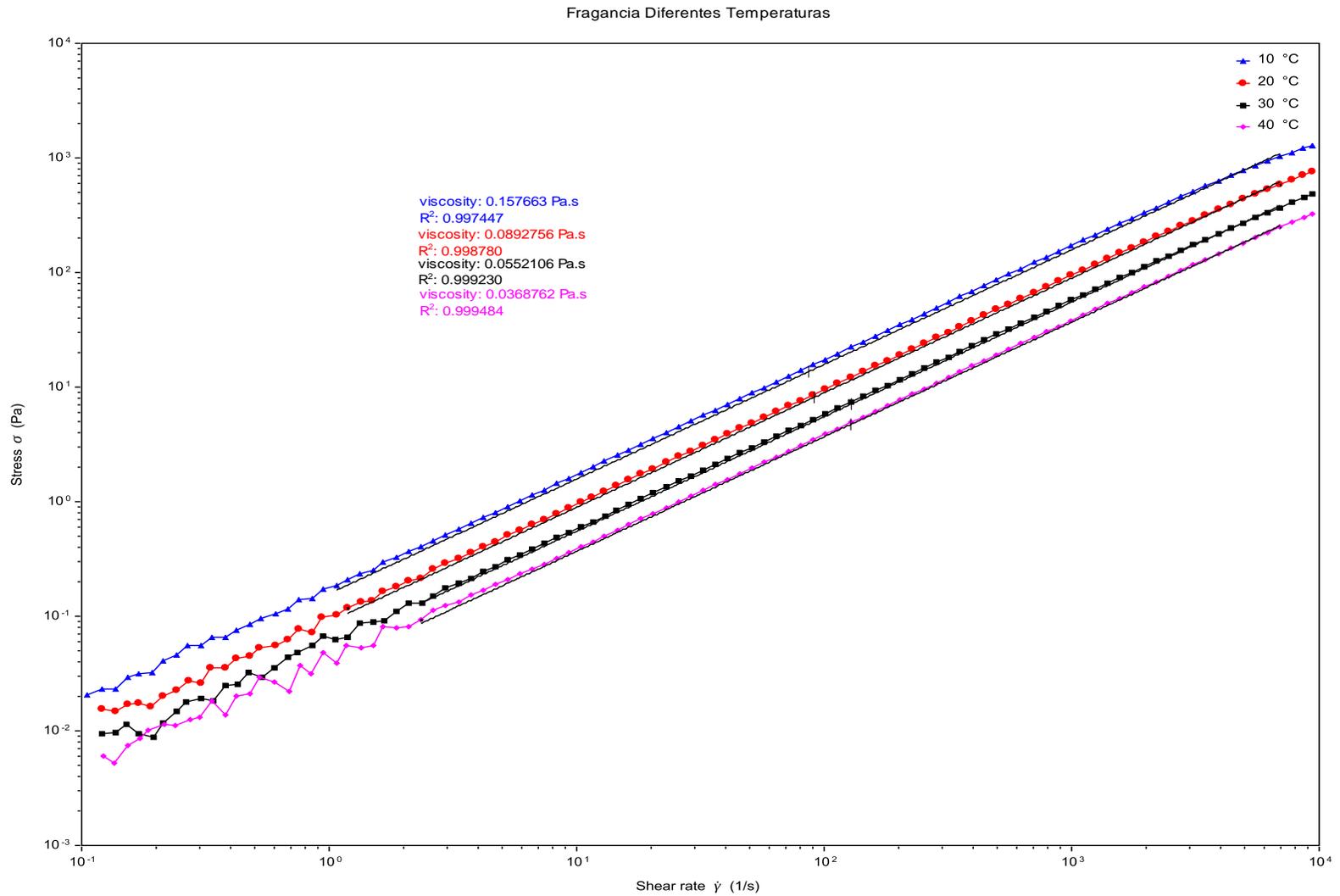
### CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Como primer paso en la caracterización reológica se hicieron las pruebas donde se obtuvieron las curvas de logaritmo del esfuerzo vs logaritmo de la rapidez de corte a diferentes temperaturas, para la fragancia empleada en las reactadas 006 a 008. Se mide a su vez la viscosidad del agua a esas mismas condiciones. La fragancia empleada, muestra en casi todo el intervalo de rapidez de corte en el que se trabajó un comportamiento Newtoniano, gráfico 10. Sin embargo, a rapidez de corte muy altas empieza a mostrar adelgazamiento. En la tabla 13 se muestran los valores de viscosidad de la fragancia y del agua a las temperaturas de trabajo.

Al empalmar los gráficos del  $\log(\eta)$  vs  $\log(\dot{\gamma})$  de la fragancia a distintas temperaturas y la emulsión ABSSB006, se observa que la fragancia en casi todo el intervalo de análisis de la emulsión resultante presenta un comportamiento newtoniano, como se observa en el gráfico 1. Por esta razón, al considerar la contribución del comportamiento de la fragancia dentro del modelo de Carreau-Yasuda a modificar para las emulsiones se considerará como newtoniano.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa*s)	
	Agua	Fragancia
		Modelo Newtoniano (Gráfico 17)
10	$2.76332 \times 10^{-3}$	0.1582801
20	$2.40175 \times 10^{-3}$	0.0895783
30	$2.16156 \times 10^{-3}$	0.05537135
40	$1.99026 \times 10^{-3}$	0.03688074

**Tabla 13: Viscosidades del agua y de la fragancia a diferentes temperaturas.**



**Gráfico 10: Comportamiento reológico de la fragancia comercial**

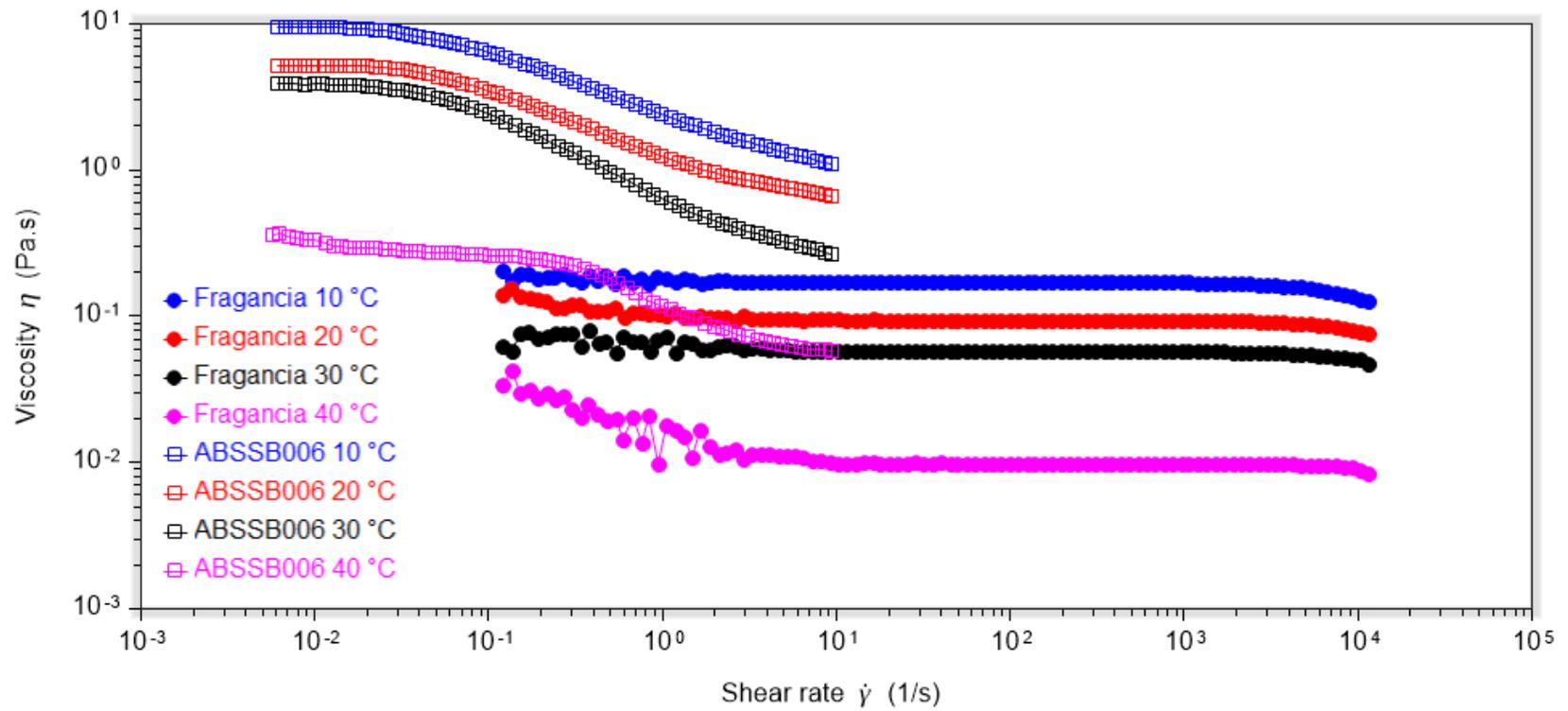


Gráfico 11 Comportamiento reológico  $\log(\eta)$  vs  $\log(\dot{\gamma})$  de la fragancia y de la emulsión ABSSB006 empleada.

Primero se tomaron los datos de viscosidad de la fragancia de la tabla 13 a diferentes temperaturas y se graficaron contra el inverso de la temperatura, correspondiente al modelo de Arrhenius, gráfico 12. La ecuación queda representada como sigue:

$$\eta_{fragancia} = \eta *_{fragancia} e^{\frac{E_{fragancia}}{RT}}$$

Los valores para las constantes al modelo de Arrhenius obtenidas fueron:

El factor preexponencial:

$$\eta *_{fragancia} = 3.8122 \times 10^{-8} \text{ Pa s}$$

El cociente de la energía de activación entre la constante de los gases R:

$$\frac{E_{fragancia}}{R} = 4.3082 \times 10^3$$

El cuadrado del coeficiente de correlación:

$$R^2 = 0.99798$$

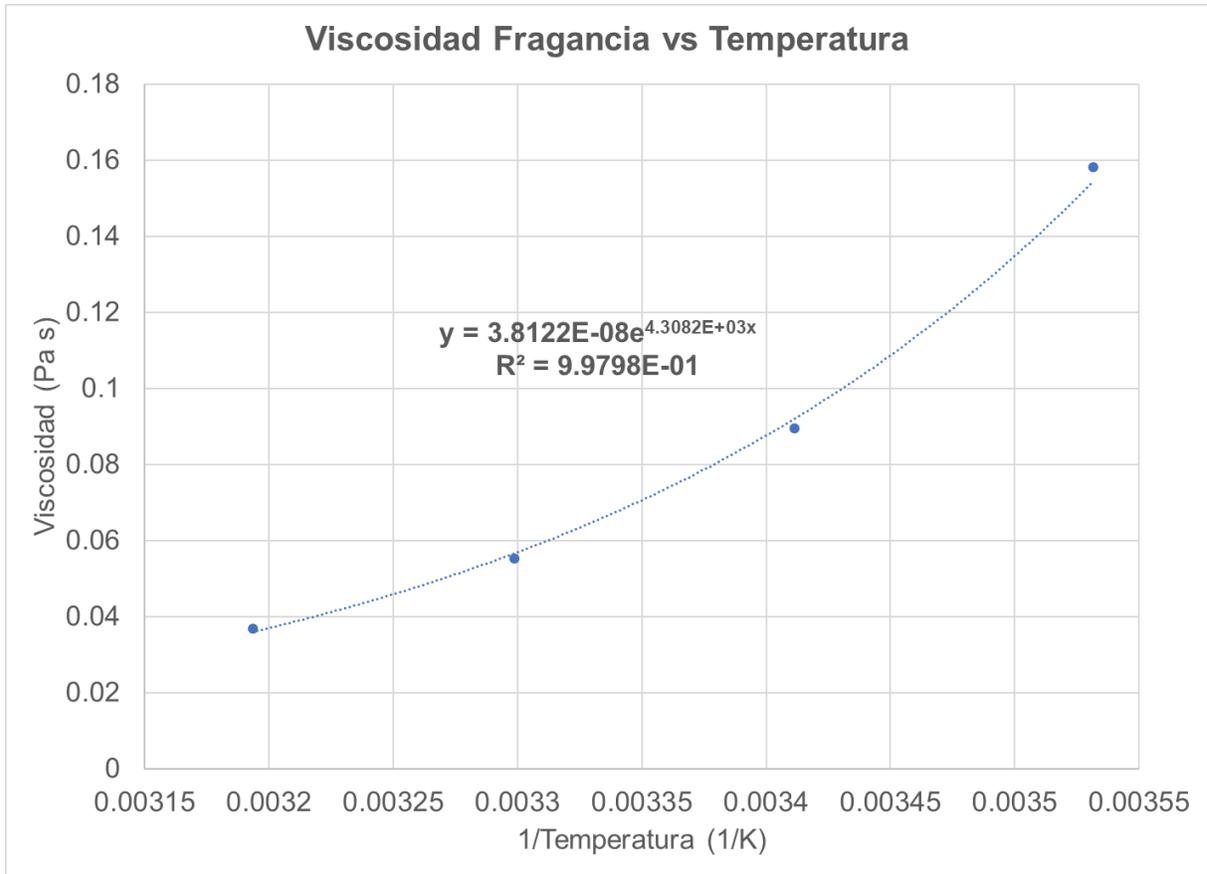


Gráfico 12: Viscosidad vs inverso de la temperatura (modelo de Arrhenius) para la fragancia empleada en las emulsiones ABSSB006 a 008.

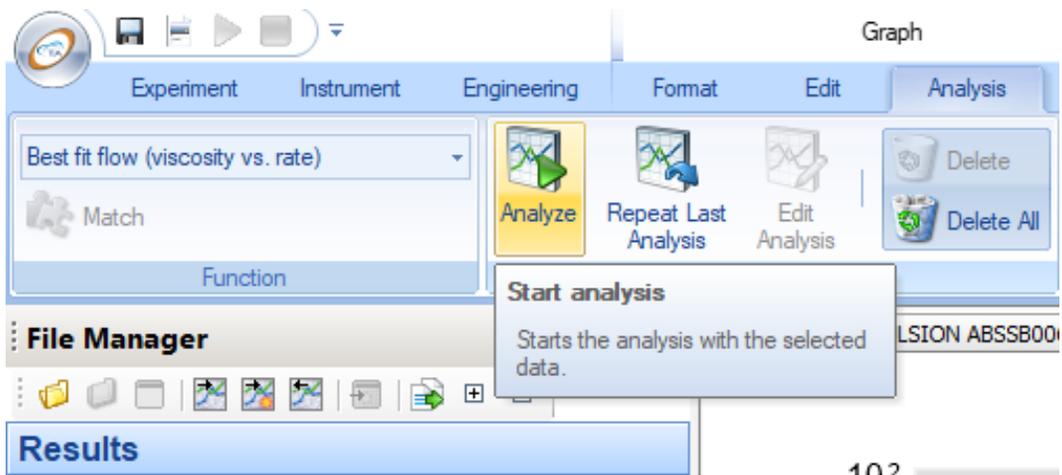


Figura 19: Impresión de pantalla del software TRIOS® donde se observa la pestaña de análisis con la opción de buscar el modelo que mejor ajuste los datos experimentales de viscosidad vs rapidez de corte.

El modelo empleado para el ajuste de los valores experimentales de las curvas fue el Carreau-Yasuda. La razón de haber seleccionado este modelo fue porque presentó el mejor coeficiente de correlación calculado en el software TRIOS® de TA Instruments. Esta paquetería analiza los datos adquiridos en el reómetro. Tiene una función de análisis, que permite elegir el mejor modelo que ajuste los datos obtenidos, esto dentro de todos los modelos contenidos en el TRIOS®, figura 19.

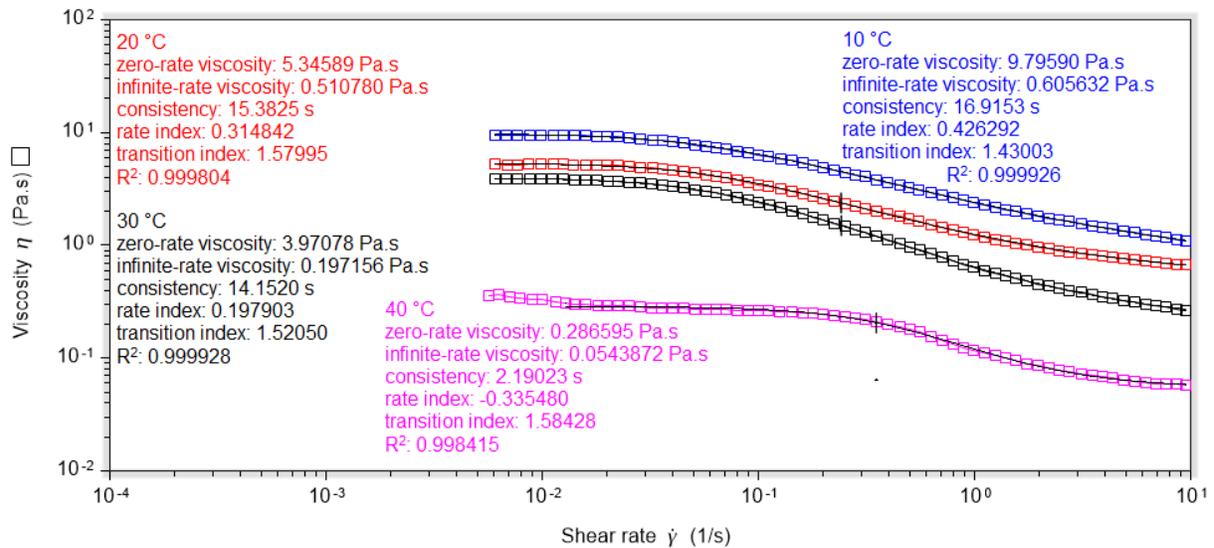
El modelo Carreau-Yasuda es un modelo de cinco parámetros el cual se describe con la ecuación siguiente:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_{0N} - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (k \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}}$$

**Ecuación 3 1**

Donde  $\eta$  (Pa s) representa el valor de viscosidad de la emulsión (ABSSB006 en este caso),  $\eta_{0N}$  (Pa s) es el valor de viscosidad de la emulsión que presenta en el primer plato newtoniano.  $\eta_{\infty}$  (Pa s) es el valor de viscosidad de la emulsión que presenta a rapidezces de corte infinitas (valor de viscosidad en el segundo plato newtoniano).  $k$  (1/s) se conoce como la consistencia y es una constante de tiempo característica con las mismas unidades que presente la rapidez de corte.  $\dot{\gamma}$  (s) es la rapidez de corte aplicada.  $a$  es el parámetro que describe la transición entre la región del plato newtoniano y la región de la ley de potencia.  $n$  es el índice de la ley de potencia.

Este modelo se utiliza para ajustar los datos de un fluido que tiene una región de viscosidad infinita baja o alta y con una región de ley de potencia en el medio. El parámetro  $a$  ajusta la transición entre la meseta newtoniana y la región de la ley de potencia. Si bien este modelo es una extensión del modelo clásico de Carreau, su mayor ventaja es que nos representa una función continua para cualquier valor de rapidez de corte  $\dot{\gamma} \geq 0$ .



Resumen de parámetros Carreau-Yasuda a diferentes temperaturas					
Temperatura (°C)	$\eta_{0N}$ (Pa s)	$\eta_{\infty}$ (Pa s)	$k$ (1/s)	$a$ (adim.)	$n$ (adim.)
10	9.7959	0.605632	16.9153	1.43003	0.426292
20	5.34589	0.510780	15.3825	1.57995	0.314842
30	3.97078	0.197903	14.1520	1.52050	0.197903
40	0.58659	0.054387	2.1902	1.58428	-0.335480

**Gráfico 13: Comportamiento reológico log ( $\eta$ ) vs log ( $\dot{\gamma}$ ) de la emulsión ABSSB006 a diferentes temperaturas y el resumen de los parámetros de ajuste para el modelo de Carreau-Yasuda obtenidos del software TA Instruments TRIOS® v4.1.1.33073.**

A este modelo de Carreau-Yasuda se busca incorporar modelos adicionales que describan el comportamiento reológico de la emulsión, pero integrando aspectos como el tamaño de partícula y el volumen ocupado por las partículas dispersas y esto también en función de la temperatura. Para ello se toman las siguientes consideraciones:

- 1) Se considera que  $\eta_{0N}$ , el valor de viscosidad de la emulsión que presenta en el primer plato newtoniano se puede describir en función de la fracción volumen de la fragancia dispersa y la temperatura de trabajo, mediante el modelo de Pal-Rodhes:

$$\eta_{0N} = \eta_{fragancia} (1 + K_0 K_F(\dot{\gamma}) \phi)^{-\nu}$$

### Ecuación 3 2

Pero para este modelo se considera:

$\eta_{fragancia} = \eta *_{fragancia} e^{\frac{E_{fragancia}}{RT}}$ ,  $K_{F(\dot{\gamma})} = 1$  debido a que estamos analizando la zona de plato newtoniano, donde no hay cambio, de esta constante respecto de la rapidez de corte. Se considera el valor del exponente  $\nu = 2.5$ . La constante  $K_0$  se ajustó empleando el modelo de Yan  $K_0 = K_{(T,P)}K_{d_m}$ . Pero en este caso se considera el producto de ambas constantes como sigue:

$$K_0 = A_1 K_{(d_m)} + \frac{A_2 K_{(d_m)}}{T} + \frac{A_3 K_{(d_m)} P}{T^2} + \frac{A_4 K_{(d_m)} P^2}{T^3} = Ka_1 + \frac{Ka_2}{T} + \frac{Ka_3}{T^2} + \frac{Ka_4}{T^3}$$

### Ecuación 3 3

Así las constantes  $Ka_1, Ka_2, Ka_3, Ka_4$  se pueden obtener mediante una regresión polinomial en Excel. El inconveniente es que al no haber llevado a cabo pruebas reológicas de emulsiones estables con distintos tamaños de partícula no es posible conocer los coeficientes de la expresión  $K_{(d_m)}$  y las constantes  $A_1, A_2, A_3, A_4$  de la expresión  $K_{(T,P)}$ . Se considera  $\phi = 0.44$  como se había calculado previamente.

Así la ecuación para el valor de viscosidad para la zona del plato newtoniano queda:

$$\eta_{0N} = \eta *_{fragancia} e^{\frac{E_{fragancia}}{RT}} \left( 1 + \left[ Ka_1 + \frac{Ka_2}{T} + \frac{Ka_3}{T^2} + \frac{Ka_4}{T^3} \right] \phi \right)^{-\nu}$$

### Ecuación 3 4

- 2) Se considera que  $\eta_{\infty}$  (Pa s) el valor de viscosidad de la emulsión se presenta a rapidezces de corte infinitas (valor de viscosidad en el segundo plato newtoniano), presenta las mismas características que  $\eta_{0N}$ , por lo que se podrá ajustar a un modelo de Pal-Rodhes considerando la constante  $K_0$  una función de Yan y la viscosidad de la fase dispersa la de la fragancia:

$$\eta_{\infty} = \eta *_{fragancia} e^{\frac{E_{fragancia}}{RT}} \left( 1 + \left[ Ka_{1inf} + \frac{Ka_{2inf}}{T} + \frac{Ka_{3inf}}{T^2} + \frac{Ka_{4inf}}{T^3} \right] \phi \right)^{-\nu}$$

### Ecuación 3 5

- 3) Los valores de la consistencia  $k$  y  $a$  el parámetro que describe la transición entre la región del plato newtoniano y la región de la ley de potencia, se consideran respectivamente funciones polinómicas de tercer grado en función del inverso de la temperatura:

$$k = k_1 + \frac{k_2}{T} + \frac{k_3}{T^2} + \frac{k_4}{T^3}$$

$$a = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3}$$

- 4) Los valores de  $n$  el índice de la ley de potencia, se considera una función polinómica de segundo grado en función del inverso de la temperatura:

$$n = n_1 + \frac{n_2}{T} + \frac{n_3}{T^2}$$

Así la ecuación completa integrando todos estos elementos, de lo que llamaremos el modelo Carreau-Yasuda-Pal-Rodhes modificado (CYPR modificado) en función de la temperatura y la fracción de fracción dispersa (fragancia), quedaría como sigue:

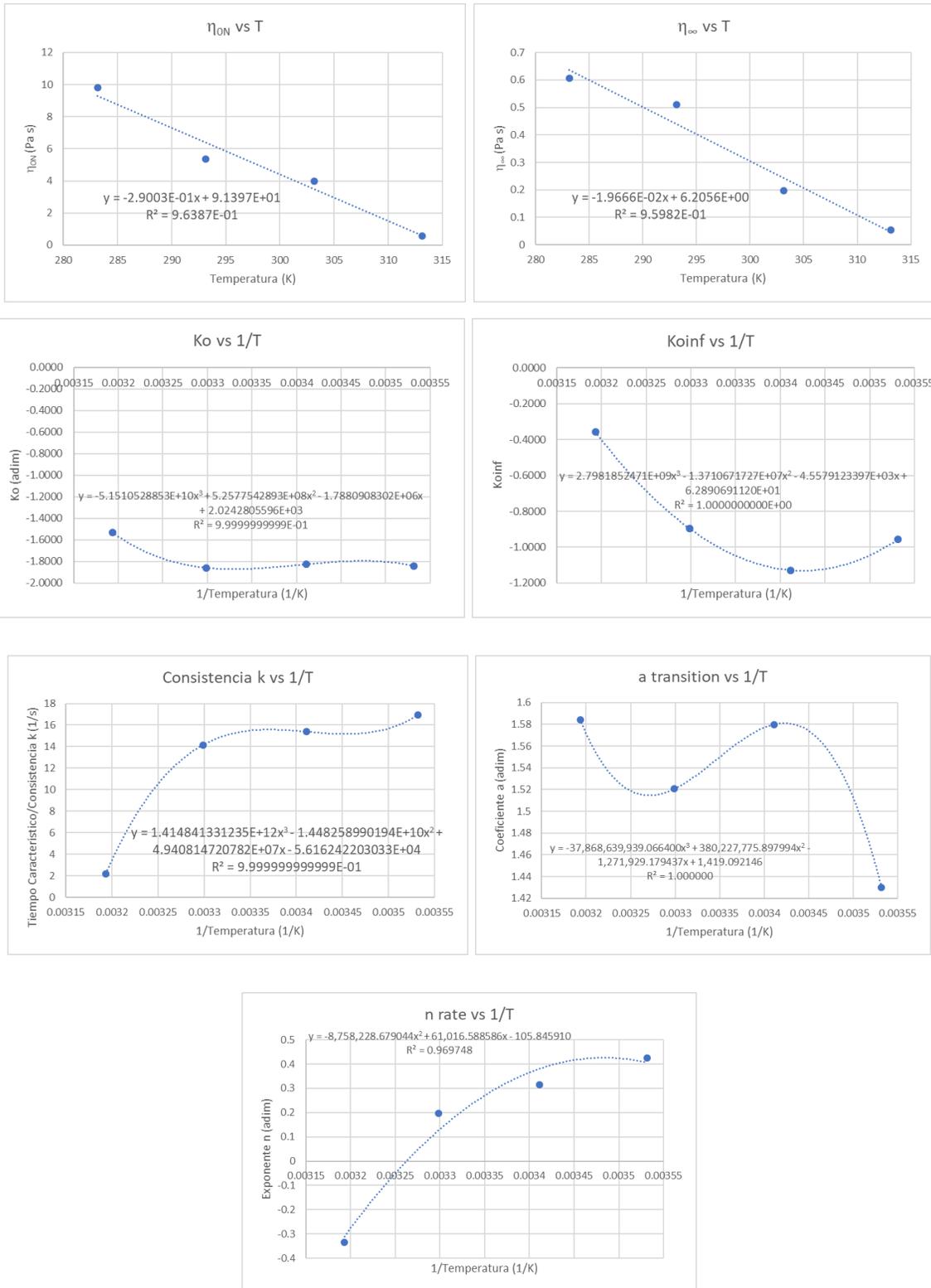
$$\eta = \eta_{fragancia} e^{\frac{E_{fragancia}}{RT}} \left[ \left( 1 + \left[ Ka_{1inf} + \frac{Ka_{2inf}}{T} + \frac{Ka_{3inf}}{T^2} + \frac{Ka_{4inf}}{T^3} \right] \phi \right)^{-n} + \left( \left( 1 + \left[ Ka_1 + \frac{Ka_2}{T} + \frac{Ka_3}{T^2} + \frac{Ka_4}{T^3} \right] \phi \right)^{-n} - \left( 1 + \left[ Ka_{1inf} + \frac{Ka_{2inf}}{T} + \frac{Ka_{3inf}}{T^2} + \frac{Ka_{4inf}}{T^3} \right] \phi \right)^{-n} \right) \frac{1}{\left( 1 + \left( \left[ k_1 + \frac{k_2}{T} + \frac{k_3}{T^2} + \frac{k_4}{T^3} \right] \gamma \right)^{\left[ a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} \right]} \right)^{\left[ \frac{n_1 + \frac{n_2}{T} + \frac{n_3}{T^2} - 1}{\left[ a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} \right]} \right]}$$

### Ecuación 3 6

En la tabla 14 se resumen los datos de cada constante obtenidos a partir de los datos experimentales correlacionados y mostrados en el gráfico 14

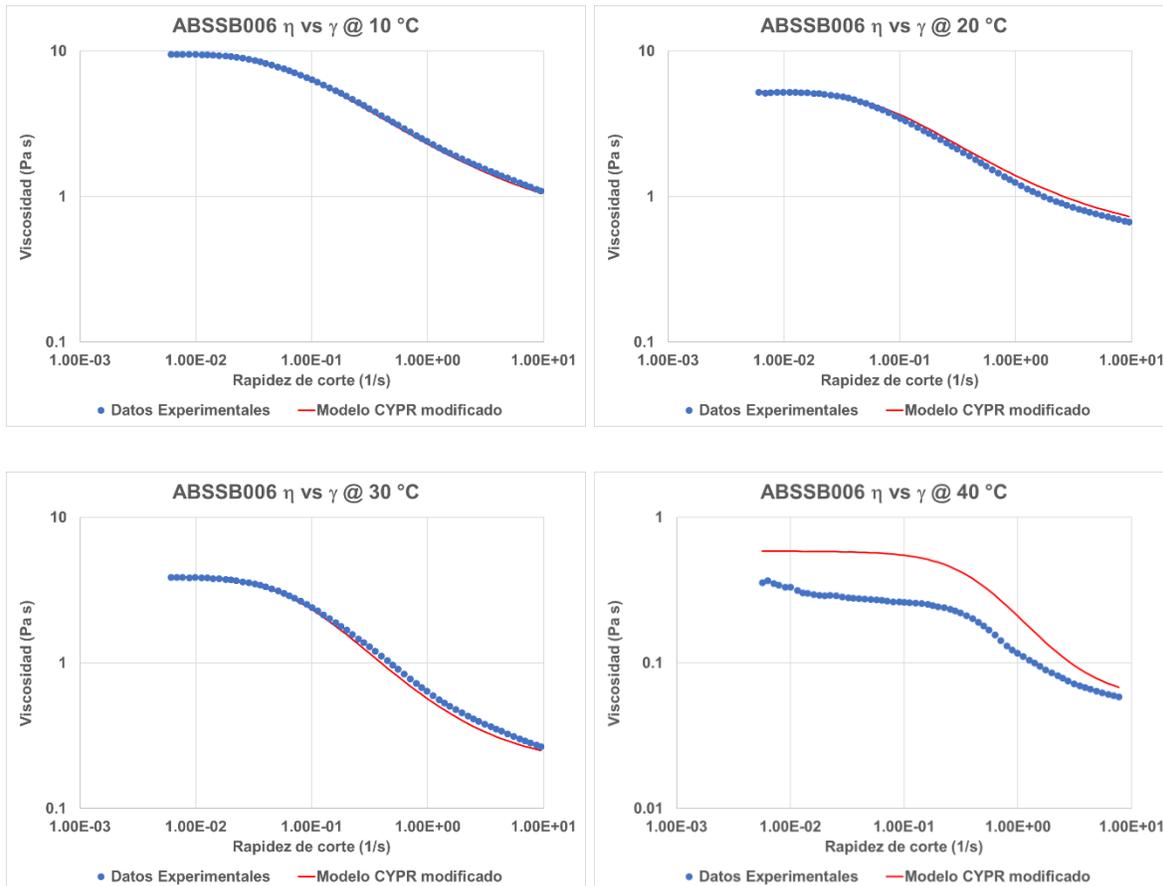
$\eta_{0N}$ (Pa s)		$\eta_{\infty}$ (Pa s)		$k$ (1/s)		$a$ (adim.)		$n$ (adim.)	
$Ka_1$	2.02E+03	$Ka_{1inf}$	6.29E+01	$k_1$	-5.62E+04	$a_1$	1.42E+03	$a_1$	-1.06E+02
$Ka_2$	-1.79E+06	$Ka_{2inf}$	-4.56E+03	$k_2$	4.94E+07	$a_2$	-1.27E+06	$a_2$	6.10E+04
$Ka_3$	5.26E+08	$Ka_{3inf}$	-1.37E+07	$k_3$	-1.45E+10	$a_3$	3.80E+08	$a_3$	-8.76E+06
$Ka_4$	-5.15E+10	$Ka_{4inf}$	2.80E+09	$k_4$	1.41E+12	$a_4$	-3.79E+10		
$R^2$	0.99999	$R^2$	0.99999	$R^2$	0.99999	$R^2$	0.99999	$R^2$	0.96975

**Tabla 14: Valores de las constantes del modelo Carreau-Yasuda-Pal-Rodhes modificado en función de la temperatura y de la fracción volumen de fase dispersa en la emulsión.**



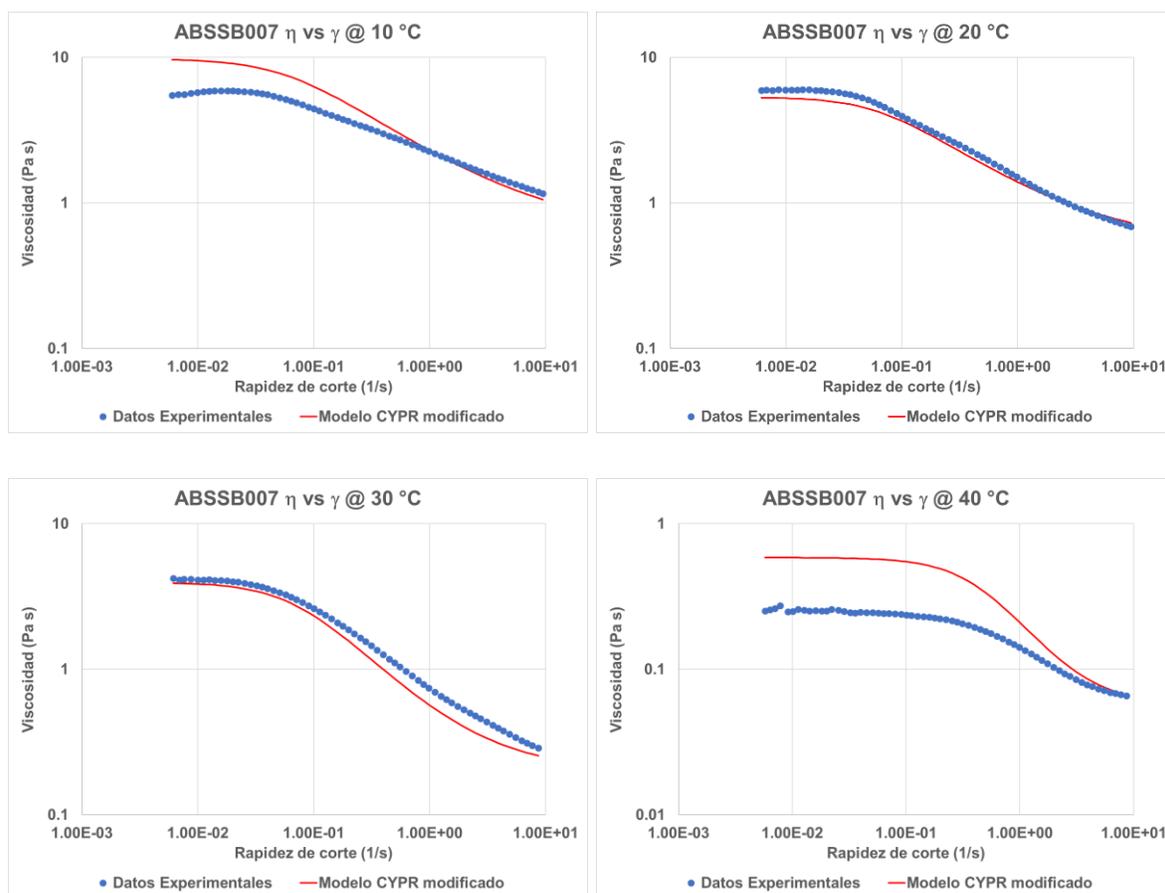
**Gráfico 14: Gráficas experimentales de correlación de los distintos parámetros del modelo propuesto de Carreau-Yasuda-Pal-Rhodes (CYPR modificado) en función de la temperatura.**

Con el modelo CYPR modificado y las constantes obtenidas se reprodujeron los datos experimentales de la emulsión encapsulada ABSSB006 para cada temperatura. En el gráfico 22 se muestran los comparativos entre los datos experimentales de viscosidad en función de rapidez de corte a distintas temperaturas. En estas gráficas se observa que el modelo CYPR modificado ajusta muy bien los datos a 10 °C, 20 °C y 30 °C, no así a 40 °C. El modelo si bien define la misma forma de los datos experimentales, la curva de ajuste se observa desfasada respecto de los datos experimentales. Matemáticamente, la explicación es que el valor del exponente de la ley de potencia  $n$  obtenido por el modelo CYPR modificado ( $n_{CYPR}^{@40\text{ }^\circ\text{C}} = -0.310445904$ ) es menor que el valor obtenido experimentalmente ( $n_{CYPR}^{@40\text{ }^\circ\text{C}} = -0.33548$ ).

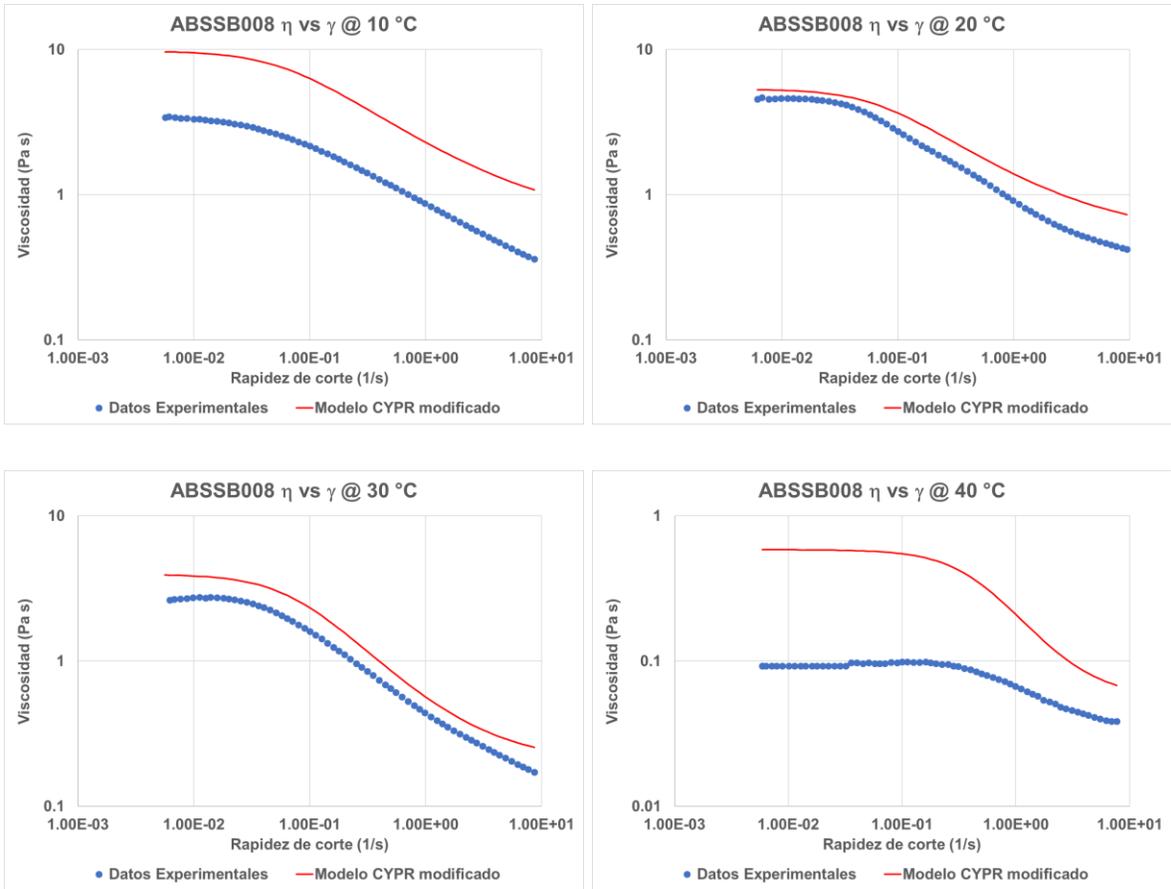


**Gráfico 15: Comportamiento reológico de la emulsión ABSSB006 a diferentes temperaturas. Comparación entre los datos experimentales y el modelo propuesto de Carreau-Yasuda-Pal-Rhodes (CYPR modificado) en función de la rapidez de corte.**

Fenomenológicamente la explicación es que a 40 °C hay una pérdida importante de masa debido a que la fragancia tiene componentes volátiles. Esto se ve reflejado en tanto en el análisis reológico como el análisis termogravimétrico (TGA). La curva de viscosidad vs rapidez de corte en el análisis reológico se observa muy apartada (muy baja viscosidad) en comparación de las curvas de 10 °C a 30 °C. En el análisis termogravimétrico (TGA) se observa que al alcanzar los 40 °C se da una pérdida inmediata de peso tanto por parte de la fragancia como por parte de las emulsiones ABSSB006, 007 y 008. Esto se ve en detalle en la sección siguiente. Cabe señalar que el análisis reológico a 40 °C completo dura 4 minutos, 3 minutos de acondicionamiento y 1 minuto de análisis.



**Gráfico 16: Comportamiento reológico de la emulsión ABSSB007 a diferentes temperaturas. Comparación entre los datos experimentales y el modelo propuesto de Carreau-Yasuda-Pal-Rhodes (CYPR modificado) en función de la rapidez de corte.**



**Gráfico 17: Comportamiento reológico de la emulsión ABSSB008 a diferentes temperaturas. Comparación entre los datos experimentales y el modelo propuesto de Carreau-Yasuda-Pal-Rhodes (CYPR modificado) en función de la rapidez de corte.**

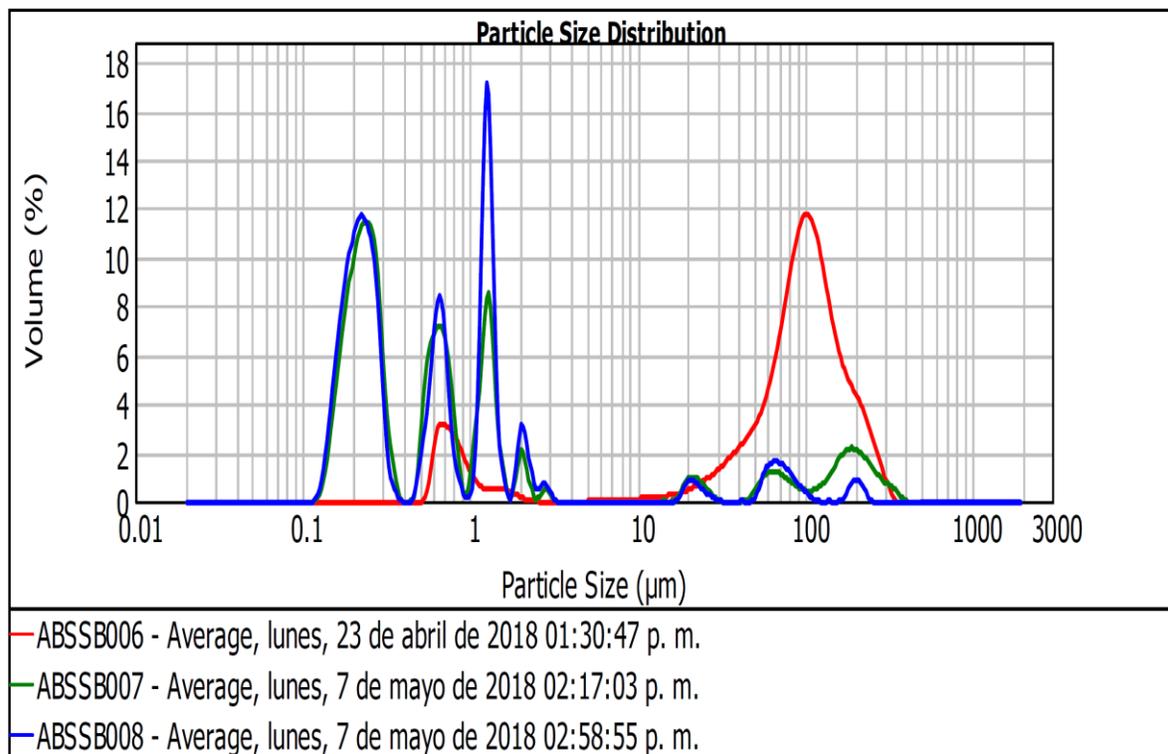
En los gráficos 16 y 17 se tienen los comparativos de los datos experimentales para las emulsiones ABSSB007 y ABSSB008 y las predicciones hechas con el modelo CYPR modificado y las constantes reportadas en la tabla 14

Estas emulsiones en principio son idénticas a la ABSSB006, por lo que debería aplicar este modelo CYPR modificado a las tres emulsiones. Sin embargo, como podemos ver en los gráficos 16 y 17 su comportamiento reológico es diferente entre ellas. La razón no se sabe con certeza, ya que, si bien la formulación es químicamente la misma y se les da el mismo tratamiento, no son iguales en su comportamiento reológico, ni en su distribución de tamaños de partícula. Esto nos da un indicio de que el sistema de agitación-emulsificación debe ser revisado, no está siendo reproducible, ya que, al ser tres muestras iguales en formulación, no estamos obteniendo la misma forma en la distribución de tamaños de partícula y por

ende comportamiento reológico y con ello diferencias significativas en la liberación de la fragancia (observada en TGA) y el tiempo de sedimentación estimado.

En el gráfico 18 se observa que la emulsión ABSSB006 es diferente en distribución que las emulsiones ABSSB007 y 008, las cuales comparten el mismo perfil, aunque no la misma abundancia de tamaños de partícula.

Al basar el cálculo de las constantes en los datos experimentales de la emulsión ABSSB006 se explica la razón del porque el modelo CYPR modificado no predice para las emulsiones ABSSB007 y 008. Los valores que se observan con mayores diferencias entre las emulsiones por las distintas distribuciones de tamaños de partícula son el de la viscosidad de la emulsión que presenta en el primer plato newtoniano  $\eta_{0N}$  y el valor de la viscosidad de la emulsión que presenta a rapidezces de corte infinitas (valor de viscosidad en el segundo plato newtoniano)  $\eta_{\infty}$  y el valor de la consistencia  $k$ . Con ello los valores de las constantes  $Ko$  se verían modificadas en cada caso.



**Gráfico 18: Comparación de la distribución de tamaños de partícula de las emulsiones ABSSB006, 007 y 008.**

ABSSB006		ABSSB007		ABSSB008	
$t_s$	21 días	$t_s$	928 días	$t_s$	977 días
$t_{s/10\% \text{ pp}}$	4.15 h	$t_{s/10\% \text{ pp}}$	2.38 h	$t_{s/10\% \text{ pp}}$	2.70 h

Tabla 15: Tiempos de sedimentación total ( $t_s$ ) y de sedimentación del 10 % de la emulsión ( $t_{s/10\% \text{ pp}}$ ) estimados para las emulsiones ABSSB006, 007 y 008 basados en el modelo de velocidad de cremado de una emulsión para evaluar su estabilidad.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Comparación de la pérdida en peso de la fragancia con y sin polimero

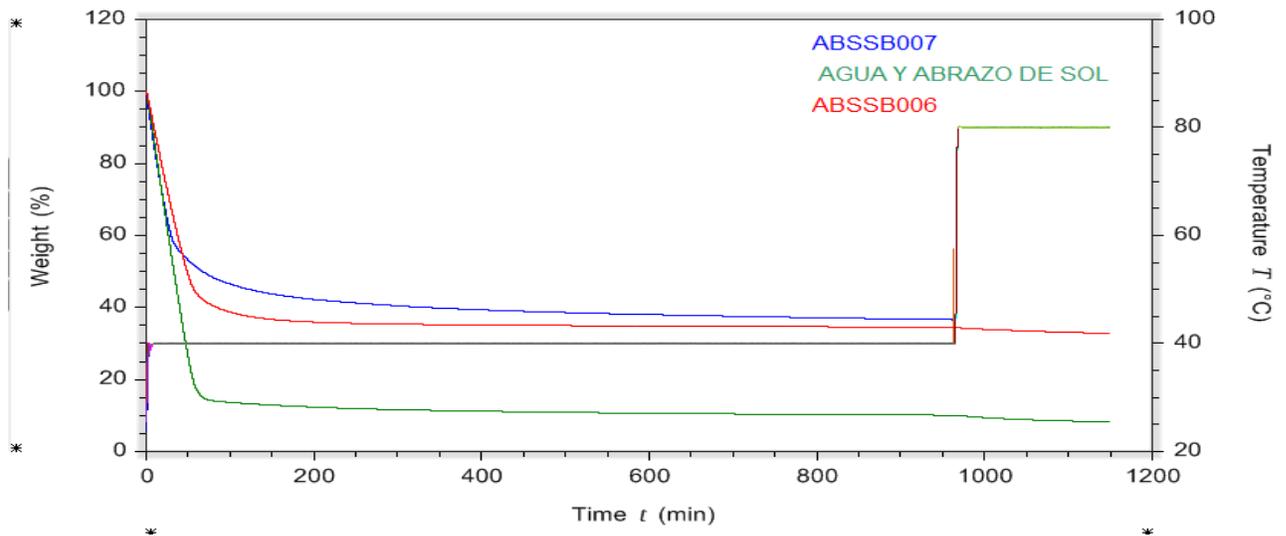


Gráfico 19: Pérdida en peso fragancia con y sin polímero

Como podemos ver, el comportamiento de desorción que presentan las emulsiones es similar al encontrado (Rumeysa Tekin, 2015) en el encapsulamiento de Triplal en zeolita, este comportamiento consta de 3 etapas: La primer etapa es aquella en la que ocurre una rápida desorción debida a los componentes más volátiles, la etapa intermedia o de lenta desorción en la que las “notas medias” del perfume volatilizan debido tanto a las fuerzas de cohesión propias de cada molécula y por fenómenos de difusión entre la matriz polimérica. Finalmente, la lenta desorción ocurre debido a la retención de fragancia en la matriz polimérica.

Se distingue el efecto de la polimerización en la liberación de la fragancia, puesto que si analizamos el tiempo necesario para alcanzar un 50% de perdida se obtiene que para la dispersión agua-fragancia le toma solo 30 minutos, en cambio para la

emulsión ABSSB006 toma alrededor de 49 minutos y para la emulsión ABSSB007 se requiere poco más de 1 hora para obtener la misma pérdida en masa.

Obviamente esta drástica pérdida de peso es debida a que el 60 % de la emulsión es agua por lo que el mantener una pérdida de masa alrededor del 40% implica que se logre mantener la fragancia inmersa en el polímero.

En la emulsión ABSSB006 se presenta una pérdida de 1.04% masa /min hasta alrededor de los 50 minutos, en cambio en la emulsión ABSSB007 la perdida es de 1.35% masa/minuto, pero con una menor duración de esta desorción rápida, pues solo llega a 29 minutos. Al analizar la dispersión fragancia-agua, podemos notar que la que la perdida en peso se da a una rapidez de 1.49%/min llegando hasta los 56 minutos con una % masa de 51.91 .Al observar la perdida en peso a una temperatura de 80 °C podemos resaltar que la perdida en peso es muy pequeña de alrededor del 1 % pues va de 10.081% en el minuto 965 a 9.42% para los 1000 minutos en la dispersión agua-fragancia. En la emulsión ABSSB006 la perdida va de 34.51% a 33.95%.

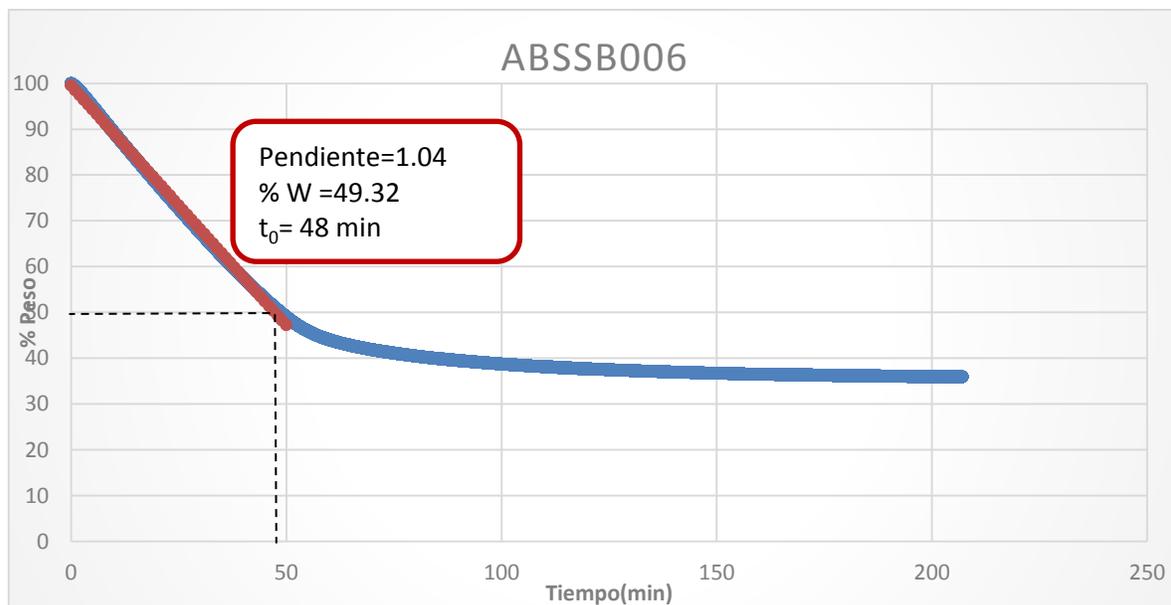


Gráfico 20:Rapidez de perdida en masa de ABSSB06

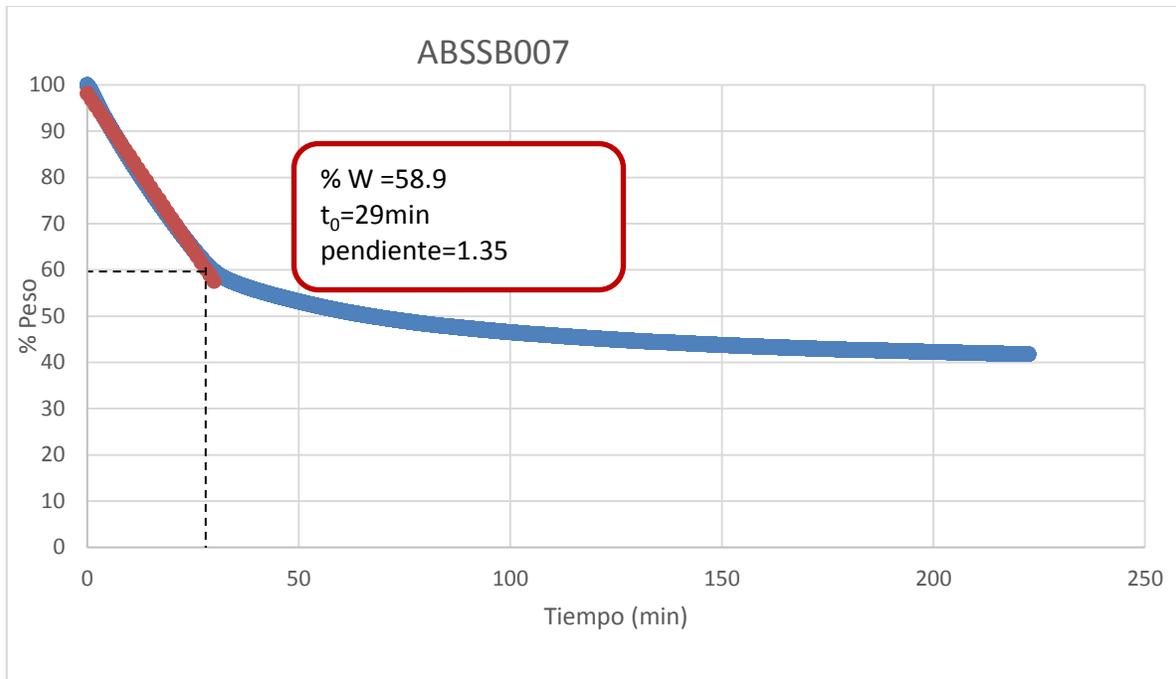


Gráfico 21: Rapidez de pérdida de masa ABSSB007

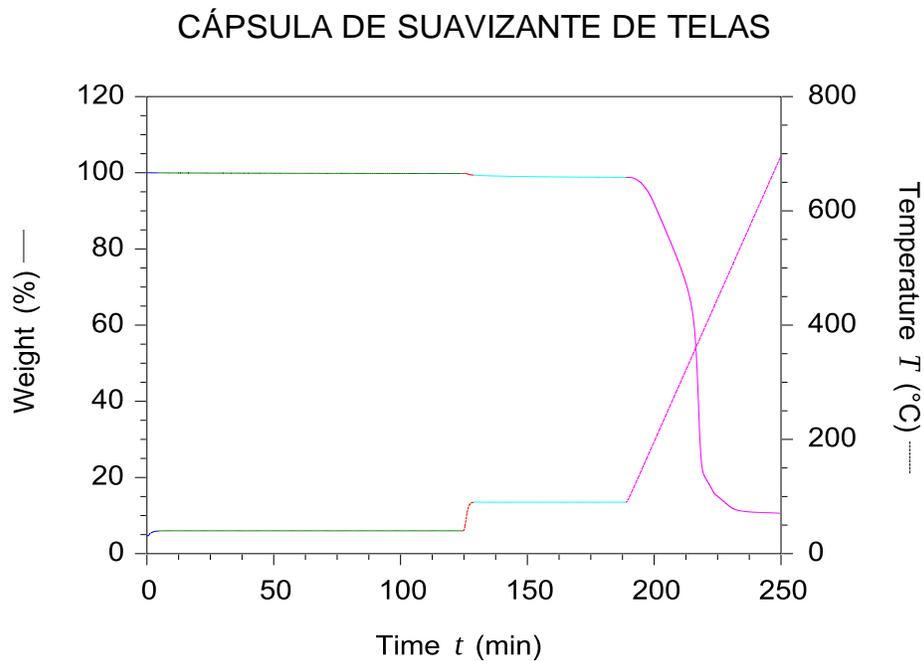


Gráfico 22: Pérdida en peso de capsula de suavizante

Al analizar la muestra de una cápsula de suavizante resulta evidente que la cápsula es estable hasta temperaturas superiores a 90°C pues la pérdida en peso es de menos de 2%, de 100 a 98.7%. En cambio se tiene que a temperaturas superiores el cambio ya no es muy notorio pues va de 11.70 % a 512°C a 10.66% a 670°C.

Contrastando ambas muestras podemos notar que la liberación controlada de fragancia posee muchos factores que intervienen como el tipo de componentes de la fragancia, en la emulsión obtenida se tiene gran cantidad de compuestos la mayoría alcoholes y acetatos, en cambio la capsula analizada tiene presencia de éteres como eucaliptol, (Sansukcharearnpon et al, 2010) estudió la liberación de diversas fragancias ,encontrando que eucaliptol y mentol exhiben una liberación más lenta frente a acetatos y terpenos como 4-terbutilcicloacetato y limoneno.

Otro de los factores implicados en la rapidez de liberación es el pH ya que (Yuxy et al, 2018) ha estudiado la influencia de la velocidad de liberación de fragancia con el pH de tal forma que bajo condiciones acidas la liberación es llevada a cabo a una velocidad más rápida que bajo condiciones neutras.

## CONCLUSIONES

El proceso de polimerización en emulsión al igual que los otros procesos de polimerización involucran una gran variedad de factores que afectan las características del producto final, dependen tanto de las características fisicoquímicas de los monómeros, tensoactivo y fase dispersa. Factores como el pH, tipo de tensoactivo, fracción volumétrica de fase dispersa, velocidad de agitación, relación de monómeros fueron estudiados en este trabajo.

Se obtuvo una emulsión estable mediante proceso semicontinuo con un % fragancia-agua de 20-60 por la incorporación de una mezcla de tensoactivo aniónico-no iónico con tamaños de partícula menores a 100 micrómetros, carácter pseudoplástico y con capacidad de retención de la fragancia.

Factores como el pH y tamaño de partícula tienen relación con la velocidad de liberación de tal forma que a condiciones neutras y tamaños de partícula pequeños la liberación se da a una rapidez menor.

## **RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO**

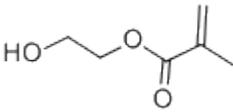
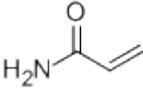
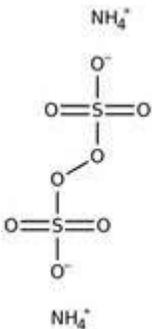
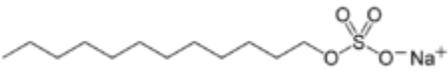
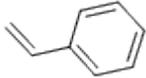
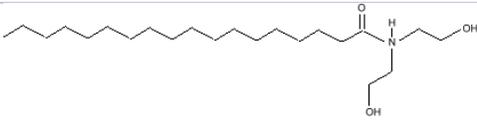
A pesar de que el polímero ABSSB006 ha resultado poseer capacidad de retención y ser factible para su procesamiento es necesario incrementar la cantidad de fragancia a encapsular, modificando relación de monómeros o incluso mediante la realización de emulsión inversa debido al incremento de la fracción volumétrica.

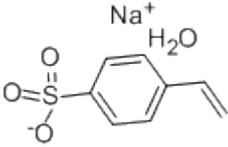
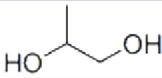
Es necesario mantener un mejor control del tamaño de partícula que permita obtener una emulsión con mayor estabilidad, evitando así la coalescencia. Probar políticas de adición distintas, incrementar la velocidad de agitación, emplear ultrasonificación, modificación en los tensoactivos, incorporación de alcohol polivinílico o incluso cambios en el proceso son factores por estudiar para futuras prácticas.

Una vez obtenida una emulsión con mayor cantidad de fragancia encapsulada será pertinente tanto la realización de pruebas de adhesión a fibras textiles como la determinación de la viabilidad económica de tal forma que sea factible su escalamiento a nivel industrial.

# APÉNDICE 1

## REACTIVOS

REACTIVO	CAS	MARCA	Estructura
<b>HEMA -Metacrilato de 2-hidroxietileno</b>	868-77-9	Industrial	
<b>Acrilamida</b>	79-06-1	FLUKA	
<b>Persulfato de Amonio</b>	7727-54-0	SIGMA-ALDRICH	
<b>Tensoactivo Aniónico-Alpha step MC 48-2 Sulfolaurato de disodio</b>	149458-07-1	STEPAN	
<b>Estireno</b>	100-42-5	Sigma-Aldrich	
<b>Tensoactivo aniónico -Ninol 40 CO-COCAMIDA DEA</b>	68603-42-9	STEPAN	

<b>P-estiren sulfonato de sodio</b>	123333-94-8	SIGMA ALDRICH	
<b>Propilenglicol</b>	57-55-6	Essencefleur	
<b>Agua Desionizada</b>	7732-18-5		
<b>Fragancia 1</b>		Essencefleur	
<b>Fragancia 2</b>		Essencefleur	
<b>Fragancia 3</b>		Essencefleur	

## APÉNDICE 2

### CARACTERÍSTICAS DE COMPONENTES DE FRAGANCIA 1

COMPONENTE	CARACTERÍSTICA
1	Alcohol derivado de benceno
2	Éster de ácido acético
3	Diéster derivado de ácido ftálico
4	Alcohol terpenoide acíclico
5	Éster derivado de ácido salicílico
6	Aldehído derivado de compuesto bencílico
7	Compuesto heterocíclico
8	Diéster derivado de ácido ftálico
9	Éster derivado de compuesto bencílico
10	Éster derivado de compuesto bencílico
11	Compuesto heterocíclico de suave olor almizclado-floral
12	Isómero de alcohol terpenoide
13	Mono terpenoide presente en la naturaleza
14	Éster de compuesto bencílico
15	Éster de ácido acético

## APÉNDICE 3

Componente	$\delta(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Monómero	$\delta(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$
1	24.95	HEMA	21.54
2	18.06	AM	20.67
3	20.61		
4	20.07		
5	29.36		
6	19.96		
7	18.74		
8	22.52		
9	20.06		
10	19.92		
11	19.07		
12	21.27		
13	21.1		
14	17.99		
15	18.72		
16	21.51		
17	24.14		
18	18.31		
19	20.52		
20	20.83		
21	17.88		
22	25.6		
23	21.29		
24	24.61		
25	16.45		
26	32.12		
27	19.1		
28	19.64		
29	21.8		
30	15.5		
31	26.15		
32	27.12		
33	18.3		
34	22.71		
35	16.9		
36	18.25		
37	22.37		
38	21.78		
39	17.37		
40	19.43		
41	17.85		
42	18.44		

## APÉNDICE 4

Valores de contribución de grupos reportados en (van Krevelen & te Nijenhuis, 2009) para el cálculo de energías de cohesión y volúmenes molares (método de Fedor):

Group	$E_{\text{coh}}$ (J/mol)	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>3</sub>	4710	33.5
-CH <sub>2</sub> -	4940	16.1
>CH-	3430	-1.0
>C<	1470	-19.2
=CH <sub>2</sub>	4310	28.5
=CH-	4310	13.5
>C=	4310	-5.5
-HC≡	3850	27.4
-C≡	7070	6.5
Phenyl	31,940	71.4
Phenylene (o, m, p)	31,940	52.4
Phenyl (trisubstituted)	31,940	33.4
Phenyl (tetrasubstituted)	31,940	14.4
Phenyl (pentasubstituted)	31,940	-4.6
Phenyl (hexasubstituted)	31,940	-23.6
Ring closure 5 or more atoms	1050	16.0
Ring closure 3 or 4 atoms	3140	18.0
Conjugation in ring for each double bond	1670	-2.2
Halogen attached to carbon atom with double bond	-20% of $E_{\text{coh}}$ of halogen	4.0
-F	4190	18.0
-F (disubstituted)	3560	20.0
-F (trisubstituted)	2300	22.0
-CF <sub>2</sub> - (for perfluoro compounds)	4270	23.0
-CF <sub>3</sub> (for perfluoro compounds)	4270	57.5
-Cl	11,550	24.0
-Cl (disubstituted)	9630	26.0
-Cl (trisubstituted)	7530	27.3
-Br	15,490	30.0
-Br (disubstituted)	12,350	31.0
-Br (trisubstituted)	10,670	32.4
-I	19,050	31.5
-I (disubstituted)	16,740	33.5
-I (trisubstituted)	16,330	37.0
-CN	25,530	24.0
-OH	29,800	10.0
-OH (disubstituted or on adjacent C atoms)	21,850	13.0
-O-	3350	3.8
-CHO (aldehyde)	21,350	22.3
-CO-	17,370	10.8
-COOH	27,630	28.5
-CO <sub>2</sub> -	18,000	18.0

Group	$E_{\text{coh}}$ (J/mol)	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (carbonate)	17,580	22.0
-C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (anhydride)	30,560	30.0
-HCOO <sup>-</sup> (formate)	18,000	32.5
-CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (oxalate)	26,790	37.3
-HCO <sub>3</sub>	12,560	18.0
-COF	13,400	29.0
-COCl	17,580	38.1
-COBr	24,150	41.6
-COI	29,300	48.7
-NH <sub>2</sub>	12,560	19.2
-NH-	8370	4.5
-N<	4190	-9.0
-N=	11,720	5.0
-NHNH <sub>2</sub>	21,980	-
>NNH <sub>2</sub>	16,740	16
>NHNH<	16,740	16
-N <sub>2</sub> (diazo)	8370	23
-N=N-	4190	-
>C=N-N=C<	20,090	0
-N=C=N-	11,470	-
-N=C	18,840	23.1
-NF <sub>2</sub>	7660	33.1
-NF-	5070	24.5
-CONH <sub>2</sub>	41,860	17.5
-CONH-	33,490	9.5
-CON<	29,510	-7.7
HCON<	27,630	11.3
HCONH-	43,950	27.0
-NHCOO-	26,370	18.5
-NHCONH-	50,230	-
-NHCON<	41,860	-
>NCON<	20,930	-14.5
NH <sub>2</sub> COO-	37,000	-
-NCO	28,460	35.0
-ONH <sub>2</sub>	19,050	20.0
>C=NOH	25,120	11.3
-CH=NOH	25,120	24.0
-NO <sub>2</sub> (aliphatic)	29,300	24.0
-NO <sub>2</sub> (aromatic)	15,360	32.0
-NO <sub>3</sub>	20,930	33.5
-NO <sub>2</sub> (nitrite)	11,720	33.5

Group	$E_{\text{coh}}$ (J/mol)	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-NH NO <sub>2</sub>	39,770	28.7
-NNO-	27,210	10
-SH	14,440	28.0
-S-	14,150	12
-S <sub>2</sub> -	23,860	23.0
-S <sub>3</sub> -	13,400	47.2
>SO	39,140	-
-SO <sub>3</sub>	18,840	27.6
-SO <sub>4</sub>	28,460	31.6
-SO <sub>2</sub> Cl	37,070	43.5
-SCN	20,090	37.0
-NCS	25,120	40.0
P	9420	-1.0
-PO <sub>3</sub>	14,230	22.7
-PO <sub>4</sub>	20,930	28.0
-PO <sub>3</sub> (OH)	31,810	32.2
Si	3390	0
SiO <sub>4</sub>	21,770	20.0
B	13,810	-2.0
BO <sub>3</sub>	0	20.4
Al	13,810	-2.0
Ga	13,810	-2.0
In	13,810	-2.0
Tl	13,810	-2.0
Ge	8080	-1.5
Sn	11,300	1.5
Pb	17,160	2.5
As	12,980	7.0
Sb	16,330	8.9
Bi	21,350	9.5
Se	17,160	16.0
Te	20,090	17.4
Zn	14,480	2.5
Cd	17,790	6.5
Hg	22,810	7.5

## BIBLIOGRAFIA

- Antonio Hernández, C. (2016). *Síntesis y caracterización de polímeros multifuncionales para la liberación controlada de fragancias*. Ciudad de México: UNAM.
- Arce, L. A. (2017). *Polimerización en emulsión de polímeros asociativos*. Ciudad de México: UNAM.
- Atkins, P., & de Paula, J. (2006). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- Bullard, J., Pauli, A., Garboczi, E., & Martys, N. (2009). A comparison of viscosity–concentration relationships for emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 186-193.
- Calkin, R. ..., & Jellineck, J. (1994). *Perfumery. Practice and Principles*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- do Carmo, W., Lenzi, M., Lenzi, E., Fortuny, M., & Santos, A. (2019). A fractional model to relative viscosity prediction of water-in-crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 172 493-501.
- Donbrow, M. (2000). *Microcapsules and nanoparticles in medicine and pharmacy*. USA: CRC Press.
- Einstein, A. (1906). Elins neue Bestimmung der Moleküle-dimensionen. *Annalen der Physik*, 289-306.
- Einstein, A. (1911). Berichtigung zu meiner Arbeit Eine neue Bestimmung der Molekül-dimensionen. *Annalen der Physik*, 406-407.
- Fierro, E. N., & et al. (2016). Método de Contribución de Grupos: una Herramienta Fundamental en cursos Avanzados de Termodinámica y Física de Fluidos para la Estimación de Propiedades de Sustancias. *Formación Universitaria*, 99-108.
- Goodarzi, F., & Zendejboudi, S. (2019). A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and energy Industries. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97 281-309.
- Hull, R. (2016). *Multicomponent Polymeric Materials*. Springer .
- Joback, K. (1984). *A unified approach to physical property estimation using multivariate statistical techniques*. Massachusetts USA: Tesis MIT.
- Jr, F. W. (2004). *Ciencia de Polímeros*. España: Editorial Reverté.
- Lakkis, J. (2007). *Encapsulation and controlled release technologies in food systems*. USA: Blackwell Publishing Professional.
- Leal-Calderon , F., Schmitt, V., & Bibette, J. (2007). *Emulsion Science. Basic Principles*. Springer.
- Lee, B., & Kesler, M. (1975). A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE Journal*, 510-527.

- Lee, H., & et al, e. (2016). Encapsulation and Enhanced Retention of Fragrance in Polymer. *Applied materials & interfaces*, 4007-4013.
- Maldonado, L. (2011). Influencia del pH en la estabilidad de emulsiones elaboradas con proteínas de salvado de arroz. *REVISTA DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO DEL URUGUAY*, 28-31.
- Malvern Panalytical. (05 de 04 de 2019). Obtenido de Malvern Panalytical:  
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>
- Pal, R. (2008). Viscosity models for multiple emulsions. *Food Hydrocolloids*, 22 428-438.
- Pal, R., & Rhodes, E. (1989). Viscosity Concentration Relationships for Emulsions. *Journal of Rheology*, 33 1021-1045.
- Poling, B., Prausnitz, J., & O'Connell, J. (2001). Group contribution for multiproperty methods. En B. Poling, J. Prausnitz, & J. O'Connell, *The properties of gases and liquids* (págs. 781-784). USA: Mc Graw Hill.
- Rumeysa Tekin, N. B. (2015). Encapsulation of a fragrance molecule in zeolite X. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- S.Herman. (2017). Chapter 18 - Fragrance. En *Cosmetic Science and technology* (págs. 267-283). Elsevier.
- Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of polymer ,synthesis, characterization*. México ,DF: John Wiley & Sons, In.
- Sansukcharearnpon et al, A. (2010). High loading fragrance encapsulation based on a polymer-blend:Preparation and release behavior. *International Journal of Pharmaceutics*, 267-273.
- Santos, F., Aburto, R., & S Hodgson Stephen, F. S. (2012). *Technologies related to Controlled Release of Fragrances and Perfumes ,Patent Search*. Estado de México: Macro M S.A.de C.V.
- Schneider, M., Claverie, J., Graillat, C., & McKenna, T. (2002). High Solids Content Emulsions. I. A Study of the Influence of the Particle Size Distribution and Polymer Concentration on Viscosity. *Journal of Applied Polymer Science*, 1878-1896.
- Schramm, L. (2005). *Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.
- Serrano Ramos, E. M., López-Serrano Ramos, F., & Mendizábal-Mijares, E. (2015). *INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS POLÍMEROS*. Mexico: CUCEI.
- Shi, S., Wang, Y., Liu, Y., & Wang, L. (2018). A new method for calculating the viscosity of W/O and O/W emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171 928-937.

- Sun, X. (2008). Semibatch RAFT Polymerization for Producing. *AIChE Journal*, 15.
- Taborda, E., Franco, C., Alvarado, V., & Cortés, F. (2017). A New Model for Describing the Rheological Behavior of Heavy and Extra Heavy Crude Oils in the Presence of Nanoparticles. *Energies*, 2064, 1-13.
- Tadros T.F. (2010). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. En T. Tadros, *Emulsion Formation and Stability* (pág. 276). WILEY-VCH.
- Texeira, & et al, e. (2014). Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods. *Ciência Rural*, 1304-1311.
- Theisinger, S., & et al. (2009). Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature-Controlled Release. *Macromolecular Journals*, 411-420.
- van Krevelen, D., & te Nijenhuis, K. (2009). Cohesive properties and solubility. En D. van Krevelen, & K. te Nijenhuis, *PROPERTIES OF POLYMERS* (págs. 189-225). Amsterdam: Elsevier.
- Yan, K.-L., Guo, K., Sun, C.-Y., Niu, S.-s., Liu, B., Shen, D.-J., . . . Li, Q.-P. (2014). Experimental and modeling studies on the viscosity of (diesel dieseloil + water + anti-agglomerant) system at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 337 9-15.
- Yuxy et al, L. (2018). A pH-responsive fragrance release system based on pseudopeptide polymeric micelles. *Reactive and functional Polymers*, 138-144.
- Zhao, D., & al, e. (2016). Preparation of High Encapsulation Efficiency Fragrance. *RSC Advances*, 1-24.