



Universidad de los Andes.
Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química.
Laboratorio de Polímeros y Coloides.

“Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación”.

Proyecto de grado

Presentado por:
Br. Mileidy C. Betancourt V.

Co-tutoras:
Dr. Maria Teresa Celis.
Dr. Ana Forgiarini.

Mérida, Noviembre 2009.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Agradecimientos.

A Dios y a la Santísima Virgen, por estar siempre conmigo y concederme el don de la inteligencia y entendimiento, por ayudarme en los momentos difíciles y darme la fortaleza para seguir adelante.

A mi familia, por acompañarme en todo momento y por su colaboración durante toda mi carrera, mil gracias y este triunfo es para ustedes.

A mis co-tutoras Maria Teresa Celis y Ana Forgiarini por toda su colaboración, paciencia y dedicación prestada para el mejoramiento y culminación exitosa de mi tesis.

A los técnicos del laboratorio POLYCOL, Carlos y Victor por su colaboración prestada.

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de los Andes (CDCHT) por el financiamiento otorgado a este proyecto mediante:

- ④ Proyecto II-1178-09-08F “CARACTERIZACION DE EMULSIONES OBTENIDAS POR EL METODO DE TEMPERATURA DE INVERSION DE FASE INCLUYENDO UN POLIMERO NATURAL EN SU FORMULACION”; Responsable: Dra. Ana Forgiarini y la Br. Mileidy Betancourt.

Al FONACIT, por el financiamiento otorgado al Proyecto de Fortalecimiento del laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL)-FONACIT, mediante: Proyecto F-2005000175 responsable la Dra. Maria Teresa Celis.



Índice

Resumen	5
Introducción	7
Capítulo 1: Marco teórico	9
1.1 Surfactantes	9
1.1.1 Clasificación de los surfactantes	10
Surfactantes aniónicos	10
Surfactantes no iónicos	11
Surfactantes catiónicos	11
Surfactantes anfóteros	11
1.1.2 Surfactantes en solución acuosa	12
1.1.2.1 Fenómenos fundamentales	12
1.1.2.2 Microemulsiones	15
1.2 Sistemas Surfactante/Agua/Aceite. (SOW)	15
1.2.1 Formulación Físicoquímica	16
1.2.2 Variables Físicoquímicas	16
1.2.2.1 Variables de composición	16
1.2.2.2 Naturaleza de los compuestos	17
1.2.2.3 Variables externas	17
1.2.3 Teoría R de Winsor	17
1.2.4 Comportamiento de fase según la teoría R de Winsor	19
1.2.5 Transiciones del comportamiento de fase	21
1.3 Variables de formulación: Efecto sobre los sistemas SOW	25
1.3.1 HLB	25
1.3.2 PIT	26
1.3.3 SAD y HLD	27
1.4 Sistemas dispersos	28



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

1.4.1 Emulsiones	29
1.4.2 Clasificación de las emulsiones	29
1.4.2.1 Nanoemulsiones	30
1.4.3 Propiedades de las emulsiones	31
1.4.3.1 Conductividad	31
1.4.3.2 Viscosidad	31
1.4.4 Estabilidad	35
1.4.4.1 Medición de la estabilidad	36
1.4.4.2 Mecanismo de desestabilización de emulsiones	36
1.4.5 Determinación del tamaño de gota	38
1.4.5.1 Microscopia y análisis de imágenes	38
1.4.6 Métodos de emulsión	39
1.5 Inversión de una emulsión	42
1.5.1 Efectos de la formulación	42
1.5.1.1 Representación Bidimensional	43
1.5.1.2 Inversión Transicional y Catastrófica	44
Capítulo 2: Antecedentes y Objetivos	46
2.1 Antecedentes	46
2.2 Justificación	50
2.3 Objetivos	51
Capítulo 3: Experimental	52
3.1 Experimental	52
3.1.1 Materiales	52
3.1.2 Instrumentos	53
3.2 Métodos y procedimientos	56
3.2.1 Determinación de la temperatura de inversión de fases (PIT) de los sistemas emulsionados	56
3.2.2 Emulsión Dinámica por el método de temperatura de inversión de fase PIT	56
3.2.3 Determinación de los sistemas a emulsionar	58



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

3.2.4 Viscosidad de la fase acuosa	58
3.2.5 Determinación del tamaño de gota	59
3.2.6 Medición de la estabilidad	60
3.2.7 Influencia de la viscosidad de la fase acuosa	60
Capitulo 4: Resultados y Discusiones	61
4.1 Selección del EON de la mezcla de surfactantes no-iónicos	61
4.2 Caracterización de las emulsiones O/W formadas a partir de sistemas Winsor IV mediante el método PIT	62
4.2.1 Sistema solución acuosa 10-2M/NPE (EON 6,5)/Kerosén al 9% de surfactante	62
4.2.1.1 Agente viscosante aniónico (Carboximetil celulosa)	62
Capitulo 5: Conclusiones	70
Capitulo: 6 Bibliografía	71
Capitulo 7: Anexos	75
7.1 Datos obtenidos en el estudio de la estabilidad de las nanoemulsiones	75
7.2 Muestra de cálculo para la formulación de los sistemas NPE/(Solución acuosa 10-2M NaCl)/Kerosén	75
7.3 Muestra de cálculo para la preparación de surfactantes con EON _{prom} Intermedios	77



Resumen.

Uno de los objetivos fundamentales de la formulación de los sistemas surfactante-aceite-agua son la obtención de emulsiones y, en algunas aplicaciones, aquellas con tamaño de gota pequeño y alta estabilidad cinética, como lo son las nanoemulsiones. El tamaño de gota de las nanoemulsiones se encuentra entre 50-500nm, estos sistemas con tamaño de gota pequeño pueden ser obtenidos mediante métodos fisicoquímicos o de baja energía, y métodos mecánicos o de alta energía. Entre los métodos de baja energía más utilizados se encuentra el de temperatura de inversión de fases (PIT por sus siglas en inglés). En este método, la inversión de la emulsión se produce por un cambio brusco de la temperatura, haciendo transitar el sistema a través de la temperatura de inversión de fases T_{HLB} de los sistemas formulados con surfactantes no iónicos del tipo etoxilado.

Para determinar la temperatura de inversión de fases es necesario estudiar el comportamiento de fases del sistema al equilibrio. Esta temperatura corresponde a aquella en la cual el sistema se separa, al equilibrio, en tres fases: acuosa/microemulsión/oleosa ó Sistema Winsor III. Para temperaturas menores a la temperatura óptima, el sistema formará emulsiones O/W. Emulsiones con pequeño diámetro de gota se obtienen, entonces, enfriando bruscamente desde esta temperatura.

Sin embargo, a pesar de que se ha estudiado la formación de nanoemulsiones mediante el método PIT, se desconoce el efecto de la viscosidad de la fase acuosa sobre el comportamiento de fase, el tamaño de gota y la estabilidad de las emulsiones obtenidas. En este trabajo se determinará la influencia de la viscosidad de la fase externa (fase acuosa) sobre las Nanoemulsiones producidas por el método de temperatura de inversión de fases PIT, incluyendo en la formulación a un polímero natural del tipo aniónico como lo es la Carboximetil Celulosa.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Para la medición del tamaño de gota se empleará la técnica de espectroscopia (Celis-García, 2002, 2004, 2007, 2008, 2009), que es una técnica basada en la toma de espectros en un rango de 190 a 820 nm de longitud de onda con medidas de absorbancia entre 0 y 1 para evitar la dispersión múltiple.

Se midió el tamaño de gota y estabilidad de las emulsiones obtenidas al aplicar el método de temperatura de inversión de fases (PIT), el estudio se realizó aumentando la viscosidad de la fase acuosa, obteniendo que efectivamente esta ejerce una gran influencia sobre las características de las nanoemulsiones obtenidas; encontrándose que a medida que aumenta la viscosidad, estas se hacen más estables pero el diámetro de gota de las mismas se incrementa, presentando solo la emulsión que no posee viscosante el mecanismo de desestabilización conocido como la maduración de Ostwald.

www.bdigital.ula.ve



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Introducción.

Las emulsiones son sistemas conformados por dos fases inmiscibles, donde una de las fases se encuentra dispersa en la otra y cuyo sistema es estabilizado por un agente surfactante denominado emulsionante. Generalmente está conformada por una fase acuosa y una oleica, tratándose de una emulsión O/W cuando la fase dispersa es la oleica y la fase continua es el agua y de una W/O cuando ocurre el caso contrario.

Las emulsiones han sido objeto de estudios desde hace muchos años debido a que tienen una diversidad de aplicaciones en la industria farmacéutica, química, alimenticia y cosmética; por lo que la obtención de emulsiones con tamaño de gota pequeño y alta estabilidad constituyen uno de los objetivos fundamentales en la formulación de los sistemas surfactante-agua-aceite, a este tipo de emulsiones se le denominan miniemulsiones o nanoemulsiones dado que el diámetro de la gota oscila entre 50-500nm y se caracterizan por ser translúcidas a la vista. Este tipo de emulsiones no pueden obtenerse mediante los métodos de alta energía o fuerza bruta porque se requeriría de un gran aporte de energía mecánica para producir emulsiones con tamaño de gota tan pequeño lo cual constituiría un proceso con un elevado costo.

Los métodos utilizados para obtener este tipo de emulsiones son los fisicoquímicos o de transición de fases, dentro de estos el más empleado es el de la temperatura de inversión de fases (PIT), donde se produce la inversión de una emulsión por un cambio brusco de temperatura para sistemas con surfactantes no iónicos del tipo etoxilado.

La inversión de emulsiones es el cambio que le ocurre a una emulsión de tipo aceite disperso en agua, al transformarse a una de tipo agua dispersa en aceite (o viceversa). Mediante el método PIT se obtienen emulsiones con una distribución de tamaños bastante estrecha y diámetro de gota muy pequeño, debido a que las emulsiones obtenidas de esta forma tienen gran aplicabilidad por ser altamente estables y retardar los procesos de floculación y coalescencia, se hace necesario el estudio de la formulación de estas y de las variables fisicoquímicas que puedan afectar el sistema.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

El objetivo del presente proyecto es analizar el efecto de la viscosidad de la fase acuosa en la obtención de nanoemulsiones del tipo O/W por el método de inversión de fases PIT que está basado en una inversión transicional en el cual la variable de formulación es la temperatura.

Se estudiara la relación entre tamaño de gota y estabilidad de las nanoemulsiones obtenidas por medio del método PIT cuando se involucra a un agente viscosante como lo es el polímero natural Carboximetil celulosa en su formulación.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo 1: MARCO TEÓRICO.

1.1 SURFACTANTES.

Los surfactantes son sustancias químicas con una estructura molecular característica, que consiste en una parte hidrofílica (polar) y una lipofílica (apolar), lo que le confiere una doble afinidad. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua, por el contrario el grupo apolar con solventes apolares como aceites. Su carácter anfifílico le proporciona la capacidad de absorberse en la interfase en forma orientada, disminuyendo así la tensión interfacial entre los dos líquidos.

El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P y entre los más comunes se encuentran los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil-arilo (típicamente $C_{12} - C_{20}$) (Salager, 1993).

La representación general de un surfactante esta dada por la “cabeza” que señala la parte hidrofílica de la molécula y la “cola” que constituye la parte apolar lipofílica (Becher, 1972), como se muestra en la figura 1.

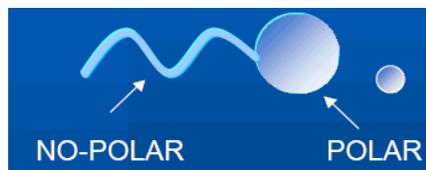


Figura 1. Estructura básica del surfactante.

La figura 2 muestra la formula de un anfifilo clásico, muy utilizado en los champúes, el Dodecil sulfato de sodio.

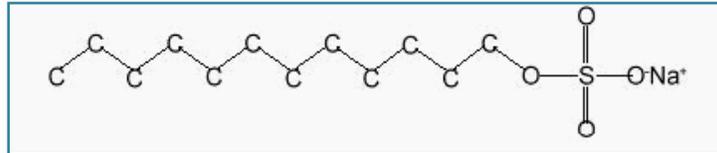


Figura 2. Estructura química del dodecil sulfato de sodio.

1.1.1 Clasificación de los surfactantes.

Los surfactantes pueden clasificarse bajo distintos criterios:

- Según su forma de disociación en el agua.
- En función de las propiedades particulares o fenómenos involucrados, dependiendo del caso se denotan como agentes tensoactivos, humectantes, espumantes, emulsionantes, entre otros.
- En función del proceso industrial, del uso doméstico o fenómeno natural en el que se involucre.

La clasificación convencionalmente utilizada es la que depende de la disociación en el agua, puesto que los surfactantes son empleados en diversas aplicaciones y su efecto no depende exclusivamente de su estructura sino también del ambiente fisicoquímico, por lo que para evitar confusiones se clasifican en:

- **Surfactantes aniónicos:** Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico ó amonio cuaternario. A esta categoría pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos ($RC_6H_4SO_3^-Na^+$), jabones (sales



de sodio RCOO^-Na^+), agentes espumantes como el lauril sulfato, humectantes, etc. Este grupo es uno de los más importantes a nivel industrial ya que representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.

- ④ **Surfactantes no iónicos:** A este grupo pertenecen aquellos que no se disocian en solución acuosa, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. En orden de importancia se encuentran en el segundo lugar después de los surfactantes aniónicos, ocupan alrededor del 40% de la producción total. Estos surfactantes son menos sensibles a los electrolitos y por tanto pueden usarse en un medio salino y en aguas duras conteniendo iones de calcio y magnesio. Son compatibles con los demás surfactantes y pueden incluirse en formulaciones complejas, en general son buenos detergentes, humectantes, emulsionantes y algunos tienen excelentes propiedades espumantes. Son sensibles a cambios de temperatura, al aumentar esta se observa una transición de fase en un punto determinado al cual se le conoce como punto de turbidez, dado que se vuelven menos hidrosolubles o hidrofílicos.
- ④ **Surfactantes catiónicos:** En solución acuosa se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. A este grupo pertenecen la mayoría de compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa ($\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$) o de amonio cuaternario ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$). Estos surfactantes han representado hasta ahora solo una pequeña fracción en cuanto a su uso (aproximadamente 6% del total). Su fabricación es mucho más cara que la de los anteriores y por esta razón se limita su uso, aunque estos poseen dos propiedades muy importantes y casi únicas como lo es su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos que posean carga negativa y sus propiedades bactericidas.
- ④ **Surfactantes anfóteros:** Presentan en su molécula a grupos aniónicos y catiónicos como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; según el pH domina alguna de las dos disociaciones (aniónica alto pH, catiónico a bajo pH), son bastante caros por lo que su utilización se reduce a aplicaciones en particular.

1.1.2 Surfactantes en solución acuosa.

1.1.2.1 Fenómenos Fundamentales.

Las propiedades y usos de los surfactantes dependen principalmente de dos fenómenos fundamentales: su capacidad de absorberse a las interfases, así como la tendencia que tienen a asociarse para formar estructuras organizadas.

Los surfactantes se ubican en las superficies agua-aire ó interfases agua-aceite, puesto que de esta manera logran satisfacer su doble afinidad; la molécula de éste se orienta de tal forma que, el grupo polar se ubica dentro del agua, mientras el grupo apolar esta fuera de ella, en el aire o el aceite. Desde el punto de vista energético la energía libre de una molécula de surfactante en la interfase es menor a la de una molécula solubilizada en el seno de la fase acuosa. La transferencia desde el seno de la fase acuosa a la interfase, se conoce como adsorción y se produce de manera espontánea.



Figura 3. Adsorción en una interfase.

La adsorción de un surfactante en una superficie o interfase produce una reducción de la tensión superficial o interfacial, dado que la tensión es responsable de la curvatura de las interfases, formación de gotas e inestabilidades capilares, el descenso de esta favorita la formación de sistemas dispersos.

La figura 4 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante. Se distinguen en ella tres zonas, la zona I muestra que a medida que aumenta la concentración del surfactante disminuye considerablemente la tensión superficial, dado que las

moléculas del surfactante se ubican en la interfase y la concentración superficial crece rápidamente.

En la zona II la superficie se satura y las moléculas que se agregan deben solubilizarse en la fase acuosa, formándose a cierta concentración las micelas, por lo que se observa un cambio en la zona III, en el cual la tensión superficial permanece constante.

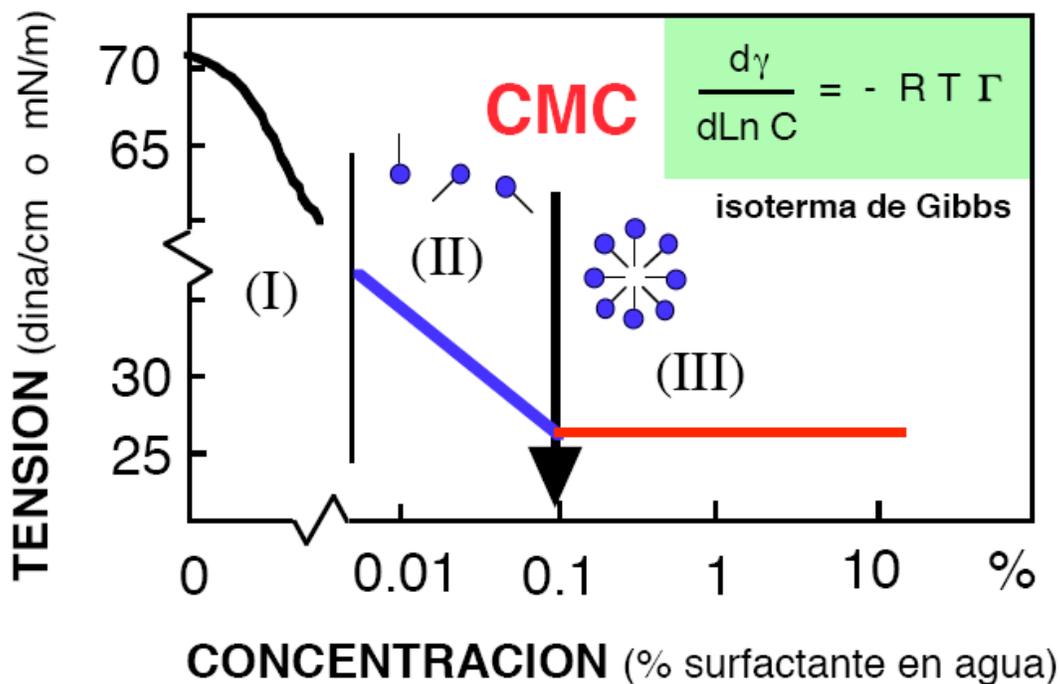


Figura 4. Variación de la tensión superficial vs. Concentración del surfactante.

(Salager, 1993)

Al aumentar la concentración del surfactante, la cantidad de este adsorbida aumenta hasta que llega un momento en el que se satura el solvente a esta concentración se le denomina *Concentración Micelar Crítica* (CMC), por encima de esta el surfactante no puede ser solubilizado y por lo tanto se forman partículas coloidales estables que tienen una estructura autoorganizada en la que los grupos polares están expuestos al agua, mientras los grupos hidrofóbicos están en contacto, denominándose a tal estructura “micela” (Becher, 1972).

Si la interacción del grupo apolar es mayor el surfactante es lipófilico y se desplaza hacia la fase orgánica formando micelas con el grupo polar hacia el interior, llamadas micelas inversas.

La figura 5 muestra de manera esquemática la formación de las micelas inversas y normales respectivamente.

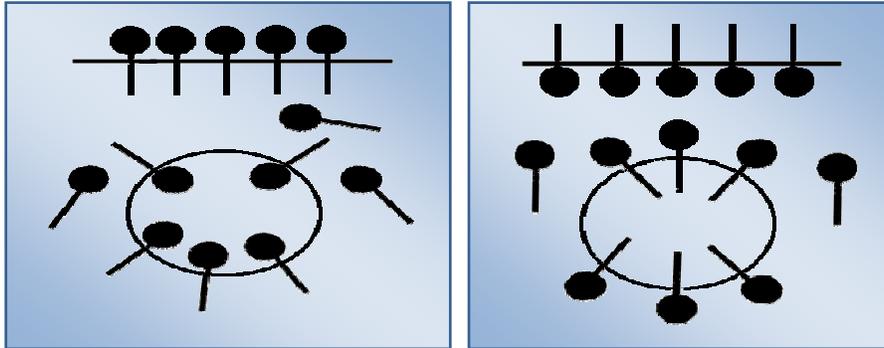


Figura 5. Esquemática del proceso de formación de micelas.

Los cambios de temperatura, concentración del surfactante, los aditivos en la fase del líquido, grupos y estructuras en el tensoactivo pueden causar cambios en el tamaño, forma y número de agregación de las micelas. (Winsor, 1968).

Además de la esférica se presentan otras configuraciones tales como: cilíndricas, cristales líquidos hexagonales, lamelares y cúbicos. Los cristales líquidos poseen una estructura con un grado de orden intermedio entre los líquidos y los sólidos cristalinos (Ekwall, 1975; Luzzati, 1960; 1968). El cristal líquido lamelar está conformado por bicapas de moléculas de surfactante que se alternan con capas de agua, es una mesofase ligeramente translúcida y muestra propiedades semifluidas; los cristales líquidos hexagonales se diferencian en que poseen una viscosidad mayor y consisten en micelas cilíndricas que se agrupan de manera hexagonal.

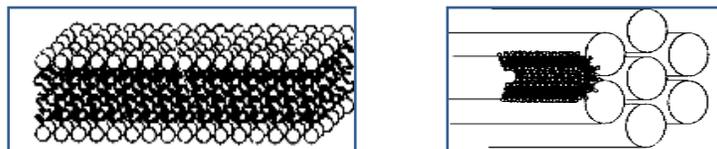


Figura 6. Estructuras de los cristales líquidos lamelar y hexagonal. (Rosen, 1978)



El núcleo de las micelas constituye una región de exclusión, en el cual pueden ingresar sustancias que no son compatibles con el solvente, lo que se conoce como solubilización (Shinoda et. Al., 1967). Cuando se solubiliza una gran cantidad de sustancias en el interior las micelas se hinchan, aumentando su tamaño hasta que comienzan a interactuar unas con otras produciéndose un fenómeno conocido como percolación.

1.1.2.2 Microemulsiones.

Inicialmente se consideraban como emulsiones con tamaño de gota extremadamente pequeño con un rango entre 10-100 nm (0,01-0,1 μ m), sin embargo tal descripción carece de precisión puesto que hay diferencias significativas entre las microemulsiones y las macroemulsiones o simplemente emulsiones (Rosen, 1978). Las microemulsiones se han definido como soluciones micelares donde las micelas están extremadamente hinchadas y se tocan entre sí. Son termodinámicamente estables, lo que indican que se forman espontáneamente. (Salager, 1992; Robb, 1980).

Las microemulsiones se comportan como una sola fase y se caracterizan por ser traslucidas o transparentes. (Prince, 1977; Schick, 1987)

1.2 Sistemas Surfactante/Agua/Aceite. (SOW)

Corresponden a aquellos sistemas de tres componentes, dos de ellos inmiscibles que se hacen más compatibles al agregar un surfactante. Están constituidos por una fase polar, la cual es en general agua que contiene electrolitos, en tipo y cantidad variable; una fase oleica que puede ser un hidrocarburo puro o una mezcla de varias sustancias, y un surfactante que en general es una mezcla con grupos hidrofílicos y lipofílicos variables.



1.2.1 Formulación Físicoquímica.

La formulación físicoquímica es el conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias que conforman el sistema, así como las variables de estado. Entre estas variables de formulación se considera la longitud de la cadena alquilo del surfactante, así como su grupo hidrofílico, la salinidad de la fase acuosa, el tipo de aceite, la presencia de alcoholes, la temperatura y la presión.

Los problemas que se presentan en la formulación, es que esta no condiciona de manera única la obtención de un cierto tipo de emulsión, puesto que se pueden obtener resultados idénticos con sistemas diferentes, este hecho se debe a que algunos efectos se compensan con otros, entre otras razones.

1.2.2 Variables Físicoquímicas.

Las variables físicoquímicas se agrupan en:

- Composición.
- Naturaleza de los compuestos.
- Variables externas.

1.2.2.1 Variables de composición.

Pertencen a esta clasificación la concentración del surfactante y la relación agua/aceite llamada WOR, que permiten situar un punto con las características de composición sobre un diagrama ternario.



1.2.2.2 Naturaleza de los compuestos.

Se refiere a la naturaleza química de las sustancias que intervienen en el sistema estudiado.

- **Salinidad de la fase acuosa:** tiende a disminuir la afinidad del surfactante por la fase acuosa y aumenta la conductividad de la misma.
- **Número de átomos de carbono:** si la fase orgánica es un alcano se caracteriza por el número de átomos de carbono ACN, para sustancias más complejas por el número equivalente de números de átomos de carbono EACN que corresponde al ACN que tendría las mismas propiedades fisicoquímicas.
- **Estructura química del surfactante:** se caracteriza a través de algún parámetro que especifique su afinidad relativa por el agua y por el aceite. En el caso de surfactantes no iónicos este parámetro corresponde al EON (número de unidades de óxidos de etileno que posee dicho surfactante).

1.2.2.3 Variables externas.

A esta clasificación pertenece la temperatura y la presión. Donde la presión no tiene gran influencia sobre las variables fisicoquímicas del sistema, y por el contrario el efecto de la temperatura se ve marcado sobre los surfactantes no iónicos.

1.2.3 Teoría R de Winsor.

En base a un razonamiento teórico Winsor (1954), propuso una relación que describe las interacciones por unidad de área interfacial entre el surfactante (C), y el aceite (O) de un lado, y el surfactante (C) y el agua (W) del otro.



Las energías que se involucran son del tipo electrostáticas, fuerzas hidrofílicas que se deben a las cargas de los iones y a la presencia de dipolos permanentes, como es el caso de los puentes de hidrógeno y por otro lado las fuerzas lipofílicas que se deben al movimiento de los electrones en las moléculas y son conocidas como fuerzas de dispersión o fuerzas de London.

La relación que Winsor introdujo fue:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad [1]$$

Luego esta relación fue modificada para que tomara en cuenta todas las interacciones que dan lugar al comportamiento de los sistemas surfactante-agua-aceite.

$$R = \frac{A_{LCO} + A_{HCO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{LCW} + A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad [2]$$

Donde:

A_{LCO} = Representa la energía de interacción de la parte lipofílica del surfactante con la fase orgánica.

A_{HCO} = Representa la energía de interacción de la parte hidrofílica del surfactante con la fase orgánica.

A_{OO} = Representa la energía de interacción de las moléculas de la fase orgánica entre si.

A_{WW} = Representa la energía de interacción de las moléculas de la fase acuosa entre si.

A_{LL} = Representa la energía de interacción de las cadenas lipofílicas de las diferentes moléculas del surfactante.

A_{LCW} = Representa la energía de interacción de las cadenas hidrofílicas de las diferentes moléculas del surfactante.

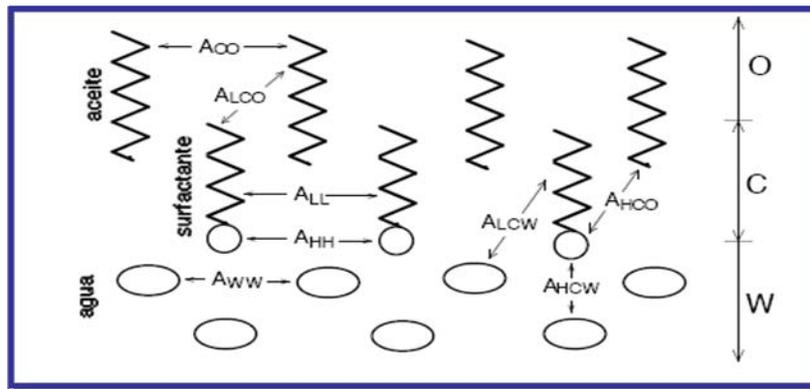


Figura 7. Interacciones moleculares en la región interfacial de acuerdo a la notación de Winsor. (Bourrel, 1982)

1.2.4 Comportamiento de fase según la teoría de Winsor.

Winsor estableció una relación entre el comportamiento de fase en el diagrama ternario SOW y el valor de R .

Si $R < 1$, las interacciones hidrofílicas son predominantes y en la interfase hay una penetración del solvente del lado polar del surfactante, lo que produce una curvatura y una micela normal. Tal sistema corresponde al diagrama ternario tipo I de Winsor, que contiene una zona difásica de tipo $\underline{2}$ (indica que se trata de un sistema difásico donde el surfactante se encuentra en la parte inferior acuosa). Dado que las micelas no pueden solubilizar la gran cantidad de aceite presente, el sistema se separa en dos fases; una fase acuosa compuesta de una solución micelar o de una microemulsión base agua y una fase de aceite en exceso.

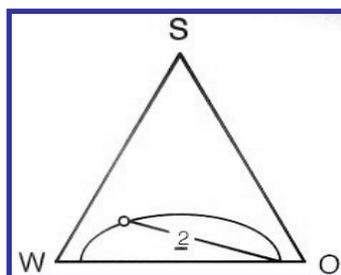


Figura 8. Representación del diagrama Winsor tipo I.

Si $R > 1$, las interacciones lipofílicas son predominantes y la interfase se curva en sentido contrario con una micela inversa.

Este sistema corresponde al diagrama ternario tipo II de Winsor y es el caso inverso al anterior, corresponde a un comportamiento difásico $\bar{2}$ (dos fases con el surfactante en la parte superior, que corresponde al aceite por ser de menor densidad). Las fases presentes consisten en una solución micelar o una microemulsión inversa y una fase de agua en exceso.

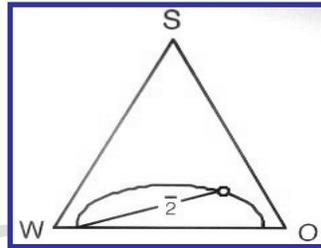


Figura 9. Representación del diagrama Winsor tipo II

Cuando $R=1$, las interacciones hidrofílicas y lipofílicas se equilibran y se produce el diagrama de Winsor tipo III, que posee una zona trifásica de forma triangular, cuyos vértices representan las composiciones de las fases en equilibrio. En este sistema se producen emulsiones bicontínuas, y dos fases de exceso de agua y exceso de aceite que se ubican cerca de los vértices W y O.

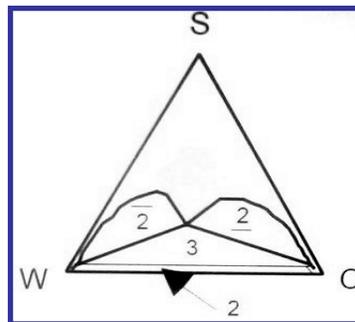


Figura 10. Representación del diagrama Winsor tipo III.



1.2.5 Transiciones del comportamiento de fase.

El valor de R puede variar si cambian las interacciones lipofílicas e hidrofílicas, lo cual ocurre si se modifica algunas de las variables de formulación, dado que pueden producirse las transiciones $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$ o viceversa, y la formulación óptima (3 ó III) que corresponde a un equilibrio de afinidad del surfactante por las fases agua y aceite.

A continuación se presenta la tabla 1 que explica el efecto de las diferentes variables sobre R, y por tanto sobre el comportamiento de fase.

www.bdigital.ula.ve



Tabla 1. Efectos de las variables de formulación sobre el R de Winsor y sobre el comportamiento de fases. (Bourrel & Chambu, 1982).

FACTOR DE CAMBIO	EFEECTO	R	TIPO DE TRANSICION
Aumento de la lipofilicidad de C Aumento de la longitud de la cola Cambio de $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ Aumento de ramificación de la cola	$A_{\text{LCO}} \uparrow$ $A_{\text{HCW}} \downarrow$	\uparrow	I→III→II
Adición de sal a la fase acuosa	$A_{\text{HCW}} \downarrow$ $A_{\text{HH}} \uparrow$	\uparrow	I→III→II
Aumento de la valencia del electrolito en la fase acuosa ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$)	$A_{\text{HCW}} \downarrow$ $A_{\text{HH}} \uparrow$	\uparrow	I→III→II
Adición al agua de una sustancia hidrosoluble pero con carácter lipofílico (alcohol C1→C3).	$A_{\text{LCW}} \uparrow$	\downarrow	II→III→I
Adición al aceite de una sustancia liposoluble pero con carácter hidrofílico (alcohol C4→C6).	$A_{\text{HCO}} \uparrow$	\uparrow	I→III→II
Reducción del WOR	$A_{\text{CW}} \downarrow$		I→III→II
Aumento de la longitud de la cadena carbonada del aceite, más hidrófobo.	$A_{\text{LCO}} \uparrow$ $A_{\text{OO}} \uparrow$	\uparrow	I→III→II
Aumento de la longitud de la cadena polióxido de etileno (EON) del surfactante, (no iónico).	$A_{\text{CW}} \uparrow$	\downarrow	II→III→I
Aumento de la temperatura (surfactante Iónico)	$A_{\text{CW}} \uparrow$	\downarrow	II→III→I
Aumento de la temperatura (surfactante No Iónico)	$A_{\text{CW}} \downarrow$	\uparrow	I→III→II

Los sistemas con surfactantes no iónicos polietoxilados son altamente dependientes de la temperatura y el número y tipo de fase dependen de la misma. Dado que el balance hidrofílico-lipofílico está equilibrado a cierta temperatura, llamada T_{HLB} se presenta la transición de fases en base a dicha temperatura.

A temperaturas inferiores a la T_{HLB} los surfactantes no iónicos son altamente hidrofílicos y el sistema al alcanzar el equilibrio termodinámico se separa en dos fases: Una oleica en exceso con una fase microemulsión del tipo O/W.

Por el contrario a temperaturas superiores a la T_{HLB} , los surfactantes no iónicos se vuelven altamente lipofílicos y el sistema al alcanzar el equilibrio se separa en: Una fase acuosa en exceso con una microemulsión del tipo W/O.

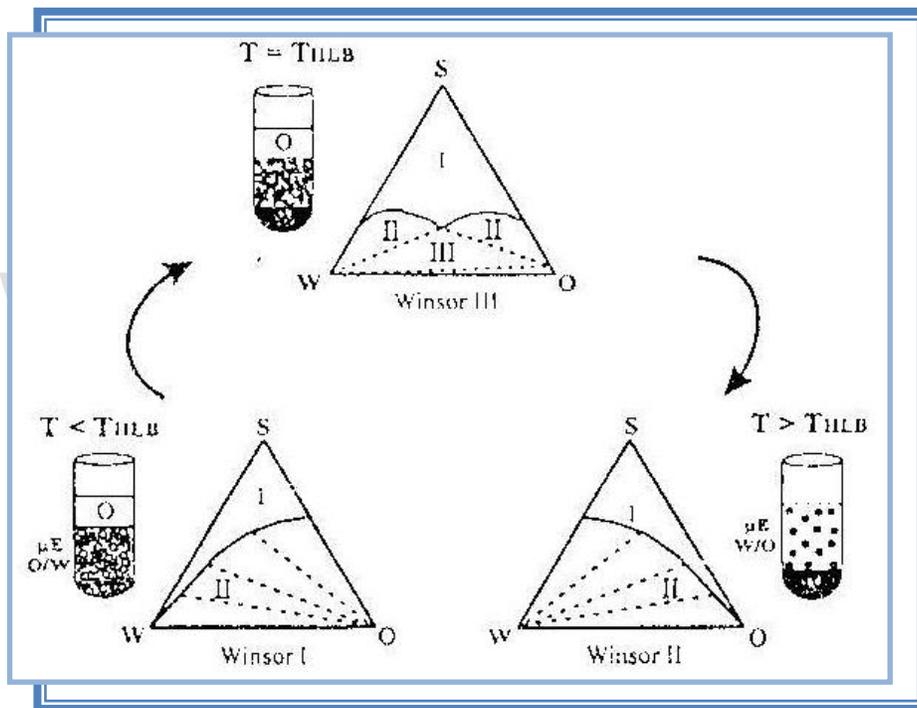


Figura 11. Diagramas esquemáticos del comportamiento de fases para un sistema surfactante no iónico/ aceite/ agua en función de la temperatura. (Kunieda et. Al., 1985)

Cuando se presentan temperaturas cercanas a la T_{HLB} y concentraciones bajas de surfactante, el sistema se separa en una fase de surfactante (denominada microemulsión o fase media), una fase acuosa y una oleica. En donde la fase del surfactante constituye el cuerpo del llamado “pez de Kahlweit”. (Shinoda, 1967, Kahlweit, 1980, 1985, 1993, Kunieda, 1981).

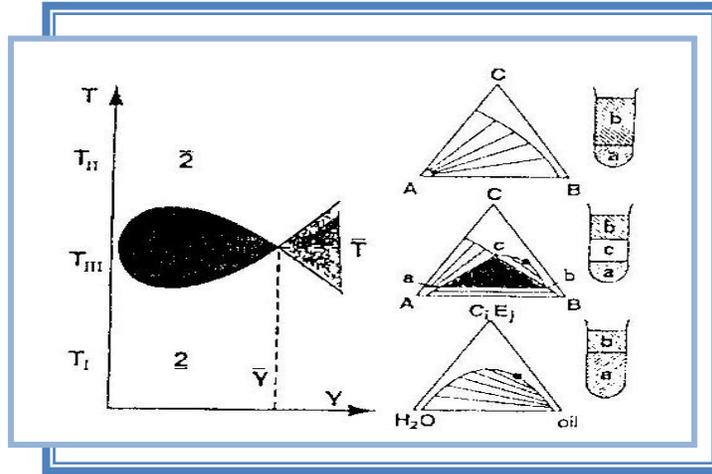


Figura 12. Variación del comportamiento de fase con la temperatura.

(Kahlweit et. Al., 1980)

Existe otra forma de representar el efecto de las variables de formulación sobre el comportamiento de fase, la cual fue estudiada por Bourrel (1982) donde considero las propiedades de los sistemas surfactante-agua-aceite y al anfífilo como una mezcla surfactante + alcohol (S+A) y lo represento en función de la formulación como se presenta a continuación:

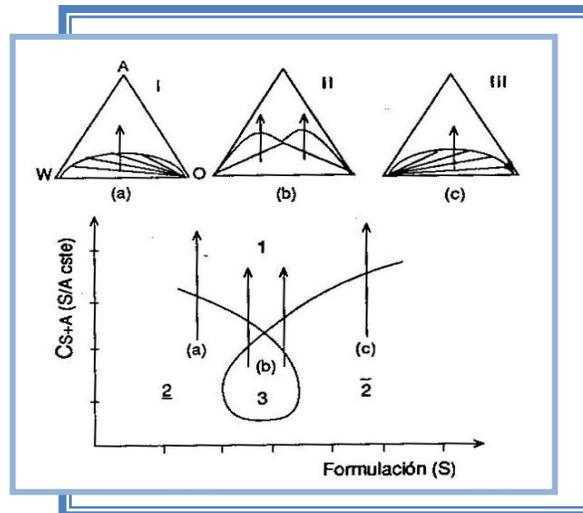


Figura 13. Los tres tipos de diagramas de Winsor y la representación correspondiente en el diagrama de Bourrel. Las flechas representan para cada caso un incremento de la cantidad de anfífilo. (Salager, 1984)

Puesto que los sistemas con surfactantes no iónicos dependen altamente de la temperatura, generalmente se representan dentro de un prisma donde la base representa la composición del sistema en un diagrama ternario y el eje vertical del prisma es la temperatura. Cada corte horizontal del prisma representan el comportamiento de fase a distintas temperaturas y los cortes perpendiculares a través de la esquina del surfactante muestran la dependencia de los comportamientos de fase en función de la temperatura y porcentaje de surfactante, a una relación agua-aceite-constante, como se indica en la figura 14.

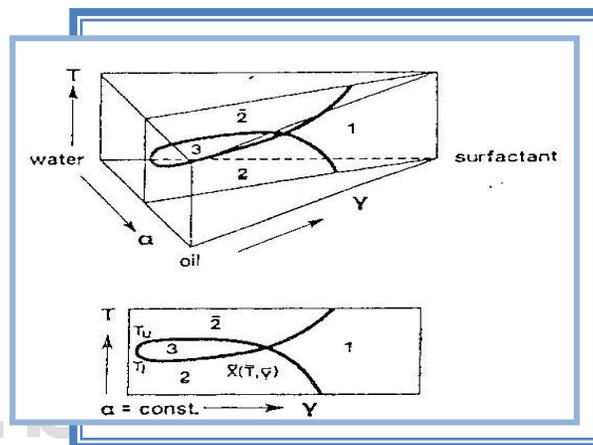


Fig. 14. Diagrama tipo prisma con un corte vertical en el cual se observa el llamado “Pez de Kahlweit”. (Kahlweit et. Al., 1980)

1.3 Variables de formulación: Efecto sobre los sistemas SOW.

1.3.1 HLB

En 1949 Griffin propuso una escala de medidas que relaciona la afinidad relativa del surfactante por las fases agua y aceite, a la que se le denomina HLB (Balance hidrofílico-lipofílico).

El concepto HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto número HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. Griffin utilizó este procedimiento para emulsionar un aceite dado en agua, y para esto escogió dos surfactantes de referencia, el ácido oleico y el oleato de potasio a los que le asignó como números



HLB 1 y 20. Y se conoce que productos con números HLB oscilan de 4 a 6 son adecuados como emulsionantes W/O, mientras que sólo aquellos con números que oscilan de 8 a 18 son adecuados para la preparación de emulsiones O/W. (Salager, 1998).

El método original para determinar el número HLB de un surfactante requiere de un procedimiento largo y laborioso, por lo que se desarrollaron ciertas ecuaciones que permiten el cálculo del HLB para agentes no iónicos, en particular derivados de polioxietileno de alcoholes grasos y ésteres polihídricos de ácidos grasos, incluyendo aquellos de poliglicoles. (Becher, 1972)

Las ecuaciones propuestas por Griffin fueron:

$$HLB = \frac{(E + P)}{5} \quad [3]$$

Donde E y P son los porcentajes en peso respectivamente del óxido de etileno y del polirol, y para los productos obtenidos por condensación del óxido de etileno sobre un alcohol graso o fenol, la relación se simplifica en:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad [4]$$

De tal forma que se puede predecir aproximadamente el HLB necesario para emulsificar cierto material y además hacer cálculos de cuál tensioactivo o combinación de estos pueden ser apropiados para las diferentes aplicaciones. Cuando se trata de mezclas se puede estimar siguiendo una regla lineal basada en las fracciones en peso.

1.3.2 PIT

Shinoda (1967) propuso la selección de un emulsificador basado en la temperatura. Puesto que si se calienta una solución acuosa de surfactante no iónico, se llega a una temperatura llamada punto de turbidez, donde el sistema se vuelve turbio y se forma un sistema difásico. A esa temperatura el comportamiento de fase sufre una transición, ya que en efecto cambia el tipo de



emulsión (Shinoda & Saito, 1967) y a tal temperatura se le denomina temperatura de inversión de fase “PIT” (Phase Inversion Temperature). La PIT corresponde aproximadamente al punto donde la afinidad del surfactante es la misma para las dos fases.

La PIT se ve afectada por el HLB, la concentración del surfactante, la polaridad de la fase de aceite, el radio de la fase, la presencia de aditivos en ellos, y la distribución de longitud de la cadena POE en los no iónicos (Shinoda, 1968; Mitsui, 1970). Esta temperatura es casi una función lineal del HLB del surfactante para determinadas condiciones de emulsificación, observándose que mientras mayor sea el HLB, mayor será la PIT. Si se estudia el efecto de la longitud de la cadena POE sobre la PIT, se encuentra que son directamente proporcionales; y un aumento en la cadena POE provoca por consiguiente que incremente la PIT, logrando así obtener emulsiones estables del tipo O/W dado que el surfactante se hace más soluble en agua. (Rosen, 1978).

1.3.3 SAD y HLB.

La diferencia de afinidad del surfactante (SAD) es un parámetro que representa la diferencia entre las interacciones que determinan la afinidad del surfactante por una de las fases (Salager, 1979). Los factores que determinan esta afinidad se relacionan con las variables de formulación mediante ecuaciones empíricas de formulación óptima, que se indican a continuación:

$$\frac{SAD}{RT} = \ln S - k * ACN - f(A) + \sigma - at * \Delta T \quad [5] \quad \text{Para sistemas aniónicos.}$$

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + bS - k * ACN - \phi(A) + Ct * \Delta T \quad [6] \quad \text{Para sistemas no iónicos.}$$

Estas expresiones muestran que el número SAD puede determinarse a partir de variables de formulación tales como la salinidad (S), números de átomos de carbono (ACN), número de



grupos óxido de etileno (EON), tipo y concentración del alcohol, temperatura y k que es la constante de reparto.

El valor de la parte izquierda de las ecuaciones 5 y 6 mas tarde fue sustituido por la desviación hidrofílica y lipofílica (HLD) que de igual forma mide la afinidad relativa del surfactante, indicando para ($HLD < 0$) que la afinidad por la parte hidrófila de la molécula predomina, para valores ($HLD > 0$) las lipofílicas y para ($HLD = 0$) las afinidades del surfactante se equilibran, correspondiendo a un mínimo de tensión interfacial.

El SAD es útil desde el punto de vista práctico porque esta expresado en términos experimentalmente cuantificables y además representa el mismo concepto que la relación R de Winsor, lo que se sintetiza en la tabla 2 que se muestra a continuación:

Tabla 2. Relación entre R de Winsor y SAD en la caracterización del comportamiento de fase para un sistema SOW

COMPORTAMIENTO DE FASE	R	SAD
Diagrama tipo I	<1	<0
Diagrama tipo III	$=1$	$=0$
Diagrama tipo II	>1	>0

1.4 Sistemas Dispersos.

Se denomina dispersión a un sistemas polifásico en el cual una fase fragmentada (fase dispersa) se encuentra dentro de otra (fase continua). Existen varios tipos de sistemas dispersos y cada uno tiene una denominación particular.

1.4.1 Emulsiones.

Una emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos inmiscibles, donde una de ellas está dispersa en la otra y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante denominado emulsionante. (Becher, 1972)

1.4.2 Clasificación de las emulsiones.

Las emulsiones se clasifican bajo diversos criterios:

- ☉ Según la naturaleza de la fase dispersa.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W), se le denomina emulsión del tipo O/W; por el contrario si las gotas son de agua (W) dispersas en aceite (O) se consideran del tipo W/O.

Además de estas dos clasificaciones se tienen casos más complejos como lo es gotas de aceite de una emulsión O/W que contienen en su interior pequeñas gotas de agua, a la que se le denomina emulsión múltiple del tipo W/O/W. Este tipo de emulsión consiste en una fase interna que no es homogénea sino que a su vez es otra emulsión.

La figura 15 muestra los diferentes tipos de de emulsiones según esta clasificación.

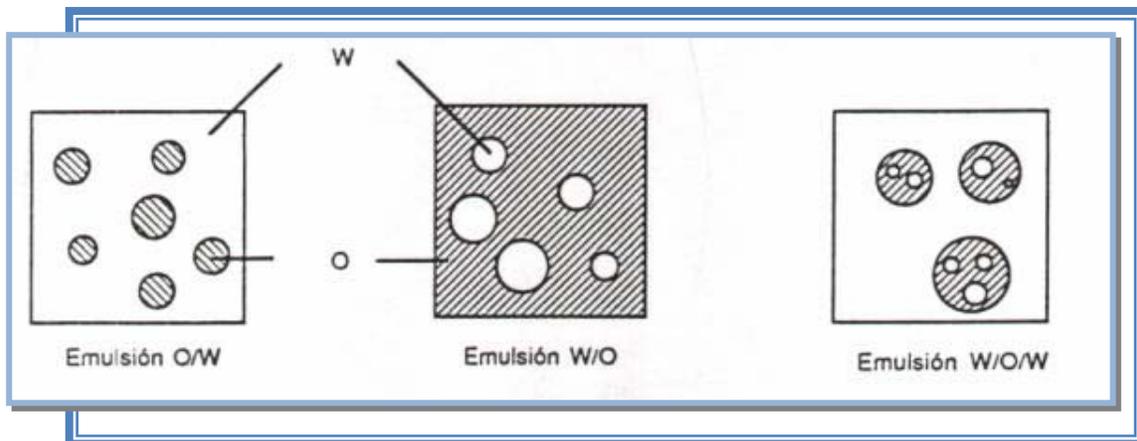


Figura 15. Tipos de emulsión.



Adicionalmente se encuentran las bioemulsiones que contienen dos fases internas diferentes, bien sea de la misma naturaleza (pero diferente tamaño) o de naturaleza diferente (con cualquier tamaño). El primer tipo de bioemulsión se emplea para controlar algunas propiedades, como por ejemplo viscosidad; mientras que el segundo tipo se puede utilizar para producir una reacción química controlada o transferencia de masa entre dos fases internas.

☉ Según el contenido de fase interna (Lissant, 1974).

- Entre 0 y 30% de fase interna: se trata de emulsiones de bajo contenido de fase interna, en el cual las gotas no presentan interacciones directas entre sí.
- Entre 30 y 70% de fase interna: son emulsiones de mediano contenido de fase interna, cuyas propiedades presentan desviaciones notables al comportamiento newtoniano y dependen considerablemente de su formulación y de la metodología empleada en su preparación.
- Más de 70% de fase interna: son emulsiones de alto contenido de fase interna, en general no son estables dado que el contacto entre las gotas es muy frecuente y la coalescencia puede ocurrir fácilmente sino esta inhibida por algún mecanismo eficaz.

☉ Según el tamaño de partícula de la fase dispersa.

- Miniemulsiones o nanoemulsiones: gotas entre 0,02 y 0,05 μm .
- Macroemulsiones o simplemente emulsiones: superior a 0,5 μm .

1.4.2.1 Nanoemulsiones.

Las nanoemulsiones son emulsiones finamente dispersas con un tamaño de gota extremadamente pequeño con un rango entre 50-500nm, por su pequeño tamaño algunas de estas



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

parecen traslucidas a la vista, por lo que se asemejan a las microemulsiones. Sin embargo las nanoemulsiones se diferencian de las microemulsiones porque son sistemas termodinámicamente inestables y pueden ser diluidas por su fase externa. Este tipo de emulsiones requiere de la aplicación de energía para producirlas, pueden utilizarse en su formación métodos fisicoquímicos o de baja energía así como también métodos de dispersión o de alta energía.

Este tipo de emulsiones se obtienen generalmente por métodos fisicoquímicos, empleando para ellos métodos que incluyen la inversión de fases; dentro de estos el más empleado es el de inversión de fases por temperatura (PIT).

1.4.3 Propiedades de las emulsiones.

1.4.3.1 Conductividad.

La conductividad proporciona un modo conveniente para distinguir entre las emulsiones O/W y W/O, ya que las dos fases que conforman una emulsión son totalmente diferentes y en general la fase acuosa posee algo de electrolito disuelto, por otra parte la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que esta fase es la que transporta las cargas y en efecto la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos.

Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad, así de este modo se puede deducir inmediatamente el tipo de emulsión en estudio. (Salager, 1999)

1.4.3.2 Viscosidad.

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse, en una emulsión la viscosidad depende de ciertos factores y algunos de ellos se muestran a continuación:



- **Viscosidad de la fase externa (η_o):** la mayoría de las ecuaciones empíricas indican una proporcionalidad directa entre la viscosidad de la emulsión y de la fase externa y la mayor parte de las ecuaciones recogidas se pueden poner de la forma (Becher, 1972):

$$\eta = \eta_o * f(x) \quad [7]$$

Donde $f(x)$ representa la suma total de todas las demás propiedades que pueden afectar la viscosidad. Tal relación es obvia a baja proporción de fase interna, cuando la presencia de las gotas de la fase interna produce solo una interacción adicional. Sin embargo a alto contenido de fase interna ($\phi > 70\%$) es probable que tal relación ya no sea válida, esto por dos razones; una de ellas es que la estructura de la fase externa es extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal, y la segunda corresponde a que el sistema es altamente no-newtoniano y por lo tanto se mide solo una viscosidad aparente promedia, que varía con el cizallamiento. (Salager, 1999)

- **Proporción de la fase interna:** Se considera que a mayor contenido de gotas, mayor son las interacciones entre ellas y por lo tanto mayor es su viscosidad, como lo indica la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_o (1 + 2,5\phi) \quad [8]$$

Esta expresión es válida solo para $\phi < 0,02$ es decir en el caso en que no existen interacciones de las gotas entre sí, sino solo interacciones entre gota y fase externa.

Pal y Rhodes propusieron una expresión que parece más ajustada, la cual hace uso de un valor experimental obtenido en las mismas condiciones de formulación y agitación.

$$\eta_T = \left[1 + \frac{\phi / \phi_{100}}{1,187 - \phi / \phi_{100}} \right]^{2,49} \quad [9]$$



El parámetro ϕ_{100} es el valor de la fracción de fase interna para el cual la viscosidad relativa es igual a 100. (Salager, 1999)

- **Tamaño de gota:** El tamaño de gotas y la distribución de tamaños tiene una influencia sobre la viscosidad de las emulsiones, a través de estudios realizados sobre partículas sólidas de latex de tamaño muy bien definido se corroboró las tendencias observadas con las emulsiones, por una parte se indica que a menor tamaño de gota, mayor es su viscosidad y por otra parte cuando más amplia la distribución de tamaño de gota, menor es la viscosidad. (Salager, 1999)

La distribución de tamaños de gotas presenta un máximo para gotas de pequeños diámetros y la experiencia demuestra que este máximo definido muy agudamente representa una situación de estabilidad máxima. Por el contrario los cambios en la curva de distribución de tamaños de gotas con el tiempo, conducen a una distribución más difusa y con un máximo para diámetros mayores, indicando la medida de inestabilidad de una emulsión.

En la figura 16 se muestran los diferentes tipos de distribución encontrados en las emulsiones: unimodal del tipo log normal producida por una agitación turbulenta homogénea; de forma estrecha o altamente polidispersa; emulsiones bimodales producto de la mezcla de dos emulsiones, las cuales pueden ser realizadas con el propósito de tener una baja viscosidad.

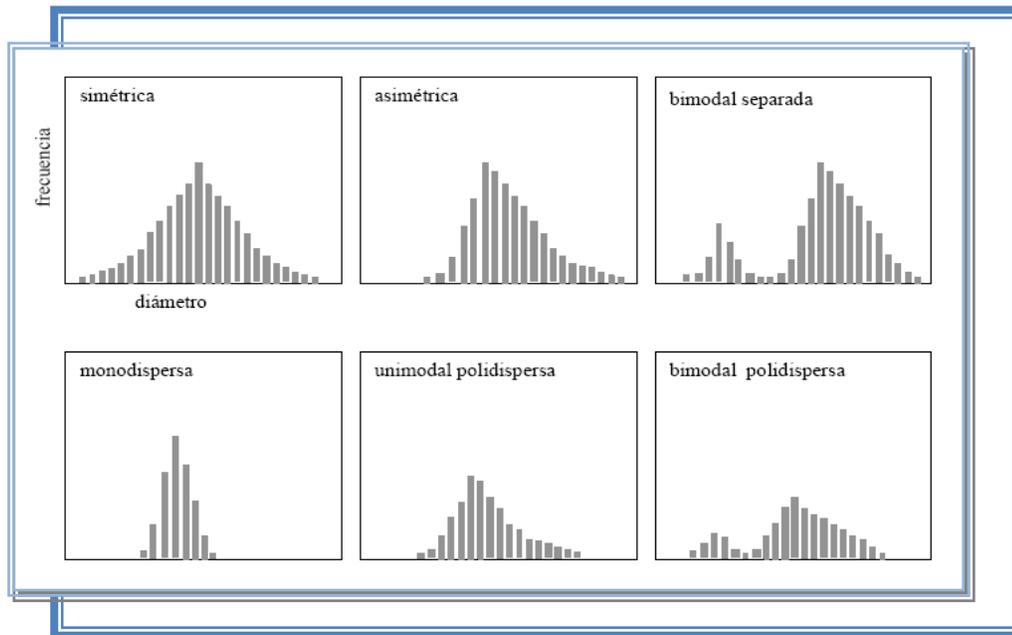


Figura 16. Diferentes formas de distribución de tamaño de gota. (Salager, 1990)

La forma de distribución y los cambios presentes en ella, son informaciones valiosas del proceso de formación de las emulsiones o de evolución de las mismas. Por ejemplo, la presencia de dos modas indica dos procesos separados de agitación, y pudieran estar relacionados con la mezcla de dos emulsiones o una agitación inapropiada. Cuando se mezclan dos emulsiones de mismo contenido de fase interna pero de tamaños muy diferentes, la distribución resultante presenta dos picos; se dice que es una emulsión bimodal. Si estos picos son suficientemente separados se puede tener una reducción considerable de la viscosidad, la cual se debe a que las gotas pequeñas se ubican entre las grandes (Salager, 1999). Una distribución asimétrica con una larga cola en el tamaño de gota más grande, particularmente en escala logarítmica, es señal de un mezclado incompleto. El incremento de la frecuencia a medida que el tiempo pasa da indicios de futuros problemas de estabilidad.

- 
Viscosidad de la fase interna: Se considera importante solo si existe un movimiento de convección dentro de las gotas, dado que este movimiento es en general despreciable; en particular si la viscosidad de la fase interna es mucho mayor que la viscosidad de la fase



externa. Por otra parte si la viscosidad de la fase interna es menor, en general menor será el diámetro de las gotas (para una agitación dada) y por lo tanto puede producirse un efecto de aumento aparente de la viscosidad de la emulsión conforme disminuye la viscosidad de la fase interna, debido al menor tamaño de las gotas de la emulsión.

☉ **Efectos electroviscosos:** Este efecto se estudio puesto que al presentarse una doble capa eléctrica en el exterior de las gotas, el movimiento de la fase externa situada entre dos gotas puede estar retrasado por fenómenos electroviscosos. El drenaje de una película de fase externa entre dos gotas vecinas arrastra cargas eléctricas de la doble capa y produce un efecto llamado potencial de flujo, cuyo resultado es un flujo inverso (electro-ósmosis). Se puede tener en cuenta este efecto de manera indirecta, suponiendo que el fluido de la doble capa está ligado con la gota, es decir suponiendo un aumento aparente del volumen de fase interna con el volumen de fase externa que solvata la capa de surfactante. Estos efectos aumentan la viscosidad de la emulsión, de una forma a veces notable, comparable a un 50% de aumento de \emptyset . (Salager, 1999)

☉ **Efectos de la formulación:** La formulación puede afectar considerablemente la viscosidad de una emulsión, la concentración del surfactante influye puesto que a mayores concentraciones las gotas tienden a ser más pequeñas y por lo tanto las interacciones se incrementan así como la viscosidad. Aunque puede producirse un efecto opuesto a este, en donde a mayores concentraciones la tensión interfacial de la emulsión disminuye lo que favorece la coalescencia de las gotas y por lo tanto se generan gotas de mayor tamaño. Por otra parte cuando se tienen sistemas cercanos a la formulación óptima se presentan propiedades de viscosidades ultrabajas.

1.4.4 Estabilidad.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, por lo que en algún momento tienden a separarse. Se considera que una emulsión es estable cuando las gotas que están

dispersas en la fase continua conservan su carácter inicial y se mantienen repartidas de manera uniforme.

1.4.4.1 Medición de la estabilidad.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo, sin embargo esta información no puede obtenerse experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo, por lo que en general la estabilidad de una emulsión se relaciona con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

1.4.4.2 Mecanismo de desestabilización de emulsiones.

Las emulsiones pueden presentar inestabilidad de tres formas: por formación de nata, por inversión y por ruptura (desemulsificación). Existen diversos mecanismos que intervienen en el proceso de desestabilización de una emulsión, los cuales pueden suceder de manera simultánea o de manera consecutiva, encontrándose los siguientes:

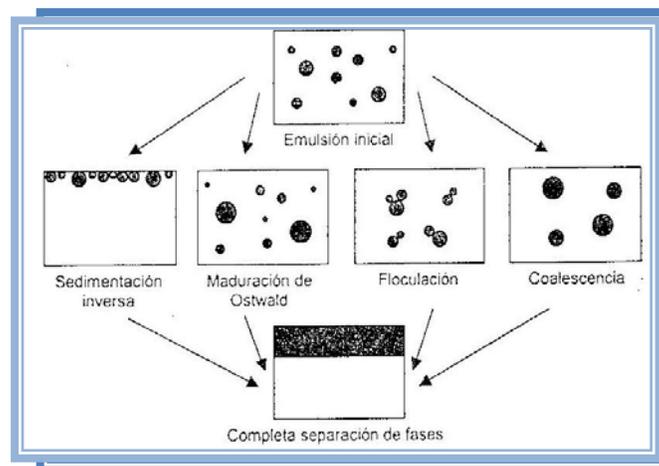


Figura 17. Mecanismo de desestabilización de las emulsiones.



- **Sedimentación:** Se pueden realizar ciertos ajustes en la técnica de fabricación o formulación que pueden reducir la velocidad de formación de nata a un punto donde puede llegar a ser despreciable, lo cual puede entenderse al considerar el fenómeno de sedimentación. Según la ley de Stokes la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un líquido viscoso, está dada por la siguiente expresión:

$$v = \frac{2 * R^2 * g * \Delta\rho}{9 * \eta} \quad [10]$$

Donde R es el radio de la gota, g es la aceleración de gravedad, $\Delta\rho$ la diferencia de densidades y η la viscosidad de la fase externa.

El estudio de esta ecuación lleva a la conclusión de que la estabilidad de una emulsión (con respecto a la nata) se verá favorecida por un pequeño radio de gota, pequeñas diferencias de densidades entre las fases dispersa y continua y por la alta viscosidad de la fase continua. En este mecanismo el tamaño de la gota no cambia y la emulsión puede recuperarse mediante simple agitación, lo que lo convierte en un proceso reversible.

- **Floculación:** En esta etapa las gotas de la fase dispersa forman agregados en los que las gotas no han perdido por completo su identidad (tal agregación con frecuencia es reversible). Sin embargo, desde el punto de vista de formación de nata, estos agregados se comportan como gotas simples, y se podrá observar la aceleración de la velocidad de formación de nata en sistemas en los que las diferencias de densidades de agregados son suficientemente concentradas notándose así un aumento perceptible en la viscosidad de la emulsión.
- **Coalescencia:** Consiste en que cada agregado se combina para formar una gota simple, este proceso es irreversible y lleva a cabo una disminución en el número de gotas de la fase dispersa, conduciendo a la separación de las fases.



- **Maduración de Ostwald:** Es el fenómeno por el que se produce la disolución de gotas pequeñas del medio disperso en el seno de la fase continua; desarrollándose la difusión de sus componentes a través de la fase continua, donde estos componentes alcanzan la superficie de gotas grandes y penetran y se unen a dichas gotas perdiendo su identidad, de esta manera las gotas grandes crecen a costa de las pequeñas. La maduración de Ostwald es la mayor causa de la inestabilidad en emulsiones que contienen bajo peso molecular y es el único tipo de mecanismo de desestabilización de emulsiones que los espesadores o agentes que aumentan la viscosidad no pueden eliminar.

1.4.5 Determinación del tamaño de gota.

Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en métodos "globales" que se basan sobre una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que dan solo un diámetro equivalente, y por otro lado en métodos "individuales" que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño.

1.4.5.1 Microscopía y análisis de imágenes.

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica es el método más simple, y el único que puede considerarse como absoluto; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelve extremadamente tedioso y a menudo es difícil hacer medidas objetivas, como la determinación del tamaño de gota.

El límite inferior de la microscopía óptica es del orden de 1 μm , en buenas condiciones de iluminación y de contraste. Sin embargo para tales dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar películas muy sensibles y alumbrados flash para "inmovilizar" la imagen.



Las gotas grandes ($a > 100 \mu\text{m}$) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un diámetro aumentado, sin embargo se puede corregir este problema usando láminas especiales.

Con la introducción de los microprocesadores en la instrumentación científica se han eliminado las tediosas operaciones de determinación de tamaño y conteo de gotas. En los aparatos modernos, la imagen es analizada por un detector fotoeléctrico de barrido, semejante a una filmadora de televisión, que transforma la información óptica en una señal de video. Dicha señal, está luego manipulada por un sistema computarizado, cuyo análisis está limitado solo por la sofisticación del programa y la capacidad de computación del aparato.

Conviene recordar que el análisis de imagen está siempre limitado por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto o el video. La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones.

Otra forma de estimar la distribución del tamaño de gota de una emulsión es empleando el análisis por espectroscopia, que hace uso de la técnica de dispersión de luz utilizando la Teoría de Mie. (Celis-García 2002, 2004, 2007, 2008).

1.4.6 Métodos de emulsiónación

Los métodos de emulsiónación pueden clasificarse en dos grandes grupos, los métodos de alta energía (llamado también de dispersión o de fuerza bruta) y los de baja energía (de condensación o fisicoquímicos).

Métodos de alta energía.

La formación de gotas e inestabilidad hidrodinámica requiere de un aporte de energía mecánica que proporcione un alto cizallamiento, lo que se consigue a través de equipos tales como:

- ⊙ **Mezcladores simples:** constan de dos funciones principales: la primera es que promueven cerca del impulsor un movimiento rápido del fluido logrando así que el fluido se someta a



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

un campo de cizallamiento intenso y la segunda consiste en provocar un movimiento de circulación convectivo global por medio del impulsor. El cizallamiento también puede realizarse mediante sistemas de turbinas, puesto que impulsan el fluido radialmente produciendo un campo de cizallamiento hiperbólico lo que suele ser más efectivo para producir emulsiones. Las emulsiones obtenidas por medio de estos equipos suelen ser gruesas, con un tamaño de gota entre 5-100 μm .

- **Molinos coloidales:** dentro de estos la emulsificación se produce por un rotor que gira a altas velocidades y estator, por medio de los cuales es impartido el cizallamiento al líquido.
- **Homogeneizadores:** estos aparatos consisten en hacer pasar la mezcla a emulsionar a través de un orificio pequeño a presión muy alta, produciendo así emulsiones con pequeños tamaños de gota.
- **Aparatos ultrasónicos:** se basan en la aplicación de los efectos piezoeléctrico y de magnetostricción, es decir utilizan la acción de ondas ultrasónicas en el proceso de emulsión.

Métodos de baja energía.

Cuando se quieren preparar nanoemulsiones se recurre a mecanismos asociados con transiciones de fase, dado que se trata de emulsiones casi transparente con tamaños de gota extremadamente pequeños y por lo tanto no es posible fabricarlas mediante agitación mecánica, debido a su elevado costo.

Dentro de esta categoría se encuentra el método de temperatura de inversión de fases PIT (Shinoda, 1968), en el cual se produce la inversión de una emulsión por medio de un cambio brusco de temperatura. Cuando se tienen temperaturas inferiores a la temperatura de inversión de



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

fases se produce una emulsión del tipo O/W, mientras que a temperaturas superiores de la misma se forman emulsiones W/O, como se indica en la figura 18.

Las emulsiones obtenidas por este método se caracterizan por tener diámetros de gotas extremadamente pequeños, pero su uso es limitado solo para surfactantes no iónicos pues son los que se ven afectados por cambios de temperatura.

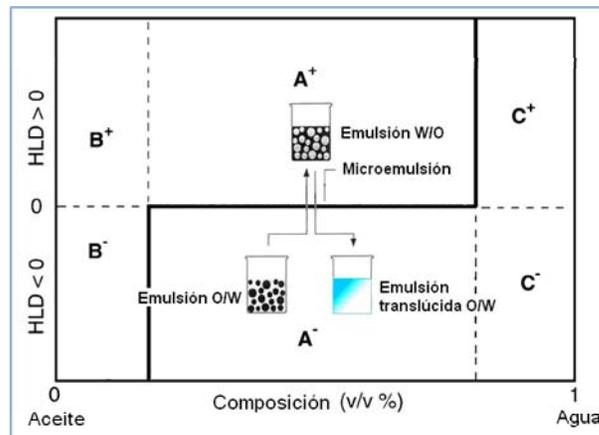


Figura 18. Método de inversión de fases PIT. (Márquez y Col, 2007)

Otro método de emulsión por inversión de fases es el EIP (Emulsión inversion point), punto en que la emulsión compuesta por aceite, surfactante y agua, cambia de W/O a O/W a una temperatura constante. La inversión se produce al incrementar la fracción volumétrica del agua ya que cambia la curvatura espontánea del surfactante.



1.5 Inversión de una emulsión.

Se conoce como inversión el cambio que se produce de una emulsión aceite en agua (O/W) a una agua en aceite (W/O) o viceversa. La inversión de las emulsiones han sido objeto de numerosos estudios y aunque aún no se ha logrado determinar el mecanismo físico que la rige, es posible indicar que la formulación ejerce un gran efecto sobre esta, puesto que se puede neutralizar la repulsión existente entre las gotas de aceite de una emulsión aceite en agua, produciendo así la coalescencia de las mismas para formar ahora la fase continua y de esta manera que las gotas de agua estabilizadas formen una película rígida sin carga, constituyendo ahora la inversión de la emulsión.

1.5.1 Efectos de la formulación.

Las variables de formulación tienen efectos independientes y compensatorios sobre la formulación, por lo que se usan técnicas de barrido unidimensional para estudiar la variación de las propiedades y el efecto producido en las emulsiones obtenidas.

Estudios realizados demuestran que las propiedades de las emulsiones varían bruscamente al alcanzar la formulación óptima ($SAD=0$), entre ellas se tiene: la conductividad eléctrica que obtiene un valor alto para $SAD<0$ correspondiente a emulsiones (O/W) y es baja para valores $SAD>0$ (W/O), indicando que el tipo de emulsión se invierte en la formulación óptima; por otro lado se observa en estos barridos de formulación que la estabilidad disminuye conforme se acerca a la formulación óptima en donde alcanza un mínimo, correspondiente a valores de tiempo de separación a los que se obtendrían si no hubiera surfactantes.

Por otra parte el estudio de la viscosidad también indica un mínimo en la formulación óptima debido a factores como la baja tensión y estabilidad que provocan efectos sobre el tamaño de gota y por consiguiente sobre la viscosidad. Cuando se trata de analizar el tamaño de gota resulta más complejo, ya que a ambos lados de la formulación óptima se tiene el mismo comportamiento representando un mínimo mucho antes de llegar a la formulación óptima, lo que puede explicarse



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

por la disminución de la tensión interfacial, mientras que la estabilidad no varía considerablemente lo que resulta en una fácil ruptura y un menor diámetro de gota. (Salager, 1999).

1.5.1.1 Representación Bidimensional.

El barrido bidimensional consiste en analizar la variación de las propiedades de las emulsiones en función de la formulación generalizada y de la composición agua/aceite (expresada generalmente como un porcentaje), cuyo estudio se representa sobre un mapa bidimensional.

Estos mapas bidimensionales en general se basan en la conductividad, ya que dentro de ellos se expresa el tipo de emulsión y la manera más fácil de determinarlo es por medio de la conductividad puesto que la fase acuosa casi siempre posee electrolitos.

En la figura 18 se muestra el mapa bidimensional y las curvas de iso-conductividad, indicando dentro de él la línea de inversión que representa el cambio de una emulsión a otra.

El mapa de la derecha simplifica la línea de inversión y presenta diferentes regiones, tales como: la región A que se ubica en el centro y las regiones B y C que corresponden a bajos y altos contenidos de agua respectivamente. Los signos + y - se relacionan con la formulación generalizada SAD, es decir el signo + cuando la afinidad por el surfactante es lipofílica y - para el caso contrario, cuando predomina el carácter hidrofílico del surfactante.

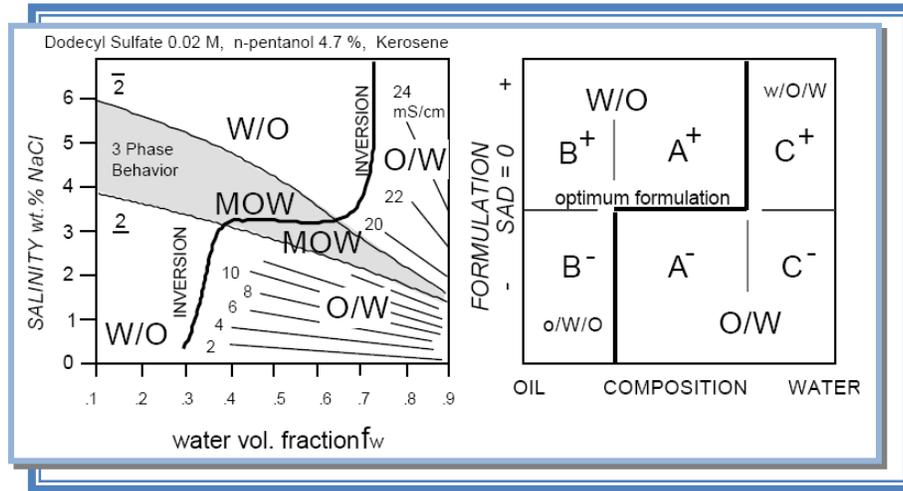


Figura 19. Mapa bidimensional (formulación-composición) y mapa simplificado con la línea de inversión. (Salager, 1999)

Las zonas A^+ , B^+ y C^- corresponden a emulsiones normales del tipo O/W y W/O, mientras que las zonas B^- y C^+ se denominan zonas anormales porque en ellas se producen emulsiones múltiples del tipo O/W/O y W/O/W respectivamente.

1.5.1.2 Inversión transicional y catastrófica.

Cuando se atraviesa la frontera desde A^- a A^+ o viceversa se produce una inversión transicional, denominada así porque constituye un proceso reversible pues el paso a través de estas zonas genera emulsiones estables. A este tipo de inversión corresponde el método de temperatura de inversión de fases PIT.

Por el contrario la inversión catastrófica se produce cuando se cruza a través de las ramas laterales de la línea de inversión, lo que ocurre cuando la concentración de la fase interna es muy elevada y se generan emulsiones múltiples. Este tipo de inversión se puede realizar de dos formas: del lado normal de la emulsión al lado anormal cuando se aumenta la cantidad de fase interna, o del lado anormal al lado normal de una emulsión. Estos dos tipos de inversión se



presentan de manera esquemática en la figura 20 y cabe destacar que constituyen la manera más adecuada de obtener emulsiones de pequeño diámetro sin necesidad de aplicarle una fuerte agitación.

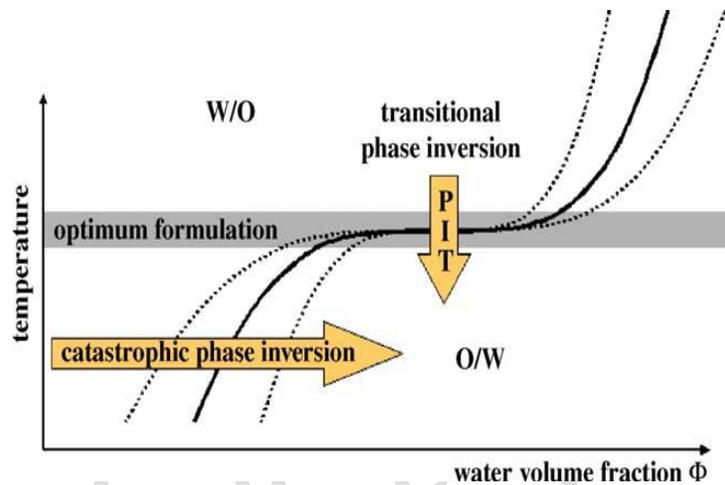


Figura 20. Representación de la inversión transicional y catastrófica. (Fernández y Col, 2004)



Capítulo 2: Antecedentes y Objetivos.

2.1 Antecedentes.

La obtención de emulsiones con tamaño de gota extremadamente pequeño generalmente son obtenidas a través de métodos fisicoquímicos, en los cuales se aplica la energía química de los componentes para producir cambios de fase que generan la emulsión.

Dentro de los métodos fisicoquímicos más empleados se encuentra, el de la temperatura de inversión de fases (PIT) que fue desarrollado por Shinoda (Shinoda and col. 1968). Donde se produce la inversión de una emulsión del tipo W/O a O/W por disminución de la temperatura ó una del tipo O/W a W/O por incremento de la temperatura. Este método es utilizado solo en sistemas SOW con surfactantes no iónicos del tipo etoxilado, debido a que estos surfactantes son sensibles a los cambios de temperatura, lo cual constituye una de las limitaciones de este método.

Se han realizado diversos estudios décadas atrás con la finalidad de determinar las variables que influyen en la formulación de emulsiones obtenidas por este método. La caracterización de la inversión así como la PIT son determinadas por el seguimiento de la conductividad eléctrica de la emulsión.

Las emulsiones por el método PIT tienen una distribución de tamaño bastante estrecha y diámetros de gotas pequeños, obteniéndose los menores diámetros al emulsionarse entre 2 y 4°C por debajo de la temperatura T_{HLB} ; a temperaturas cercanas a la T_{HLB} las emulsiones son inestables debido a la baja tensión interfacial y se sugiere que estas emulsiones se enfríen inmediatamente después de la emulsión para favorecer la estabilidad de las emulsiones W/O.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Se ha determinado que los parámetros críticos del proceso de emulsión por el método PIT, son la tasa de agitación y la tasa de enfriamiento. Adicionalmente es importante la influencia del tipo de surfactante, la concentración del surfactante y la presencia de una fase microemulsión o cristal líquido. (Brooks, 1994).

Por otro lado se conoce que las nanoemulsiones más finas se favorecen al aumentar la concentración del surfactante, debido a que puede aumentar el área interfacial.

En trabajos anteriores también se ha determinado la estabilidad de nanoemulsiones obtenidas por este método, midiendo el cambio en el tamaño de gota con el paso del tiempo; determinando que las gotitas en general crecen más rápido en emulsiones que contienen mayores concentraciones de surfactantes. El principal mecanismo responsable de la desestabilización de las emulsiones de nanoemulsiones corresponde a la maduración de Ostwald que surge de la diferencia de la solubilidad de gotas de diferentes tamaños. (Sher Lin Ee y col.)

La relación de viscosidades entre la fase dispersa μ_d y la fase continua μ_c constituyen un parámetro fundamental para determinar la factibilidad del rompimiento de las gotas en la obtención de la emulsión.

En la figura 21 (gráfico de Grace), se representa el valor de número de Webber, “We”, que es un parámetro que está relacionado con la energía aplicada al sistema, en función de la relación de viscosidades, λ , entre la fase dispersa y la continua ($\lambda = \mu_d / \mu_c$). Este gráfico presenta un valor crítico denominado Webber crítico, We_{cr} , y para que las gotas puedan romperse en gotas más pequeñas es necesario que el número de webber sea mayor a este valor crítico.

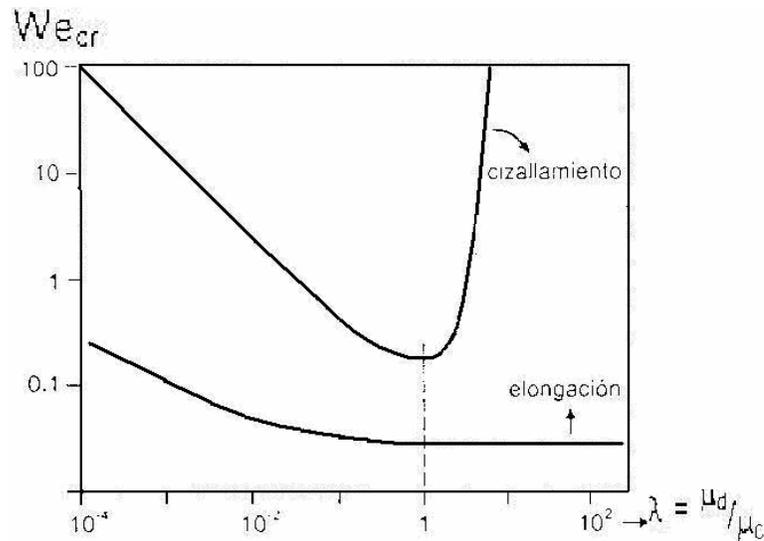


Fig.21 Representación del gráfico de Grace (Grace, 1982)

En la figura 21 se presentan dos curvas para determinar el valor de Webber crítico para emulsión por cizallamiento y por elongación. La diferencia entre los valores del Webber crítico para un “ λ ” dado, se entiende como la diferencia de energía a aplicar sobre el sistema para producirse la emulsión por los dos métodos, siendo menor en el caso de estar en presencia de tensiones interfaciales ultrabajas (elongación), que para el método de cizallamiento.

Cuando “ λ ” es igual a la unidad se tiene el menor valor para el We_{cr} , que significa un menor requerimiento energético y un tamaño de gotas pequeño. Después de la unidad, como se puede observar en el gráfico, pequeñas diferencias de “ λ ” produce grandes cambios en el valor de We_{cr} , haciendo mayores los requerimientos energéticos para el rompimiento de las gotas en el caso de ser por cizallamiento. Para el caso de elongación esta diferencia no marca un gran efecto, hecho que explica claramente porque las emulsiones de pequeño diámetro de gota son obtenidas por métodos fisicoquímicos y no por aplicación de energía mecánica.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

El tamaño de gota de las nanoemulsiones obtenidas por este método puede medirse utilizando la técnica de espectroscopia de Celis M-T (2000, 2002, 2004, 2007, 2008, 2009) en donde se obtienen valores que ningún equipo industrial puede dar. Esta técnica se basa en la toma de espectros en el rango de 190 a 820 nm de longitud de onda y en medidas de absorbancia entre 0-1 para así evitar dispersión múltiple y conjuntamente con las propiedades ópticas de la fase dispersa y los modelos matemáticos realizados dan valores confiables de tamaño de gota y de distribución de tamaño de las emulsiones.

www.bdigital.ula.ve



2.2 Justificación.

Las nanoemulsiones son emulsiones finamente dispersas cuyos tamaños de gota son menores a 1 μ m, son traslucidas a la vista semejándose a las microemulsiones sin embargo estas son termodinámicamente inestables y pueden diluirse por su fase externa. Estas emulsiones tienen una gran aplicabilidad a nivel industrial debido a sus propiedades físicas y químicas, por lo que se hace necesario conocer y dominar ampliamente este tema. Por consiguiente es importante manejar las variables que puedan afectar las propiedades de las nanoemulsiones para así obtener mejores resultados como lo es una alta estabilidad y pequeños tamaños de gota.

Dado que estas emulsiones se obtienen generalmente por métodos fisicoquímicos y son muy susceptibles a pequeños cambios, es decir las variables de formulación tienen una gran influencia sobre el diámetro de la gota y la estabilidad, es indispensable conocer el efecto de las diferentes variables sobre la obtención de las emulsiones por el método de inversión de fases PIT, lo cual debe hacerse mediante un estudio detallado.

El método PIT es uno de los más empleados para la obtención de este tipo de emulsiones y aunque ya ha sido objeto de estudio, poco se ha analizado sobre la influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre el tamaño de gota y la estabilidad de las mismas. El motivo de este nuevo estudio es comparar y completar análisis ya realizados en experiencias anteriores en el laboratorio FIRP.

Ya se conoce que las nanoemulsiones O/W obtenidas por el método PIT son altamente estables, pero se quiere determinar la influencia que tendría el aumento de la viscosidad de la fase acuosa en su estabilidad y tamaño de gota, empleando para ello un polímero natural y basándose en resultados de estudios anteriores, se plantean los siguientes objetivos.



2.3 Objetivos.

Objetivo General:

Estudio de la influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre las características de las emulsiones O/W, obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase (PIT).

Comprendiendo los siguientes aspectos:

- ◆ Determinar la influencia de la adición de un agente viscosante aniónico (carboximetil celulosa) sobre el tamaño de gota y estabilidad de las emulsiones tipo O/W obtenidas mediante el método PIT.
- ◆ Estudiar la relación entre estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones obtenidas en función de la viscosidad de la fase acuosa.

Objetivos Específicos:

- ◆ Escoger las concentraciones de carboximetil celulosa para las diferentes viscosidades de la fase acuosa a estudiar comprendidas entre 1 a 100 cp, siguiendo la curva de Carreau.
- ◆ Determinar el número EON de la mezcla de surfactantes para la formulación con la cual se obtenga una PIT de 13 °C por encima de la temperatura ambiente.
- ◆ Obtener emulsiones O/W enfriando desde la PIT.
- ◆ Determinar el tamaño de gota y estabilidad de las emulsiones O/W usando técnicas de espectroscopia (Celis-García, 2002, 2004, 2007, 2008, 2009).



Capítulo 3: Experimental.

3.1 Experimental

3.1.1 Materiales:

➤ Surfactantes:

Los surfactantes no iónicos a utilizar son los witconol del tipo nonilfenol etoxilados (NPE) de grado técnico. Todos estos surfactantes se encuentran en estado líquido, su viscosidad se incrementa al ir aumentando el EON y los tres surfactantes son solubles en kerosén.

⊙ Surfactantes disponibles:

Witconol NP60: EON prom. = 6

Witconol NP80: EON prom. = 8

⊙ Fase acuosa: agua destilada.

⊙ Fase orgánica: Kerosén (ACN = 8,6; $\rho=0,792$).

⊙ Electrolitos: NaCl crist.

⊙ Carboximetil Celulosa.

Tabla 3. Especificaciones de las sustancias empleadas.

Nombre	PM (g/gmol)	Pureza (%p/p)	Casa comercial
Witconol NP 60. (HLB=10,9)	526	100	Witco
Witconol NP 80. (HLB=12)	614	100	Witco
Carboximetil Celulosa	-	99,5	IQE
Agua Destilada	18	-	-
Cloruro de Sodio	58,5	-	-



3.1.2 Instrumentos y Equipos.

- ✓ Balanza Analítica "Adventurer OHAUS". Precisión = 0,0001 g. (Figura 22) Usada para pesar la masa de las sustancias que componen cada emulsión.



Figura 22. Balanza Analítica.

- ✓ Conductímetro MeterLab CDM210.
- ✓ Bandeja de agitación magnética con calentamiento.
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Estufa.
- ✓ Espectrofotómetro. HP 8453. UV-VIS. (Figura 23)



Figura 23. Espectrofotómetro. HP 8453. UV-VIS.



Figura 24. Celda empleada para medir el tamaño de gota en el espectrofotómetro.
HP 8453. UV-VIS.



Figura 25. Controlador de temperatura de la celda.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).



Figura 26. Equipo completo para el análisis de las muestras. Computador y espectrofotómetro.

www.bdigital.ula.ve

✓ Baño de Calentamiento. (Figura 27)

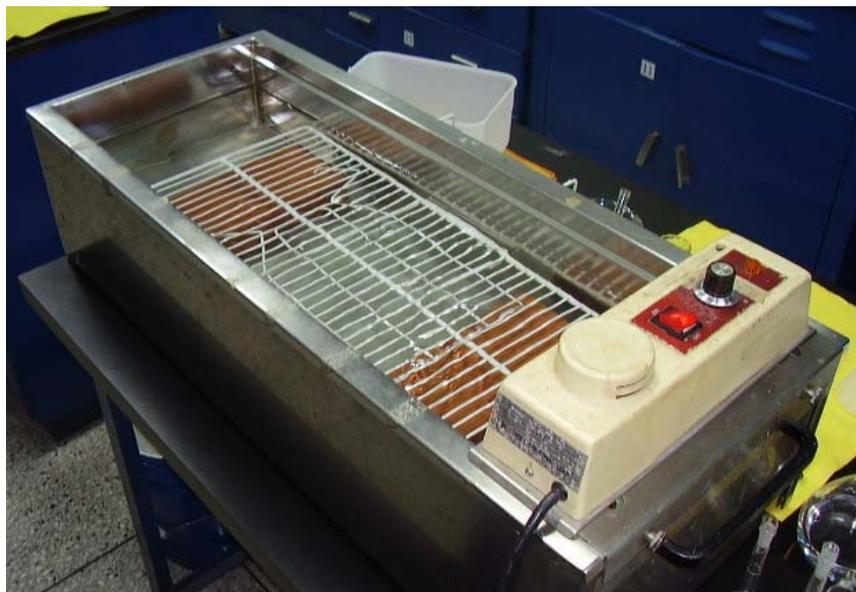


Figura 27. Baño de calentamiento.



3.2 Métodos y procedimientos:

3.2.1 Determinación de la temperatura de inversión de fases (PIT) de los sistemas emulsionados.

Para la determinación de la temperatura de inversión de fase PIT, de los sistemas NPE/ (solución acuosa 10-2 M NaCl)/Kerosén, el método a emplear se basa en la determinación de la conductividad del sistema disperso. Se formulan los sistemas y se dejan estabilizar por un periodo de 48 horas. Luego se determina la conductividad de los sistemas en función de la temperatura manteniendo una agitación constante a medida que aumenta la temperatura del sistema SOW. El aumento de la temperatura se realizara con un gradiente de aproximadamente 0,1°C cada 10 segundos. La PIT corresponderá a la temperatura en la que se produce un cambio brusco en la conductividad de los sistemas emulsionados.

3.2.2 Emulsión por el método de temperatura de inversión de fase PIT.

Este método, desarrollado por Shinoda y Saito (Shinoda, 1968), consiste en dejar preequilibrar los sistemas SOW en baños termostatzados a la temperatura T_{HLB} correspondiente, en este caso se tomara la temperatura determinada previamente en trabajos anteriores (Cuicas, 2003). Luego se realiza un cambio brusco de temperatura, con agitación constante, hasta la temperatura final requerida, produciéndose la inversión de fase. El cambio de temperatura debe efectuarse rápidamente para obtener emulsiones con tamaño de gota pequeño.

Para la obtención de las emulsiones por el método PIT, se estabilizaron cada uno de los sistemas SOW a su T_{HLB} por un período de 48 horas, para obtener emulsiones tipo O/W se enfriaron bruscamente, hasta la temperatura final deseada. La emulsión se llevo a cabo agitándose vigorosamente (aproximadamente 30 oscilaciones) durante un periodo de aproximadamente 8 a 10 segundos.

Para obtener emulsiones tipo O/W, el medio utilizado para proporcionar el enfriamiento brusco de los sistemas SOW fue agua ligeramente por encima de su punto de congelación, 2 a 3°C.

En la figura 28 se muestra el esquema del protocolo empleado para la emulsión por el método de temperatura de inversión de fases (PIT).

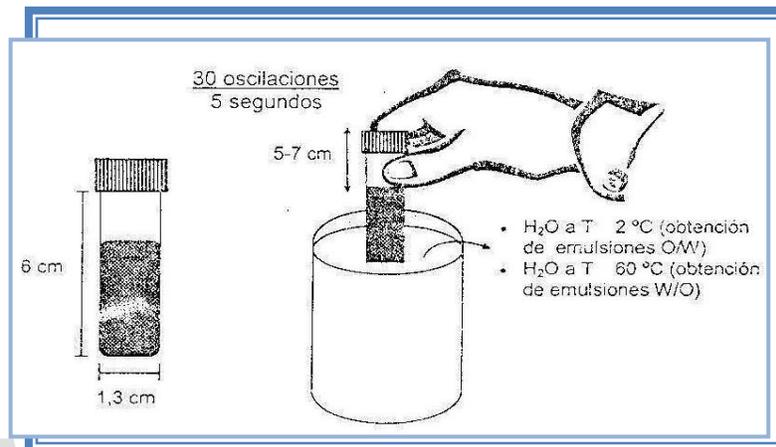


Figura 28. Esquema del protocolo empleado en la emulsión dinámica por el método PIT. (Cuicas, 2003)

El sistema de calentamiento empleado durante la estabilización de los sistemas fue un baño de agua caliente para que alcanzaran la temperatura PIT correspondiente para obtener inicialmente la microemulsión deseada.



Figura 29. Sistema de calentamiento empleado para alcanzar la temperatura PIT.



3.2.3 Determinación de los sistemas a emulsionar.

La selección del sistema a estudiar se realizó en base al comportamiento de fase, buscando tener un comportamiento inicial correspondiente a una sola fase o microemulsión (Winsor IV), con la finalidad de obtener emulsiones de pequeño diámetro de gota. De aquí que el sistema escogido corresponda a una concentración de 9% de surfactante, (mínima concentración a la cual se encuentra una sola fase) tomada del estudio de trabajos anteriores (Pérez, 2006).

3.2.4 Viscosidad de la fase acuosa:

Para el aumento de la viscosidad de la fase acuosa se emplea un polímero natural como agente viscosante del tipo aniónico que es la carboximetil celulosa, para observar si existe algún tipo de efecto apreciable en la carga eléctrica que este polímero empleado aquí como agente viscosante puede aportar al sistema emulsionado.

Para obtener las viscosidades deseadas y encontrar las concentraciones de carboximetil celulosa requerida, se siguió la curva de Carreau tomada de trabajos anteriores (Manchego, 2006). Cuya tabla de calibración se muestra a continuación:

Tabla 4. Valores numéricos resultantes de la calibración de la Carboximetil celulosa.

gr cmc/100ml	Visc (cP)
0,2	19
0,4	42
0,6	75
0,8	115
1	450
1,2	1000
1,7	5000

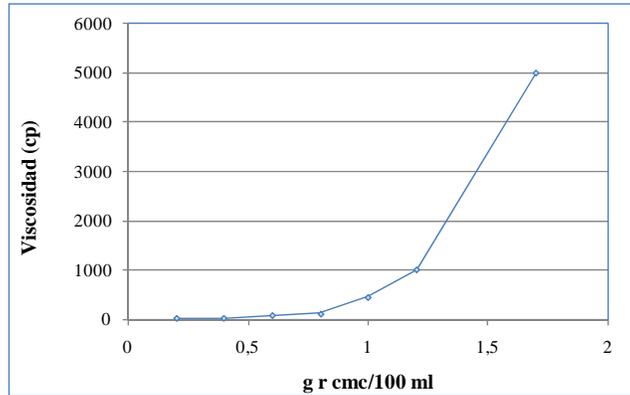


Figura 30. Viscosidad de la solución acuosa en función de la concentración de Carboximetil Celulosa en gr/100 ml.

La ecuación matemática de la curva de Carreau esta expresada por:

$$\text{Viscosidad (cP)} = 2186,3(\text{cmc})^3 - 2875,7(\text{cmc})^2 + 1251,7(\text{cmc}) - 133,67 \quad [11]$$

3.2.5 Determinación del tamaño de gota.

El tamaño de gota de cada emulsión preparada se determinó mediante un análisis por espectroscopia técnica de dispersión de la luz, empleando la teoría de Mie (Celis-García, 2002, 2004, 2007, 2008), en la cual se relaciona la turbidez en función de la longitud de onda, con el diámetro de la partícula. Logrando interpretar de manera cuantitativa en la región del espectro "UV- Vis" los sistemas emulsionados, utilizando un amplio rango de longitud de onda (190-820 nm) y usando algoritmos desarrollados para producir la distribución del tamaño de partícula desde las medidas de turbidez.

Las mediciones del tamaño de gota se realizaron con el Espectrofotómetro HP 8453. UV-VIS y consistieron en tomar una alícuota de 1 ml de la emulsión preparada y diluirla con agua para medir la absorbancia. El valor de absorbancia obtenido debe ser menor a 1 ya que por encima de



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

este se presentan notables desviaciones de la ley de Beer y ocurre dispersión múltiple. Por lo tanto si la primera solución no cumple con este requisito se toma una alícuota de la misma solución y se diluye nuevamente con agua para obtener una segunda solución, con el fin de que esta última posea un absorbancia menor a 1 y en caso de que aun no se cumpla con este requisito se continúa la dilución hasta obtener una solución con las características deseadas.

Las diluciones se realizan con agua para la emulsión de viscosidad de 1 cp y para las emulsiones que poseen viscosidades mayores que esta se emplea para las diluciones unas soluciones de la misma viscosidad, preparadas con agua y carboximetil celulosa con la finalidad de no afectar la viscosidad de las emulsiones y por lo tanto obtener medidas correctas del tamaño de gota.

Una vez obtenido el valor de absorbancia menor a 1 se archiva el espectro para determinar el tamaño de gota, obteniendo espectros en el rango de 300 a 820 nm.

3.2.6 Medición de la estabilidad de las emulsiones preparadas.

La estabilidad de las emulsiones se evalúa a partir de la distribución de tamaños de gotas obtenidos, dado que estos presentan un máximo para tamaños de gotas pequeños y a medida que transcurre el tiempo la distribución se hace más difusa; es por ello que a cada emulsión preparada se le determinó el tamaño de gota por el método mencionado anteriormente para diferentes tiempos con la finalidad de observar cómo cambia el tamaño de gota de las emulsiones en función del tiempo, ya que de esta forma se representa de manera cualitativa la estabilidad de una emulsión.

3.2.7 Influencia de la viscosidad de la fase acuosa.

Para observar la influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre el tamaño de gota y la estabilidad de las emulsiones se seleccionaron siete valores de viscosidad y se prepararon las emulsiones según el protocolo explicado anteriormente.



Capítulo 4: Resultados y Discusiones.

4.1 SELECCIÓN DEL EON DE LA MEZCLA DE SURFACTANTES NO-IONICOS Y DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE PIT.

Con el objetivo de conocer la temperatura de inversión de fases, PIT, se obtuvieron datos de conductividad en función de temperatura para el sistema solución acuosa 10-2M NaCl)/NPE/kerosén. En la figura 31 se observa que a medida que aumenta la temperatura, la conductividad del sistema aumenta, debido a que el sistema disperso es del tipo aceite en agua. A cierta temperatura, la PIT, se observa un descenso brusco de conductividad. Este comportamiento es característico del punto en el cual se produce la inversión de la emulsión. A partir de esta temperatura, aumento sucesivo de esta no hace aumentar la conductividad ya que el sistema es del tipo agua-en aceite (los cuales no conducen electricidad).

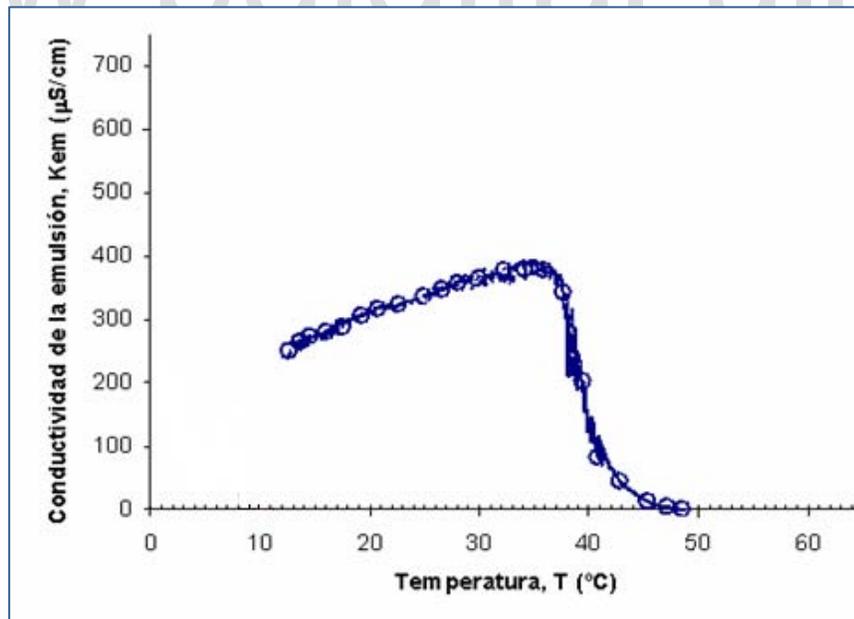


Figura 31. Conductividad en función de la temperatura para el sistema NPE/(solución acuosa 10-2M NaCl)/kerosén, fw=0,5, y EON_{prom} = 6,5.



El sistema obtenido a la temperatura PIT es una microemulsión o sistema de una sola fase (Winsor IV), como se presenta en la figura 32, justo en la zona donde se produce la inversión.



Figura 32. Microemulsión obtenida a la temperatura PIT.

Para el presente estudio fue seleccionado la mezcla de surfactantes no-iónicos con un EON de 6,5, cuya temperatura PIT =36 para una concentración de 9% de surfactante y, mediante enfriamiento se producen emulsiones O/W.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES O/W FORMADAS A PARTIR DE SISTEMAS WINSOR IV MEDIANTE EL MÉTODO DE PIT.

4.2.1 Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% de surfactante.

4.2.1.1 Agente viscosante aniónico (Carboximetil celulosa).

Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% de surfactante.

La formulación de estos sistemas se realizó según el protocolo mostrado anteriormente, obteniendo el sistema de una sola fase o microemulsión después del periodo de estabilización de



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

48 horas a la temperatura PIT, con la finalidad de lograr su posterior inversión mediante el enfriamiento brusco del sistema y obtener de esta forma la correspondiente emulsión tal y como se muestra en la figura 33.



Figura 33. Emulsión obtenida al aplicar el método de emulsión por la temperatura de inversión de fases PIT.

TAMAÑOS DE GOTA OBTENIDOS PARA SOLUCIÓN ACUOSA 10-2M NaCl/NPE (EON 6.5)/KEROSEN.

Una vez emulsionados los sistemas se procedió a la medición del tamaño de gota, aplicando la técnica de espectroscopia Celis M-T (2000, 2002, 2004, 2007, 2008, 2009) obteniendo valores que no pueden dar ninguno de los equipos industriales como el Coulter y Malvern. Esta técnica está basada en la toma de espectros en el rango de 190 820 nm de longitud de onda y en medidas de absorbancia entre 0-1 para así evitar dispersión múltiple y conjuntamente con las propiedades ópticas de la fase dispersa y los modelos matemáticos realizados dar valores confiables de tamaño de gota y de distribución de tamaño de las emulsiones.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los tamaños de gotas observados en las emulsiones O/W a través del análisis del Espectrofotómetro HP 8453. UV-VIS.



Tabla 5. Viscosidad de la fase externa y los correspondientes tamaños de gota para un tiempo cero.

Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% de surfactante.

Carboximetil celulosa como agente viscosante.

Viscosidad (cP)	Tamaño medio de gota (nm)
1	42
10	90
30	160
45	362
60	535

Los datos obtenidos del tamaño de gota para un tiempo cero, es decir los tamaños obtenidos al realizar las mediciones seguidamente de la emulsión se representan en la figura 34 para determinar la variación del tamaño de gota en función de la viscosidad de la fase externa.

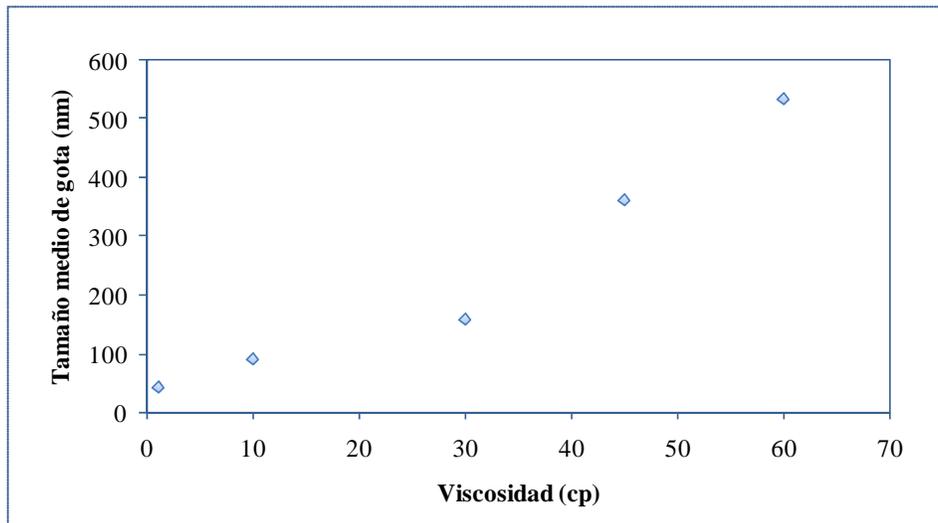


Figura 34. Tamaños de gota vs Viscosidad de la fase externa.

Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/ NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% surfactante y

Carboximetil celulosa como agente viscosante.



El comportamiento observado en la figura 34 muestra la variación producida en el tamaño de gota de las nanoemulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fases PIT por efecto del agente viscosante del tipo aniónico Carboximetil Celulosa, determinándose que a medida que aumenta la viscosidad de la fase externa los tamaños de gota de las nanoemulsiones también lo hacen, lo cual puede explicarse mediante el diagrama de Grace debido a que al aumentar la viscosidad de la fase acuosa (fase continua) la relación entre las viscosidades de la fase continua y la fase dispersa $\lambda = \mu_d / \mu_c$ se hace más pequeña, logrando así un requerimiento de energía mayor para obtener emulsiones de menor diámetro de gota, dado que se tiene un número de We mayor, que indica diámetros de gota mayores. El número de We es un número adimensional que está relacionado con la energía aplicada al sistema para producir la emulsión.

Es importante recordar que los parámetros críticos del proceso de emulsión PIT son la tasa de agitación y de enfriamiento, siendo estos controlados para la obtención de cada nanoemulsión (las emulsiones se obtuvieron a las mismas condiciones de P y T). De aquí los resultados obtenidos dado que si se quisiera que el tamaño de gota de las nanoemulsiones no se viera afectado por el aumento de la viscosidad en la fase acuosa sería necesario aplicar una agitación mayor.

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES CON VISCOSIDADES DE: 1, 30 y 60 cp.

Luego de formular los sistemas y encontrar la variación que existe entre el diámetro de gota producido y la viscosidad de la fase acuosa, se tomó la estabilidad de cada una de las emulsiones para de esta manera analizar el efecto producido por el agente viscosante (Carboximetil celulosa).

La estabilidad de las nanoemulsiones producidas se evaluó mediante la medición de la variación de los tamaños de gotas con respecto al tiempo a la temperatura ambiente (23°C),



correspondiente a la concentración de 9% de surfactante, encontrando la variación que se muestra en la figura 35.

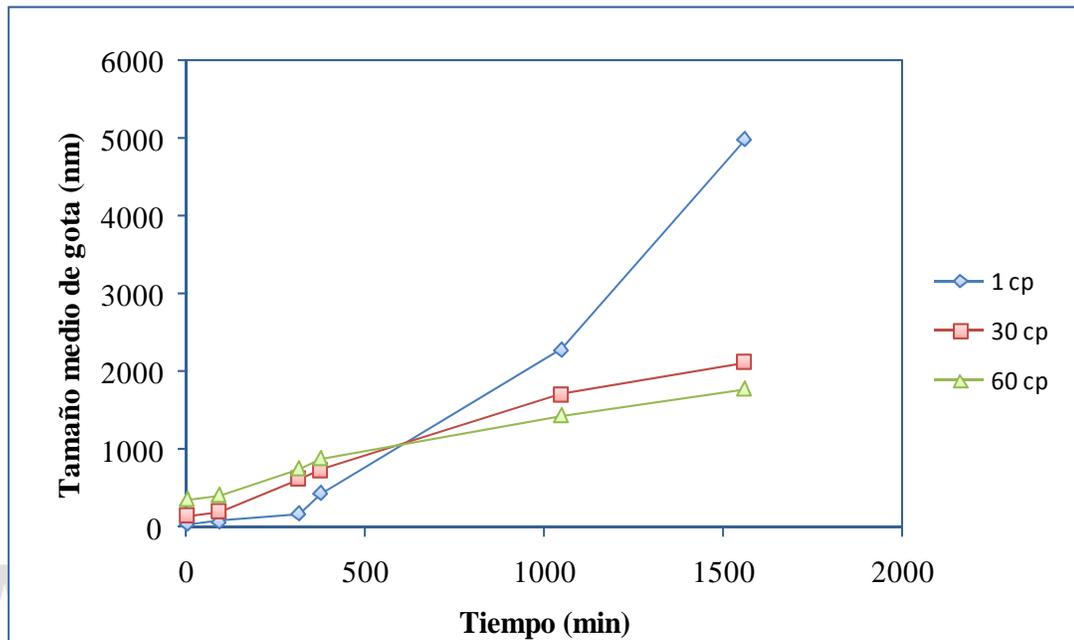


Figura 35. Tamaños de gota en función del tiempo para diferentes viscosidades de la fase acuosa.

Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/ NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% surfactante y Carboximetil celulosa como agente viscosante.

De los resultados obtenidos se determina que conforme aumenta el tiempo después de obtenida la emulsión, esta se hace menos estable, es decir el diámetro de gota aumenta lo que indica que la emulsión tiende a separarse en dos fases, volviéndose inestable a medida que el tiempo transcurre.

En la figura 35 fueron representados los diámetros de gota obtenidos para las emulsiones de 1 cp, 30 cp y 60 cp para diferentes tiempos de medición con la finalidad de determinar la influencia de la Carboximetil Celulosa como agente viscosante de la fase acuosa en la estabilidad de las mismas, observándose que a mayores viscosidades las nanoemulsiones se hacen más estables. La mayor estabilidad de las Nanoemulsiones se obtuvo en este caso para la viscosidad de 60 cp y en



caso de haberse realizado el estudio de estabilidad para emulsiones con mayor viscosidad hubiese resultado más estable la emulsión más viscosa.

Anteriormente se ha establecido que el mecanismo principal responsable de la desestabilización de las nanoemulsiones se atribuye a menudo a la maduración de Ostwald, que surge de la diferencia de solubilidad entre las gotas de diferente tamaño. En este proceso las gotas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas debido a la difusión molecular de la fase oleica, en este caso Kerosene a través de la fase continua.

La tasa de crecimiento denominada ω , producto de la maduración de Ostwald puede ser obtenida por la teoría de Lifshitz-Slezov y Wagner descrita mediante la siguiente ecuación:

$$\omega = \frac{dr^3}{dt} = \frac{8}{9} \cdot \frac{C_{\infty} \gamma V_m D}{RT} \quad [12]$$

Donde r es el radio de gota promedio, t el tiempo, C_{∞} la solubilidad de las fases, γ la tensión interfacial, V_m el volumen molar del aceite, D el coeficiente de difusión de la fase dispersa, R la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. De esta ecuación se predice una relación lineal entre r^3 y t como el gradiente ω (tasa de maduración de Ostwald). (Lin Ee and Col., 2007).

Es por ello que para realizar un análisis completo de la estabilidad de las Nanoemulsiones se represento el radio promedio de la gota al cubo en función del tiempo para diferentes viscosidades de carboximetil celulosa en la fase acuosa, como se muestra en la figura 36.

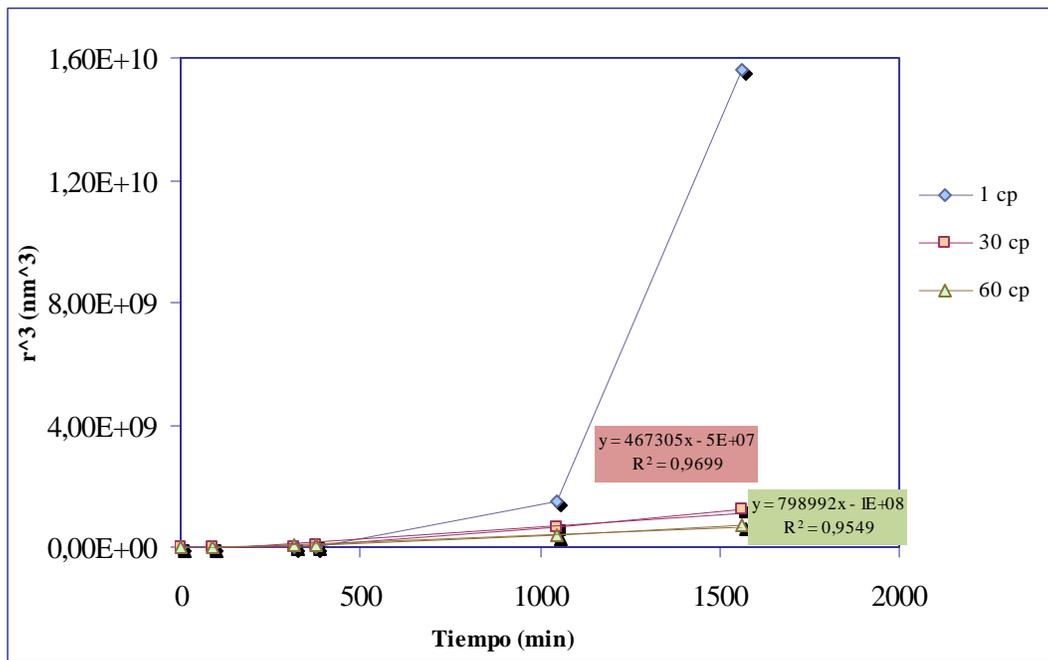


Figura 36. r^3 en función del tiempo para diferentes viscosidades de la fase acuosa. Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/ NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% surfactante y Carboximetil celulosa como agente viscosante.

De aquí se demuestra que la emulsión sin viscosante (1 cp) es la menos estable, pues el radio de la gota aumenta considerablemente con el pasar del tiempo, en comparación con las emulsiones que poseen mayor viscosidad. Para esta emulsión solo se produce la maduración de Ostwald para los primeros minutos (trayecto que representa una línea recta), puesto que luego deben entrar otros mecanismos como los son la floculación y coalescencia que no siguen esta ley.

Entre las emulsiones de 30 y 60 cp no existe una diferencia muy marcada en los diámetros de gota obtenidos, notándose en las figuras 35 y 36 Una cercanía entre las curvas correspondientes a estas emulsiones.

Al representar los radios de gotas promedio para los primeros tiempos se observa que efectivamente para la emulsión de 1 cp al comienzo se produce la maduración de Ostwald (hecho



demostrado por la linealidad de los puntos) y a medida que aumenta la viscosidad de la fase acuosa la maduración de Ostwald se hace menor, probablemente porque los coeficientes de difusión se ven disminuidos por la viscosidad. Tal y como se presenta en la figura 37.

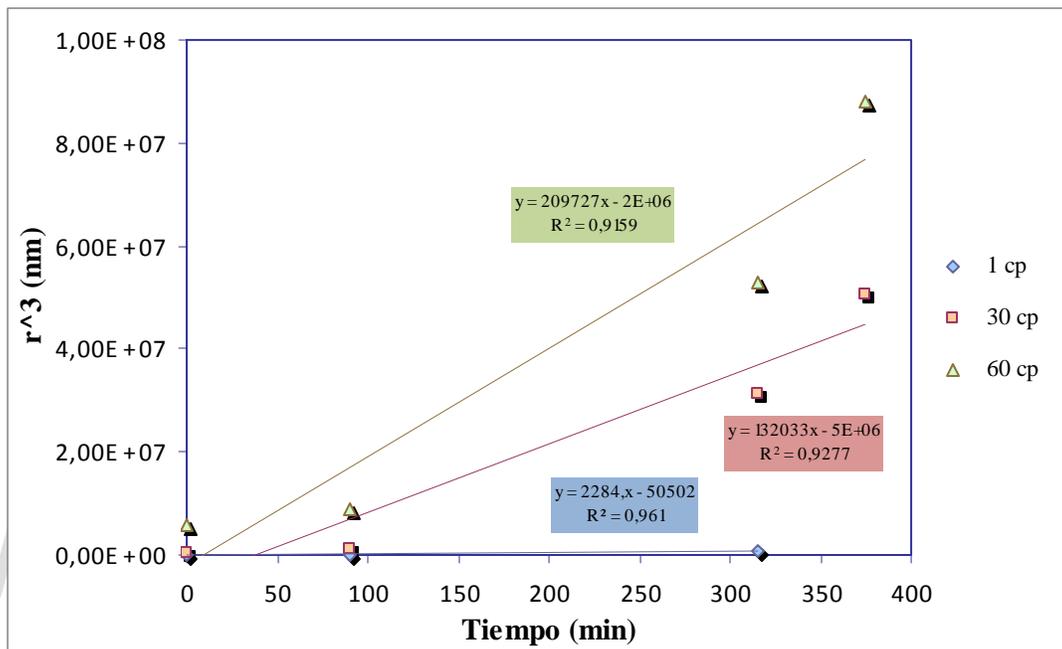


Figura 37. r^3 en función del tiempo para diferentes viscosidades de la fase acuosa. Sistema solución acuosa $10^{-2}M$ NaCl/ NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% surfactante y Carboximetil celulosa como agente viscosante.

Finalmente es importante recalcar que este estudio realizado proporciona información valiosa sobre las características de las emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fases PIT, resultando importante por las innumerables aplicaciones que estas poseen a nivel industrial. Los mejores resultados se obtendrán cuando se produzcan emulsiones con una alta estabilidad y un tamaño de gota pequeño, pero esto dependerá de las variables de formulación siendo para el caso del método PIT la temperatura, la concentración del surfactante y viscosidad de la fase externa.



Capítulo 5.

Conclusiones.

Se estudió la influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre las características de las emulsiones O/W obtenidas por el método de temperatura de inversión de fases (PIT), determinándose los siguientes aspectos:

- ✓ Al aumentar la viscosidad de la fase acuosa de las emulsiones O/W, el tamaño de gota también lo hace.
- ✓ La estabilidad de las emulsiones dependen de la viscosidad de la fase externa, obteniéndose para emulsiones con mayor viscosidad una mayor estabilidad.
- ✓ Al estudiar la estabilidad de las nanoemulsiones se encontró que el mecanismo de desestabilización a la maduración de Ostwald solo lo sigue la nanoemulsión que no posee viscosante.



Capítulo 6:

Bibliografía.

- BECHER P., “Emulsiones: Teoría y Práctica”, Primera Edición Española, Editorial Blume; España, 1972.
- BOURREL M., CHAMBU C., Paper SPE 10676, 3rd Joint SPE/DOE Symposium on enhanced Oil Recovery, Tulsa. 1982.
- BULLÓN., MOLINA J., MARQUEZ R., VEJAR F., SCORZZA C., FORGIARINI A., “Nano-emulsification of triglyceride oils for parenteral use by mean of a low-energy emulsification method”, Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 30, Supl. 1, 1 - 9, 2007.
- BROOKS B., RICHMOND H., J. Colloid Interface Sci. 162. 59-66. 1994.
- CELIS, M.; GARCIA, L. J. “Continuous Spectroscopy Characterization of Emulsions”. Journal of dispersión Sci. Technology, 23(1-3), 293-299(2002).
- CELIS, M.; GARCIA, L.H.”A Rapid Technique for Emulsion Characterization”, Paper 1-099, Proceeding at Third World Congress on Emulsions, Lyon, France, 24-27 September 2002.
- CELIS, M., GARCÍA, “Stability of Emulsions from Multiwavelength Transmission Measurements”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, 43(9), 2067-2072, 2004).
- CELIS, M.; GARCIA, L., “Spectroscopy as a tool for characterization of monomer emulsions” Journal of Dispersion Science and Technology -28 (2/12), 271-278, 2007.
- CELIS. M; GARCIA R. L.H. “Systematic Spectroscopy Study for Characterization of Emulsions” Journal of Dispersion Science and Technology –29 (1/3) 2008.
- CELIS, M.; GARCIA, L., “Interpretación Espectral de Dispersiones Líquido-Líquido usando Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), Revista Ciencia e Ingeniería-Facultad de Ingeniería-Universidad de Los Andes-Mérida Venezuela, 29 (1), 27-34, 2008.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

- CELIS M., MANCHEGO L., CONTRERAS M., FORGIARINI A., MARQUEZ L., BRICEÑO M., SALAGER J., “Efecto del Polímero Carboximetil celulosa de Sodio sobre la Inversión de Emulsiones”, Revista Ciencia e Ingeniería- Facultad de Ingeniería- Universidad de Los Andes-Mérida Venezuela, 29 (2), 115-122, 2008
- CELIS M., FORGIARINI A., BRICEÑO M., GARCIA L., “Spectroscopy measurements for determination of polymer particle size distribution” Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 331, 91-96, 2008.
- CELIS M., GIL A., FORGIARINI A., GARCIA L., “Characterization of monomer emulsions in terms of droplet size and stability: Effect of emulsifier concentration” Journal of Dispersion Science and Technology, 30:1384–1389, 2009.
- CUICAS H., “Influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre las características de las nanoemulsiones O/W y W/O obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase PIT”. Tesis, Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. 2003.
- ECCLESTON G. M., “emulsions and microemulsions”, University of Strathclyde, Glasgow, United Kingdom.
- FERNANDEZ, P y col. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. Ludwigshafen, Germany. 2004.
- GRACE, H.P. Chem. Eng. Commun. 14, 225, 1982.
- KAHLWEIT M., STREY R., HAASE D., KUNIEDA H. Colloid Interface Sci., 118. 1980.
- LIN EE S., DUAN X., LIEW J., NGUYEN D. “Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method”. Chemical Engineering Journal. Australia, 2007.
- LISSANT K. “Emulsions and emulsion technology”, vol 6, Part I, New York. 1972.
- MARSZALL L., HLB of nonionic surfactants: PIT and EIP methods. 1987.
- MARQUEZ R, FORGIARINI A, BULLON J., Emulsiones Parentales, Cuaderno Firp 485. ULA Mérida 2007.
- MANCHEGO L., “Efecto de la adición de polímeros en la fase aceite sobre la frontera de inversión”. Tesis, Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela. 2006.



- PEREZ L., “Estudio de la influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre las características de las emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fases”. Tesis, Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela. 2006.
- PRINCE L., “Microemulsions: Theory and Practice”, Academic Press: London. 1977.
- RIVAS H, GUTIERREZ X., “Los Surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera”, Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento No. 1, 54-65 1999.
- ROBB I.D., “Microemulsions”, Plenum Press, New York. 1982.
- ROSEN M. J., “Surfactants and Interfacial Phenomena”, John Wiley, New York. 1978.
- SALAGER J.L, Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas. Cuaderno Firp 120. ULA Mérida 1993.
- SALAGER J.L, Surfactantes- tipos y usos. Cuaderno Firp 300. ULA Mérida 2002.
- SALAGER J.L, Surfactantes Aniónicos. Cuaderno Firp 302. ULA Mérida 1987.
- SALAGER J.L, FERNANDEZ A., Surfactantes Catiónicos y otros. Cuaderno Firp 304. ULA Mérida 2004.
- SALAGER J.L, El mundo de los surfactantes. Cuaderno Firp 311. ULA Mérida 1992.
- SALAGER J.L and Col., “Emulsification yield related to formulation and composition variables as well as stirring energy”, Revista técnica Facultad de Ingeniería del Zulia. 2002.
- SALAGER J.L, Formulación HLB, PIT y R de Winsor. Cuaderno Firp 210 ULA Mérida 1998.
- SALAGER J.L, Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Físicoquímica. Cuaderno FIRP 747-A. ULA Mérida 1999.
- SALAGER J.L, Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. Cuaderno FIRP 747-B. ULA Mérida 1999.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

- SALAGER J.L, Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte C. Efectos de la formulación. Cuaderno FIRP 747-C. ULA Mérida 1999.
- SALAGER J.L, Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte D. Fenómenos Dinámicos y de Memoria. Cuaderno FIRP 747-D. ULA Mérida 1999.
- SALAGER J.L, FORGIARINI A., MARQUEZ L., PEÑA A., PIZZINO A., “Using emulsion inversion in industrial processes”. Advances in Colloid and Interface Science. Universidad de Los Andes, laboratorio firp, Mérida-Venezuela. 2004.
- SCHICK M., “Nonionic Surfactants”, Surfactant science series vol 23, Marcel Dekker New York. 1987.
- SHINODA K., KUNIEDA H., “Microemulsions”, Prince L.M., Academic Press Inc., Cap. 4, New York. 1977.
- SHINODA K., KUNIEDA H., SAITO H., Colloid Interface Sci., 26, 70, 1968.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo 7: Anexos.

7.1 DATOS OBTENIDOS EN EL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS NANOEMULSIONES.

En la tabla 6 se presentan los valores obtenidos en el estudio de estabilidad, es decir los tamaños de gota para diferentes tiempos y correspondientes a las emulsiones de viscosidades 1, 30 y 60 cp.

Tabla 6. Viscosidad de la fase externa y los correspondientes tamaños de gota para diferentes tiempos de medición.

Sistema solución acuosa 10^{-2} M NaCl/NPE (EON 6,5)/kerosén al 9% de surfactante.

Carboximetil celulosa como agente viscosante.

Tiempo (min)	1 cp	30 cp	60 cp
0	42	160	362
90	83	205	414
315	177	630	750
375	441	740	890
1048	2300	1720	1450
1560	5000	2130	1800

7.2 MUESTRA DE CALCULO PARA LA FORMULACIÓN DE LOS SISTEMAS NPE/(SOLUCIÓN ACUOSA 10^{-2} M NaCl)/KEROSEN.

Se definen los siguientes parámetros:

- Fase Acuosa = solución acuosa con 10^{-2} M de NaCl en agua destilada.



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

- Fase Oleica = Kerosén (Corte medio de destilación atmosférica).
- Masa total del sistema = 10 g.

Procedimiento de cálculo:

1. Se define la concentración de surfactante como:

$$S\% = \frac{\text{masa}_s}{\text{masa}_t} \times 100$$

Despejando se tiene la masa de surfactante a añadir:

$$\text{masa}_s = \frac{\text{masa}_t * S\%}{100} \quad (1)$$

2. Se define la fracción másica de la fase acuosa fw como:

$$fw = \frac{\text{masa}_w}{\text{masa}_w + \text{masa}_o}$$

$$fw = \frac{\text{masa}_w}{\text{masa}_t - \text{masa}_s}$$

Donde:

S: masa de surfactante.

T: masa total del sistema.

W: la fase acuosa.

O: la fase oleica.

Despejando se tiene la masa de fase acuosa a añadir:

$$\text{Masa de fase acuosa} = fw * (\text{masa total del sistema} - \text{masa de surfactante}) \quad (2)$$



De igual forma se tiene la masa de fase oleica a añadir:

$$\text{Masa de fase oleica} = (1-f_w) * (\text{masa total del sistema} - \text{masa de surfactante}) \quad (3)$$

⇒ Por ejemplo, para formular un sistema con las siguientes características:

- Concentración del surfactante, $S = 9\%$
- Fracción másica de fase acuosa, $f_w = 0,5$

Se calcula inicialmente la masa de surfactante a añadir:

$$\text{En (1): } \text{masa}_s = \frac{10 * 9}{100} = 0,9\text{g}$$

Luego se calcula las masas de las fases acuosas y oleicas a añadir:

$$\text{En (2): masa de fase acuosa} = 0,5 * (10\text{g} - 0,9\text{g}) = 4,55 \text{ g}$$

$$\text{En (3): masa de fase oleica} = (1 - 0,5) * (10\text{g} - 0,9\text{g}) = 4,55\text{g}$$

7.3 MUESTRA DE CALCULO PARA LA PREPARACIÓN DE SURFACTANTES CON EON_{Prom} INTERMEDIOS.

Para la obtención de surfactantes con EON_{Prom} intermedios se empleo la regla de mezcla lineal.

$$\text{EON}_{\text{mezcla}} = \sum X_i * \text{EON}_i$$



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Donde X_i se refiere a la fracción másica de cada un de los surfactantes con EON_i en la mezcla.

Por lo tanto, la relación anterior se puede expresar como:

$$EON_{mezcla} = \frac{\text{masa}_s * EON_1 * EON_1}{\text{masa}_{mezclatotal}} + \frac{\text{masa}_s * EON_2 * EON_2}{\text{masa}_{mezclatotal}} \quad (4)$$

Debido a que la mezcla de surfactante esta compuesta únicamente de surfactante EON_1 y EON_2 , se define:

Masa total de la mezcla = (masa de surf. EON_1) + (masa de surf. EON_2)

Despejando se tiene que:

$$\text{Masa de surf. } EON_2 = (\text{masa total de la mezcla}) - (\text{masa de surf. } EON_1) \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) y resolviendo, se tiene que:

$$EON_{mezcla} = \frac{\text{masa}_{S.EON_1} * (EON_1 - EON_2) + \text{masa}_{mezclatotal} * EON_2}{\text{masa}_{mezclatotal}}$$

Finalmente despejando la masa del surf. EON_1

$$\text{masa}_{S.EON_1} = \frac{\text{masa}_{mezclatotal} * (EON_{mezcla} - EON_2)}{EON_1 - EON_2} \quad (6)$$

⇒ Por ejemplo para preparar la siguiente mezcla de surfactantes:

- $EON_{Prom} = 6,5$
- Masa de la mezcla de surfactante a preparar = 5g



Caracterización de emulsiones obtenidas por el método de temperatura de inversión de fase incluyendo un polímero natural en su formulación.

Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL).

Los surfactantes disponibles cuyos EON se encuentran más próximos son:

- Witconol NP60: $EON_{Prom} = 6$
- Witconol NP80: $EON_{Prom} = 8$

Se calcula la masa de surfactante $EON = 8$ necesario:

$$\text{En (6): (masa de surf. } EON = 8) = \frac{5g * (6,5 - 6)}{8 - 6} = 1,25g$$

Se calcula la masa de $EON = 6$ necesario:

$$\text{En (5): masa de surf. } EON = 6) = 5g - 1,25g = 3,75g$$

www.bdigital.ula.ve