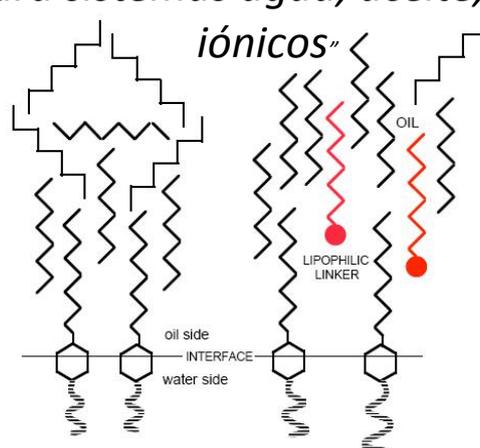




Universidad de Los Andes  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

*“Influencia de la adición de etanol, butanol, octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no*



Br. Roberto Company

Asesores:  
Prof. Laura Márquez  
Prof. Jesús Ontiveros

Octubre, 2009

## Resumen

Las investigaciones sobre el comportamiento de fase de los sistemas Surfactante-Agua-Aceite (SOW), han sido desarrolladas a lo largo de los años para comprender y formular sistemas dispersos con las propiedades y características deseadas por los consumidores. En el año 1993 A. Graciaa y colaboradores, descubrieron el efecto que presentaba la adición de moléculas anfífilas con mayor tendencia lipofílica, sobre la solubilización de aceite y agua en el punto óptimo de formulación. A estas moléculas que forman un enlace entre la interfase y el seno de la fase oleica, se les llamó Lipofilic Linker. Años más tarde, E. Acosta consiguió el mismo efecto de solubilización con moléculas anfífilas afines a la fase acuosa, a las que se les llamó entonces Hidrofilic Linker. Sin embargo, el efecto de estos aditivos sobre las propiedades de las emulsiones como tamaño de gota y estabilidad, no han sido determinados. Esta investigación busca observar el efecto que tienen el etanol, butanol, octanol y ácido caprílico como aditivos en la formulación de los sistemas SOW, en la distribución de tamaño de gota y estabilidad de emulsiones O/W y W/O. Se encontró que las moléculas de cadena corta, como el etanol y butanol, tienen poca influencia sobre el tamaño de gota de las emulsiones obtenidas en comparación con el sistema en ausencia de las mismas. Para el octanol y ácido caprílico, se encontró que dichas moléculas actúan como lipofilic linker, y que disminuyen el tamaño de gota de las emulsiones O/W, alcanzando valores mínimos en la región trifásica debido a la presencia de cristales líquidos en la superficie de las gotas. El tamaño mínimo de gota obtenido de todos los sistemas O/W estudiados fue en presencia de butanol, con un valor de  $0,625 \mu\text{m}$ , a EON 6. La presencia de cualquiera de los aditivos estudiados, no modifican el valor del diámetro mínimo encontrado para las emulsiones W/O. En términos de estabilidad, se encontró que las emulsiones O/W obtenidas en ausencia de alcoholes y W/O en presencia de etanol, presentaron mayor estabilidad, siendo esta interpretada como el tiempo necesario para alcanzar una transmitancia de 5% a la altura de 2/3 de separación de la fase continua de la emulsión.

## Índice General

Resumen	i
Índice General	ii
Introducción	1
<b>Capítulo I. Conceptos Básicos</b>	3
Definición y Uso de los Surfactantes	3
Clasificación de los Surfactantes	3
<b>Capítulo II. Formulación de Sistemas Surfactantes-Agua-Aceite.</b>	6
Diagramas de Fases de Winsor	7
Correlaciones Empíricas para la Formulación de Sistemas S-O-W.	12
Diagramas Pseudo Ternarios	16
<b>Capítulo III. Emulsiones y sus Propiedades.</b>	17
Distribución de Tamaño de Gota	20
Tensión Superficial	23
Estabilidad de las Emulsiones	24
Efecto de la Agitación sobre las Propiedades de las Emulsiones	31
<b>Capítulo IV. Alcoholes como Hidrofilic y Lipofilic Linker</b>	33
El rol del Lipofilic Linker	35
Alcoholes como Lipofilic Linker	37
Hidrofilic vs Lipofilic Linker	39
Aplicaciones de los Hidrofilic y Lipofilic Linker	40
Objetivos	41
<b>Capítulo V. Materiales y Métodos</b>	43
Emulsiones Preliminares	44
Emulsiones Principales	47
Medidas de Tensión	48
<b>Capítulo VI. Discusión de Resultados</b>	49

Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante no iónico	49
Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante no iónico-Etanol	51
Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante no iónico-Butanol	52
Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante no iónico-Octanol	53
Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante no iónico-Ácido Caprílico	54
Estudio Preliminar de la Influencia del Tiempo y Velocidad de Agitación sobre el Tamaño de Gota Promedio del sistema en ausencia de alcohol	55
Influencia del EON sobre el Tamaño de gota promedio de las Emulsiones O/W del sistema sin alcohol	57
Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico sobre el tamaño de gota promedio para emulsiones O/W	59
Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico sobre el tamaño de gota promedio para emulsiones W/O	61
Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico sobre la estabilidad de las emulsiones O/W y W/O	65
Conclusiones	70
Recomendaciones	71
Bibliografía	72
<b>Anexo A.</b> Muestra de Cálculo	74
<b>Anexo B.</b> Distribuciones de Tamaño de gota para los Sistemas Estudiados	76

## Introducción

Los surfactantes son moléculas anfífilas que disminuyen la tensión interfacial existente entre dos fases inmiscibles debido a que se sitúa en la interfase. Dependiendo de su estructura molecular y su comportamiento en fase acuosa pueden clasificarse en: iónicos, cuando se disocian en solución como por ejemplo el dodecilsulfato de sodio; no iónicos, cuando presentan grupos polares en la zona hidrofílica, como cadenas de óxido de etileno, por ejemplo los nonilfenoles etoxilados.

Una de las aplicaciones más importantes de los surfactantes es la capacidad que tienen para estabilizar emulsiones. Las emulsiones son sistemas dispersos compuestos por dos líquidos inmiscibles, uno disperso en el otro en forma de gotas. Dependiendo de la naturaleza de los componentes que formen la mezcla emulsionante, y de las cantidades presentes de cada una de estas, podrán obtenerse emulsiones de tipo O/W cuando la fase dispersa es aceite y la fase continua es acuosa, W/O cuando las fases se invierten.

Numerosos estudios se han realizado en el comportamiento de fases de los sistemas Surfactante-Agua-Aceite (SOW), encontrando que existe un punto de formulación con características muy específicas conocido como punto óptimo de formulación. Se le llamó así debido a que es un punto donde se obtiene el mínimo de tensión interfacial, lo que presentaba una gran ventaja para los métodos de recuperación mejorada de petróleo. Otra propiedad observada en los sistemas que se encuentran en la formulación óptima, es la formación de mesofases conocidas como microemulsiones, donde el surfactante se encuentra formando estructuras organizadas que solubilizan iguales cantidades de agua y aceite en equilibrio termodinámico. Esta propiedad de las emulsiones recibe el nombre de solubilización.

Para mejorar la solubilización de los sistemas SOW se comenzó a estudiar el efecto que tenían algunos aditivos como los alcoholes. Encontrando que dependiendo de la longitud de la cadena carbonada de estos compuestos, pueden actuar como cosurfactantes, o comportarse como un enlace con la fase oleica, aumenta la solubilidad de los sistemas. A las moléculas que presentan este comportamiento se les llamó lipofílico linker, encontrándose en esta clasificación todas aquellas moléculas anfífilas de carácter lipofílico, que se sitúan en las cercanías de la interfase aumentando las interacciones del surfactante con la fase aceite. Se encontró también que existen

moléculas anfífilas de carácter hidrofílico que cumplieran la misma función que los lipofílicos linker pero del lado de la fase acuosa, a las que se les dio el nombre de hidrofílicos linker.

Estas propiedades han sido utilizadas en varias aplicaciones industriales. Sin embargo se conoce hasta ahora solo la influencia que tienen sobre la solubilización de las microemulsiones. Esta investigación tiene como objetivo determinar la influencia que tienen algunos alcoholes sobre las propiedades de las emulsiones realizadas a partir de sistemas SOW en los que ellos actúen como linkers o como cosurfactantes.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Capítulo I

### Conceptos Básicos

#### **Definición y Uso de los Surfactantes.**

Los surfactantes son moléculas anfífilas, que presentan una sección polar, y una sección no polar o lipofílica. Reciben el nombre de surfactantes debido a que poseen actividad interfacial. Si se tienen dos fases inmiscibles, por ejemplo agua y aceite, al agregar el surfactante, éste intentará situarse en la interfase, orientando su parte polar hacia el agua y su cadena lipofílica hacia el aceite. Esto genera una disminución en la tensión superficial que existe entre el agua y el aceite. La zona polar del surfactante está formada generalmente por grupos funcionales que contienen átomos como el Oxígeno, Azufre, Nitrógeno, o por un ion. La sección lipofílica de la molécula consta de cadenas hidrocarbonadas entre 12 y 20 átomos de carbono. (Rosen, 2004)

Los surfactantes poseen dos propiedades importantes, la adsorción y la asociación. La adsorción es la capacidad que tienen de situarse en la interface disminuyendo la tensión interfacial. La propiedad de asociación ocurre cuando la interface se encuentra saturada de moléculas anfífilas, y las que se encuentran en el seno del líquido, con la finalidad de llevar al sistema a un mínimo de energía, se unen formando estructuras conocidas como micelas. Si el líquido donde se encuentran es polar, las cadenas lipofílicas se orientan hacia el interior de la estructura, dejando hacia la parte exterior la zona polar. (Rosen, 2004)

Estas propiedades particulares, son las que le brindan un amplio campo de aplicación. La propiedad de adsorción, les permite estabilizar sistemas como las espumas y emulsiones, y la propiedad de agregación es la que le otorga la aplicabilidad en los fenómenos de detergencia. (Rosen, 2004)

#### **Clasificación de Los surfactantes**

Los surfactantes se clasifican principalmente en base a las características de su grupo hidrofílico de la siguiente manera:

- Aniónicos:

Estos surfactantes presentan carga negativa en la sección polar de la molécula. Son los más utilizados a nivel industrial. Un ejemplo de este tipo de surfactantes son los jabones  $\text{RCOO}^-$  y los alquil benceno sulfonatos de sodio  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ . (Rosen, 2004)

- **Catiónicos:**

Son los menos utilizados debido a los altos costos de producción. Presentan carga positiva en la zona polar de la cadena. Un ejemplo son las sales de las aminas con estructuras de tipo  $\text{RNH}_3^+$ . (Rosen, 2004)

- **No iónicos:**

Son surfactantes que no se ionizan en solución. Presentan en la zona polar grupos funcionales que le proporcionan el carácter polar a la molécula. Son totalmente compatibles con las demás clases de surfactantes por lo que pueden mezclarse con estos y hacer formulaciones complejas. Estos surfactantes presentan buenas propiedades espumantes, por lo que son altamente usados en detergentes líquidos y en polvo. Son menos sensibles a la presencia de iones en solución que los surfactantes iónicos. (Fernández, 2004; Rosen, 2004)

La estructura más común de estos compuestos son cadenas de polioxido de etileno unidas a la cadena lipofílica. Entre este grupo se encuentran los alquilfenoles etoxilados, alcoholes lineales y polialcoholes etoxilados y los mercaptanos etoxilados, siendo los alcoholes lineales los más utilizados a nivel industrial (40% del total). (Fernández, 2004)

La desventaja de estos surfactantes es que se vuelven insolubles en agua con aumentos de temperatura. Comercialmente se encuentran formando mezclas de distintas longitudes de Polióxido de Etileno (POE). (Rosen, 2004)

- **Alquil Fenoles Etoxilados (POE):** los POE nonilfenoles, octilfenoles y dodecilfenoles, son los más comunes. La ventaja de ellos es que la cadena del etoxilado puede variar en longitud, modificando su hidrofiliidad. Se necesita que la cadena de POE sea mayor a 5 monómeros para obtener una buena solubilidad en agua. Presentan ventaja sobre los alcoholes lineales Etoxilados, ya que el grupo OH fenólico es menos reactivo que en el alquilfenol, lo que lo hace no tóxico y no trae problemas dermatológicos. Sin embargo son menos biocompatibles que los Alquil fenoles lineales. Los Alquil fenoles lipofílicos son

utilizados para obtener emulsiones de tipo agua en aceite, son usados como controlantes de los fenómenos de espumación y como cosolventes. Los que poseen POE mayores a 15 son utilizados como detergentes y en sistemas con alta presencia de electrolitos. (Rosen, 2004)

- **Alcoholes lineales polietoxilados:** pueden ser obtenidos a partir de cortes de aceites biológicos y derivados del petróleo. De las fuentes biológicas pueden obtenerse alcoholes de gran longitud de cadena carbonada y de la industria petroquímica pueden obtenerse una gran variedad de longitudes. Son sintetizados a partir de una reacción catalítica con los POE. Los alcoholes insaturados son más fluidos que los obtenidos a partir de moléculas de alcanos. Son altamente biodegradables, y más estables en soluciones acuosas de alta temperatura. Excelentes detergentes y frecuentemente utilizados en productos líquidos, y excelentes agentes emulsionantes. (Rosen, 2004)
- **Glicoles de polioxido de propileno:** los que poseen bajo número de etoxilado tienen bajas propiedades espumantes. Los que se encuentran con peso molecular mayor a 1750 poseen tendencia a formar geles. Son utilizados como agentes dispersantes, y en detergencia. Su desventaja principal es la baja biodegradabilidad que presentan. (Rosen, 2004)
- **Mercaptanos polietoxilados:** Presentan fuertes olores difíciles de enmascarar. Altamente utilizados en detergentes para la industria textilera. Son estables a temperaturas altas y bajo condiciones básicas. (Rosen, 2004)

## Capítulo II

### Formulación de sistemas Surfactante- Agua- Aceite.

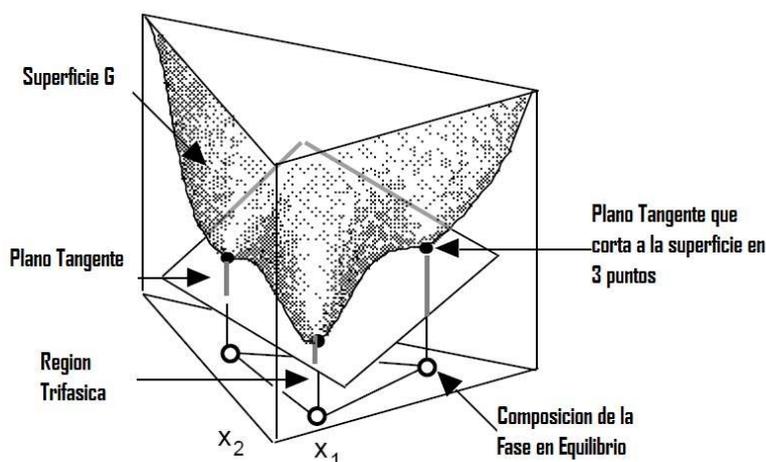
La formulación de un sistema, consiste en establecer las variables fisicoquímicas que determinan el comportamiento de fases. Los primeros parámetros que se deben definir son la naturaleza de las sustancias y la cantidad que se va a agregar de cada una de ellas. La formulación físico-química se refiere a la naturaleza de los componentes de la mezcla, mientras que las cantidades se consideran como variables de composición. (Salager, 2000)

En la realidad la fase acuosa no se encuentra totalmente pura. Esta puede contener electrolitos disueltos en distintas concentraciones. Lo mismo ocurre con las fases orgánicas, que por lo general contienen trazas de varios compuestos. Los surfactantes también están formados por mezclas, debido a razones económicas o a las condiciones bajo las cuales fue sintetizada la molécula. El ejemplo más sencillo que se puede encontrar, está definido por 4 variables: la naturaleza del surfactante, el agua, el aceite, y la temperatura. El efecto de la presión es despreciable para el caso de los líquidos. Sin embargo en los sistemas reales, se cuenta con más de 10 variables de formulación, lo que genera una gran cantidad de grados de libertad, ocasionando que para poder realizar estudios rigurosos, se deben realizar numerosos experimentos. En los últimos años los estudios en esta área, han permitido predecir o conocer los efectos de algunas de estas variables de formulación. (Salager, 2000)

Para el ternario más sencillo, Surfactante-Agua-Aceite, es necesario definir dos de las composiciones y la tercera complementa el 100%. Comúnmente se seleccionan como variables la cantidad de surfactante y la relación entre agua y aceite conocida como WOR (water to oil ratio). Estos sistemas pueden representarse en diagramas ternarios sencillos. Sin embargo, en la práctica existen más de tres componentes en pequeñas proporciones, como electrolitos o alcoholes, cuya composición puede ser despreciada, aun cuando pueden cambiar fuertemente el comportamiento de fases del sistema. En el caso de estar en presencia de una mezcla de dos surfactantes o una molécula que se comporte como co-surfactante es necesario representar estos diagramas en 3 dimensiones (diagramas tetraédricos). (Salager, 2000)

La variable termodinámica utilizada para determinar el comportamiento de fases de un sistema multifásico a temperatura constante, es la energía libre de Gibbs. Los cambios espontáneos que experimentan los sistemas están asociados con las tendencias de éstos a estar en el mínimo de energía. (Salager, 2000)

Por ejemplo, al analizar un diagrama donde se representa la variación de la energía libre en función de un sistema ternario, donde se modifican dos variables de composición  $X_1$  y  $X_2$ , se obtiene la figura 1. Al hacer pasar un plano que corte la superficie en tres puntos, representados por los puntos negros en la figura, cualquier punto de composición del sistema que se encuentre dentro del triángulo delimitado por éstos, se dividirá en tres fases, con la finalidad de llevar al sistema a un mínimo de energía. Los análisis de comportamiento de fase de los sistemas, son estudiados dentro del plano formado en la base del diagrama. Este ternario SOW representa el sistema inmiscible Agua-Aceite, el cual se hace cada vez más compatible por la adición de Surfactante. (Salager, 2000)



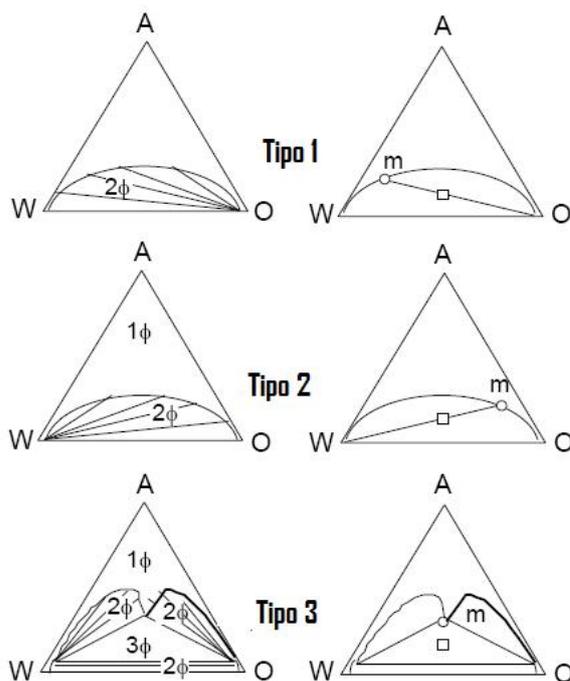
**Figura 1.** Diagrama de la Superficie de Energía libre para un sistema ternario. (Salager, 2000)

### **Diagramas de Fases de Winsor:**

Winsor estudió el comportamiento de los sistemas Surfactante-Agua-Aceite y la influencia de la naturaleza de cada uno de los componentes, es decir, las variables de formulación. Mediante el análisis de una variedad de sistemas ternarios, Winsor clasificó el comportamiento de estos

sistemas en tres casos típicos, asumiendo que cada uno de los componentes de la mezcla se encuentra totalmente puro. (Salager, 2000)

En la figura 2 se presentan los diagramas del comportamiento de fases de acuerdo a la clasificación estipulada por Winsor. El vértice A representa a la molécula anfífila, es decir, al surfactante. Se observa que en los vértices AW y AO existe una región monofásica, asumiendo que el surfactante es totalmente soluble en ambas fases. En la realidad estos binarios pueden exhibir cierta inmiscibilidad, sin embargo para efectos prácticos se representa como en el diagrama. La única región de inmiscibilidad se localiza cerca del binario Agua-Aciete (WO), la cual va disminuyendo a medida que se aumenta la composición del surfactante. Las características de esta región polifásica, son las que determinan las diferencias entre cada caso observado por Winsor. (Salager, 2000)



Para los sistemas Winsor I, se observa en la región polifásica una separación en dos fases, con desplazamiento de la molécula anfífila preferencialmente en el agua. Estos sistemas también llevan el nombre de 2, debido a que el surfactante se encuentra en mayor proporción en la fase de mayor densidad, ubicada en la parte inferior. Al incrementar la concentración de surfactante, aumenta la solubilización del aceite dentro de las miscelas de surfactante presentes en la fase acuosa, las cuales van incrementando su tamaño, hasta llegar al punto crítico, donde se forma una

microemulsión, que consta de una estructura bicontinua donde el aceite el agua y el surfactante se encuentran formando una sola fase. El punto crítico de los sistemas Winsor 1 esta desplazado hacia el vértice del Aceite. (Salager, 2000)

Los sistemas Winsor II, presentan también una región bifásica, donde el surfactante tiende a situarse preferencialmente en la fase oleica. Son llamados sistemas  $\bar{2}$  debido a la afinidad del surfactante por la fase de menor densidad que se sitúa en la región superior del sistema. En estos casos al aumentar la concentración de surfactante, las micelas presentes en el aceite comienzan a hincharse solubilizando cada vez mayor cantidad de agua, hasta que colapsan formando la estructura de la microemulsión. (Salager, 2000)

En un punto entre los sistemas I y II, se encuentra el Winsor III. En estos se observa una región trifásica, donde cualquier punto de composición que caiga en esa región, se divide en una fase de alta concentración de surfactante y dos fases esencialmente formadas una por agua y la otra por aceite. La región intermedia rica en surfactante se encuentra formando una microemulsión, donde las moléculas del anfífilo forman micelas normales inversas de forma continua. Las dos regiones bifásicas situadas en la zona superior de la zona trifásica, presentan la del lado izquierdo un comportamiento de tipo Winsor II y la del lado derecho compartimiento de tipo Winsor I. El punto donde se forma la fase rica en surfactante se encuentra situado aproximadamente en el centro del vértice WO, lo que indica que en dicha fase existen cantidades iguales de aceite y agua. Winsor encontró que dentro de la región monofásica el sistema podía arreglarse en distintas estructuras, formando cristales líquidos (hexagonal, lamelar, cúbico), presentándose a altas concentraciones de surfactante. (Salager, 2000)

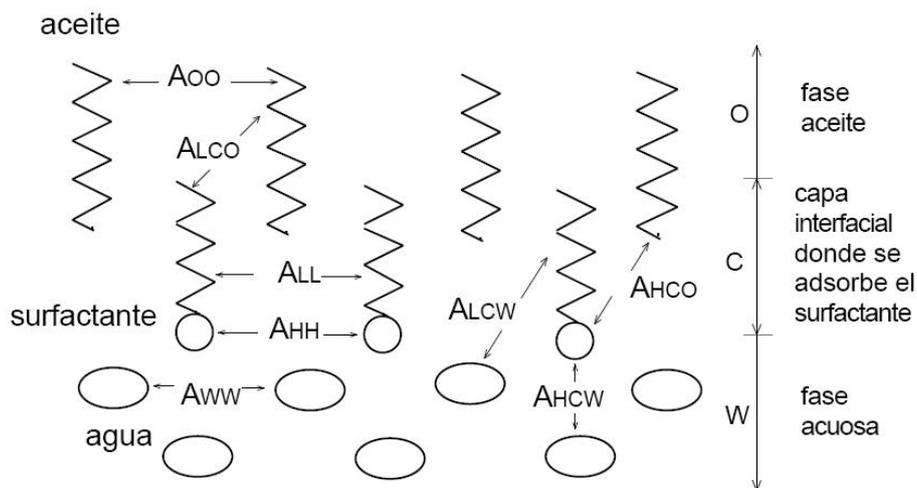
Las investigaciones realizadas por Winsor y otros investigadores llevaron a comprender que al modificar variables como la temperatura, es decir, variables de formulación, el comportamiento de fases experimenta un cambio continuo desde Winsor I hasta Winsor II pasando por Winsor III, o viceversa. El punto donde se forma la fase intermedia rica en surfactante, se traslada de un punto a otro del diagrama, al variar la formulación, hasta que el sistema colapsa formando una región bifásica. (Salager, 2000)

Las variables de formulación incluyen todas aquellas modificaciones que representen alteración entre las interacciones del anfífilo en la interfase, interacciones que Winsor observó, relacionándolos con el comportamiento de fases del sistema. Propuso una relación pedagógica entre las interacciones de la molécula con la fase acuosa y oleica. (Salager, 2000)

En la figura 3 se presentan las moléculas que interactúan en la región interfacial entre el agua (W) y el aceite (O), donde C representa a la molécula anfífila. Las energías de interacción de las moléculas por unidad de área se representan como la letra A. En base a esta nomenclatura propuesta por Winsor, las interacciones del anfífilo con el agua ( $A_{CW}$ ) se presentan como (Salager, 2000)

$$A_{CW} = A_{LCW} + A_{HCW} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $A_{LCW}$  representa las interacciones de las moléculas de agua con la parte lipofílica de la molécula de surfactante y  $A_{HCW}$  las interacciones con las moléculas de aceite. Estas últimas interacciones son mucho menores en relación a las interacciones del agua con la zona hidrofílica de la molécula. De igual forma las interacciones de la zona hidrofílica del surfactante con el aceite ( $A_{HCO}$ ) serán mucho menores que las interacciones con la zona lipofílica ( $A_{LCO}$ ). (Salager, 2000)



**Figura 3.** Interacción de las moléculas en la zona interfacial según Winsor. (Salager, 1999)

En base a esto, las interacciones de tipo  $A_{CO}$  y  $A_{CW}$  aumentan la miscibilidad entre las fases, mientras que las interacciones  $A_{OO}$ ,  $A_{CC}$  y  $A_{WW}$  inducen la segregación de las moléculas de la interfase. El efecto de solubilización del surfactante será mejor mientras mayores sean las interacciones  $A_{CO}$  y  $A_{CW}$ . (Salager, 2000)

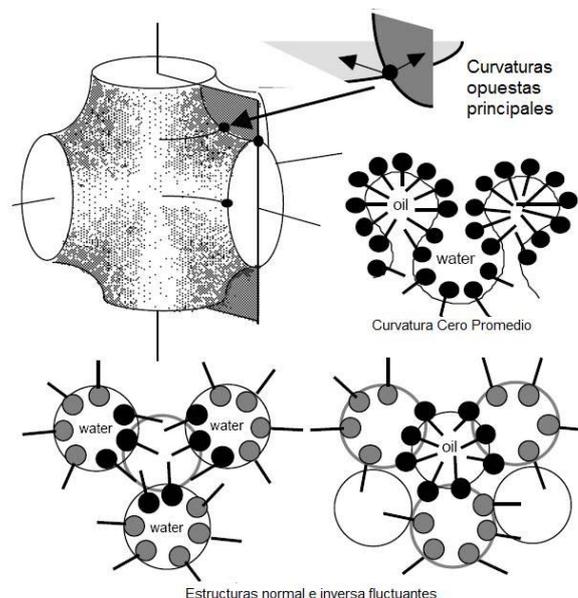
Winsor propuso una relación entre las fuerzas  $A_{CO}$  y  $A_{CW}$ , la cual puede ser directamente relacionada con el comportamiento de fases del sistema, y se expresa de la siguiente forma:

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Se observa que el valor de esta relación dependerá entonces de las interacciones de las moléculas en la interfase. (Salager, 2000)

Si  $R < 1$ , quiere decir que las interacciones del surfactante con la fase acuosa son mayores, por lo que se formarán micelas normales, solubilizando aceite en su interior. Este tipo de estructuras corresponden entonces a Winsor I, donde la curvatura de la capa de surfactante presenta concavidad hacia la fase aceite. Si  $R > 1$ , las interacciones del surfactante con el aceite son mayores a las interacciones con el agua, por lo tanto el sistema tendrá una mayor concentración de estas moléculas en la fase aceite formando micelas inversas que solubilizan agua en su interior, presentando concavidad hacia la fase acuosa. (Salager, 2000)

Cuando las interacciones del surfactante con las fases agua y aceite se hacen equivalentes,  $R = 1$  y se encuentra en el punto de formación de la fase intermedia o microemulsión. En este punto se tiene curvatura igual a cero, formando estructuras de tipo cristal líquido, o estructuras de micelas normales e inversas combinadas, donde se neutralizan las curvaturas. Estas estructuras se pueden representar con el modelo de Schawrz, que se presenta en la figura 4 junto con otras estructuras propuestas para entender el concepto de curvatura cero. (Salager, 2000)



**Figura 4.** Modelos Propuestos de la Estructura de las Microemulsiones (Salager, 2000)

Con base en este modelo, Winsor explicó la influencia de la modificación del ambiente fisicoquímico del sistema, mediante variaciones en la formulación, permitiendo predecir de una forma cualitativa el comportamiento de fases que podría esperarse en cada caso. Por ejemplo, al aumentar la cadena lipofílica del surfactante aumentan las interacciones con la fase aceite esperando entonces un aumento en la relación R, esperando entonces desplazar el sistema hacia un comportamiento tipo Winsor II.

Al aumentar la salinidad de la fase acuosa disminuyen las interacciones del surfactante con esta fase, generando un aumento en la R de Winsor. El efecto de la modificación de las variables más comunes se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Efecto de las variables de Formulación Sobre la R de Winsor.

Variable Modificada	Efecto en las Energías de Interacción	R
Longitud de la Cadena Lipofílica del Surfactante	$A_{CO}$ aumenta	aumenta
Aumento del EON	$A_{CW}$ aumenta	disminuye
Salinidad de la Fase Acuosa	$A_{CW}$ disminuye	aumenta
Valencia del Electrolito	$A_{CW}$ disminuye	aumenta
Longitud de la Cadena del Aceite	$A_{CO}$ disminuye	disminuye
Aumento de la T (no-iónicos)	$A_{CO}$ aumenta	aumenta
Aumento de la T (iónicos)	$A_{CW}$ aumenta	disminuye

FUENTE: (Salager, 2000)

Los efectos de la temperatura sobre el comportamiento de fases de los sistemas son muchas veces más complejo de lo que predijo Winsor, ya que modifica varias de las interacciones a la vez. Es por esto que experimentalmente, cuando se quieren hacer variaciones en la relación de Winsor, se escogen variables como la salinidad de la fase acuosa o la longitud de la cadena de polióxido de etileno, ya que presentan un comportamiento más fácil de predecir. (Salager, 2000)

La principal desventaja de este concepto es que no brinda información cuantitativa para la predicción de los comportamientos de fases, lo que es necesario cuando se desean realizar estudios sobre formulación y comportamiento de fases. (Salager, 2000)

#### **Correlaciones Empíricas para la Formulación de Sistemas S-O-W.**

- Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

El HLB fue un parámetro introducido por Griffin a finales de la década de 1940. Indica la afinidad de un surfactante por la fase acuosa. Inicialmente este parámetro asigna arbitrariamente al ácido oleico el valor de HLB=1 y al oleato de potasio un HLB=20. A medida que el valor de HLB aumenta, el surfactante es más afín al agua. Es un parámetro muy empírico debido a que solo toma en cuenta dos de las variables de formulación, que son el carácter lipofílico e hidrofílico de la molécula anfifílica, es por esto que el HLB puede exhibir discrepancias para un mismo surfactante utilizado en dos sistemas con fases acuosa y oleica distintas. Para surfactantes polietoxilados, el HLB puede ser calculado por la fórmula (Salager, 2000; Dokeos)

$$HLB = \frac{100}{5} \cdot \frac{\text{Peso Molecular de la Cadena de Polioxido de Etileno}}{\text{Peso Molecular Total}} \text{ (Ec. 3)}$$

Los surfactantes con HLB < 8, son totalmente solubles en aceite, y aquellos con HLB > 12 son totalmente solubles en agua. El comportamiento de los que se encuentran en el intervalo entre 8 y 12 dependerá del ambiente fisicoquímico de la fase donde se encuentren. La relación del HLB con la R de Winsor es para R<1 HLB<10, R=1 HLB=10 y R>1 HLB>10. (Salager, 2000)

- Temperatura de Inversión de Fases (PIT)

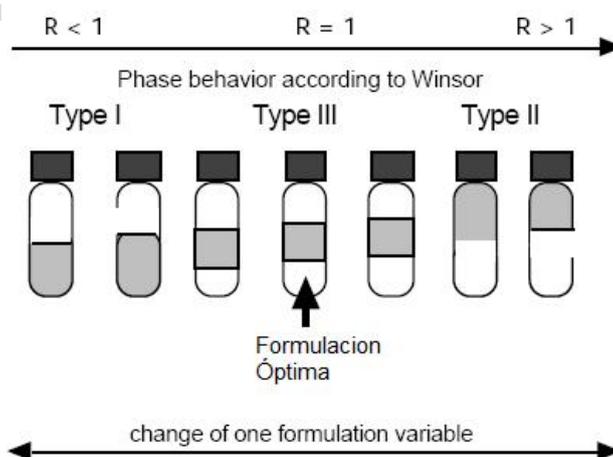
Concepto introducido por Shinoda en el año 1964; es la temperatura a la cual los surfactantes no iónicos cambian su afinidad de la fase acuosa a la fase oleica. El PIT aumenta con la longitud de la cadena polietoxilada, disminuye con la salinidad de la fase acuosa y aumenta con la longitud de la cadena del aceite. Es un concepto que a diferencia del HLB toma en cuenta las interacciones con ambas fases, agua y aceite. Estudios sobre el fenómeno de partición de alquil fenoles etoxilados, demostraron que cuando se aumenta la temperatura del sistema, disminuye la energía necesaria para transferir una molécula de surfactante del agua al aceite. Es un concepto fácil de entender y comprobar experimentalmente, sin embargo solo presenta aplicabilidad para moléculas polietoxiladas, y su rango de aplicación está limitado al cambio de estado físico del agua. (Salager, 2000).

- Diferencia de Afinidad del Surfactante SAD:

Durante las investigaciones sobre recuperación mejorada de petróleo después del año 1973, donde se buscaba el mínimo de tensión del sistema, para disminuir los fenómenos de capilaridad

que ocurren dentro de los poros de los pozos petroleros, se encontró que este punto se alcanzaba para los sistemas Winsor III. A este punto se le llamo punto óptimo de formulación, ya que estaba asociado al punto requerido para la extracción de petróleo. Debido al hecho que para alcanzar la formulación óptima es posible manipular una gran cantidad de variables, se buscó una manera numérica para determinar el punto en el cual  $R=1$ . (Salager, 2000)

El procedimiento que se siguió fue un barrido de formulación. Consiste en la preparación de una serie de tubos de ensayo, donde se introduce un sistema surfactante-agua-aceite, con las mismas relaciones de composición, en los que se varia paulatinamente la variable de formulación que se esté estudiando. Esta puede ser la salinidad de la fase acuosa así como la longitud de la cadena polietoxilada del surfactante. Estos tubos se dejan durante varios días para alcanzar el equilibrio termodinámico, y luego estudiar el comportamiento de fases. El punto óptimo de formulación se alcanza entonces en el punto donde se observa la formación de tres fases, donde la tercera fase se encuentra situada en la mitad del tubo, quedando en las fases superior e inferior el mismo volumen de agua y aceite, es decir, donde se solubiliza la misma cantidad de agua y aceite dentro de la microemulsión. (Salager, 2000)



**Figura 5.** Barrido de Formulación. (Salager, 2000)

Luego para encontrar la equivalencia entre el efecto de dos variables de formulación diferentes, se tomó un tubo que se encontraba a la formulación óptima, y luego se realiza un barrido don una variable que aumente el valor de la  $R$ , por ejemplo aumento en la salinidad. Luego se regresa el barrido, modificando una variable que disminuya el valor de  $R$ , hasta llegar nuevamente al punto

óptimo. Mediante estos estudios se encontró que la relación entre las dos variables modificadas podía expresarse de forma lineal. Con base en esto, se determinó una correlación empírica que cuantificaba los efectos de las distintas variables de formulación en el punto óptimo, la cual para surfactantes iónicos se expresa de la forma (Salager, 2000):

$$\ln S - K \cdot ACN - f(A) + \sigma - a_T \cdot \Delta T = 0 \text{ (Ec. 4)}$$

Y para surfactantes no iónicos la correlación se escribe de la forma:

$$\alpha - EON + b \cdot S - K \cdot ACN - \Phi(A) + c_T = 0 \text{ (Ec. 5)}$$

En estas ecuaciones S representa la salinidad de la fase acuosa, ACN representa el número de carbonos en la cadena el cual es característico del aceite.  $f(A)$  y  $\Phi(A)$  son funciones del tipo de alcohol y su concentración, EON es el número promedio de grupos Etoxilados en la molécula, y el resto son constantes que depende del sistema que se está formulando. (Salager, 2000)

Estas correlaciones son una relación lineal entre cada una de las variables que afectan al sistema, por lo que los efectos de cada una son independientes. Luego este concepto fue extrapolado para determinar cuantificar la diferencia de afinidad de los surfactantes (SAD), a través de la diferencia entre los potenciales estándar del surfactante en ambas fases. Estas ecuaciones se expresan de la forma:

$$\frac{SAD}{RT} = \ln S - K \cdot ACN - f(A) + \sigma - a_T \cdot \Delta T \text{ (Ec. 6)}$$

Para surfactantes no iónicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + b \cdot S - K \cdot ACN - \Phi(A) + c_T \text{ (Ec. 7)}$$

Como se observa en la ecuación, los términos positivos de la ecuación, generan transiciones desde  $R < 1$  a  $R > 1$ , y el inverso los términos negativos. Este concepto permite predecir la influencia de la formulación sobre las propiedades de sistemas en muchas aplicaciones, teniendo como ventaja adicional respecto a estudios anteriores la linealidad de las variables y su independencia entre sí. (Salager, 2000)

**Tabla 2.** Equivalencia entre SAD y R de Winsor

SAD	Características	R de Winsor
-----	-----------------	-------------

<0	Afinidad del surfactante a la fase acuosa	$R < 1$
=0	Interacciones equivalentes del surfactante con la fase acuosa y la oleica	$R = 1$
>0	Afinidad del surfactante a la fase oleica	$R > 1$

Fuente: (Salager, 2000)

### **Diagramas Pseudo-Ternarios:**

Los sistemas donde existen un número de componentes mayor a 3, es decir, la mayoría de (1) los casos reales, pueden ser representados en diagramas ternarios, imaginando que todos los electrolitos, el agua y compuestos hidrosolubles son una sola fase, todos los aceites se agrupan en otra fase, y los componentes con actividad interfacial como algunos alcoholes y los surfactantes, se agrupan en otra pseudofase. Una pseudofase es entonces una mezcla de sustancias que se comportan para efectos físicos como una sola. (J. Salager R. A., 1991)

Generalmente a los sistemas se adicionan uno o varios alcoholes con la finalidad de simplificar los diagramas de fases y evitar la formación de geles y cristales líquidos de estructuras complejas. En la realidad existen pocos sistemas surfactante-agua-aceite que en ausencia de alcohol se comporten según los diagramas de Winsor. Para representar gráficamente estos diagramas es posible tomar varias consideraciones. (J. Salager R. A., 1991)

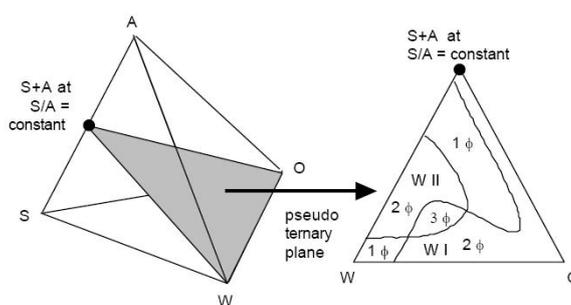
La primera representación que se puede asumir es que los compuestos anfífilos se comportan como uno solo. Sin embargo esto es válido solo si los coeficientes de reparto entre fases del alcohol y el surfactante son iguales, caso que generalmente no se cumple ya que estos coeficientes son diferentes e independientes. Solo se obtienen diagramas ternarios de Winsor para los casos donde el alcohol tiene un efecto despreciable sobre el comportamiento de fases, como en el caso del metanol, etanol y propanol. (J. Salager R. A., 1991)

Otra manera de estudiar el efecto de los alcoholes sobre el comportamiento de fases es considerar su efecto como una variable externa, teniendo la ventaja que permite separar el efecto del alcohol y del producido por el surfactante. El volumen del alcohol se desprecia para estos

casos, lo que es posible en la práctica ya que las composiciones utilizadas de este componente son del orden del 1 y 3 %. Esta representación permite obtener diagramas equivalentes a los propuestos por Winsor. (J. Salager R. A., 1991)

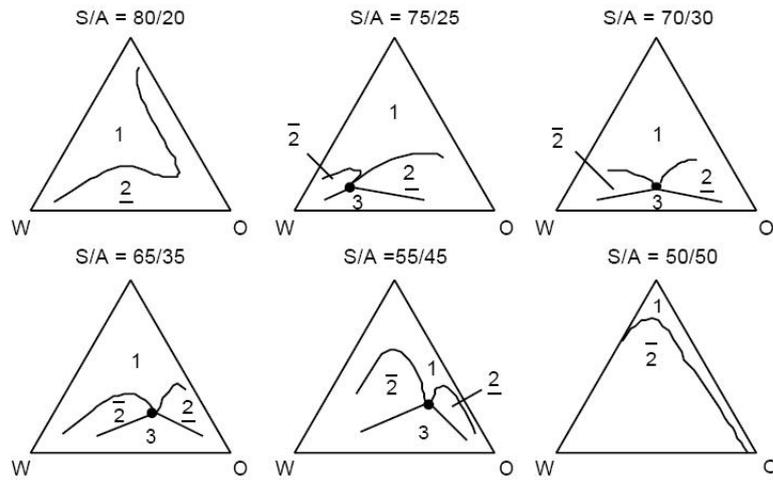
Es posible representar estos sistemas en un diagrama cuaternario, un tetraedro, donde cada punta de la figura representa uno de los componentes. Sin embargo llevar un análisis exhaustivo en estos diagramas es difícil, por lo que la manera más sencilla de realizarlos es utilizar cortes dentro a partir de mezclas pseudoternarias del alcohol (A) y el surfactante (S). (Salager, 2000)

Cuando la relación S/A se varía a lo largo del vértice SA, el triángulo sombreado en la figura 6 se desplaza a lo largo del volumen del tetraedro. Permitiendo estudiar el diagrama ternario formado al dejar la relación S/A constante. (Salager, 2000)



**Figura 6.** Representación Tetraédrica de un sistema Cuaternario. (Salager, 2000)

Sin embargo, la relación entre el alcohol y el surfactante contenido en las fases no es exactamente igual a la establecida, debido a la partición que ocurre entre de las moléculas entre las fases. Por ejemplo si se tiene un surfactante con mayor tendencia hidrofílica y un alcohol ligeramente más lipofílico, habrá una mayor composición de surfactante en la fase acuosa y mayor cantidad de alcohol en la fase oleica, modificando así la relación de masas de estos en cada una de las fases. Un ejemplo de estos sistemas se presenta en la figura 7, donde existe una mezcla de surfactante hidrofílico con un alcohol lipofílico. El comportamiento de fases representado se encuentra simplificado con respecto a los casos reales, sin embargo se aproxima al comportamiento obtenido con una mezcla de dodecilsulfato y n-butanol. (Salager, 2000)



**Figura 7.** Diagrama hipotético de sistema cuaternario (Salager, 2000)

En este sistema la hidrofiliidad del surfactante es compensada con una alta concentración de electrolitos en la solución acuosa, y para favorecer las interacciones de este con la fase aceite, se utiliza un alcano de cadena corta o un aromático como fase oleica. (Salager, 2000)

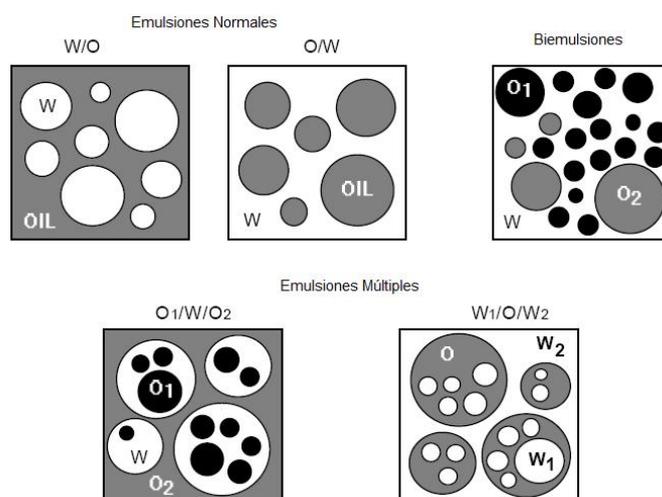
www.bdigital.ula.ve

## Capítulo III

### Emulsiones y sus propiedades.

Las emulsiones son dispersiones de un líquido inmiscible en otro en forma de gotas. La estabilización de estos sistemas es una de las principales aplicaciones de los surfactantes. Estos se sitúan en la interfase de las gotas retrasando la coalescencia. Son sistemas termodinámicamente inestables, ya que tienen la tendencia a separarse en las fases originales. Sin embargo, el tiempo de separación puede ser meses y hasta años, por lo que pueden considerarse muchas veces sistemas relativamente estables. Dependiendo del tamaño de las gotas de la fase dispersa, las emulsiones pueden clasificarse en: macroemulsiones cuando las partículas presentan tamaños mayor a 400 nm (0,4  $\mu\text{m}$ ), los cuales pueden ser fácilmente vistos al microscopio; microemulsiones cuando se presentan tamaños menores a 100 nm (0,1  $\mu\text{m}$ ) y las nanoemulsiones cuyos tamaños de gotas se encuentran entre los dos anteriores (0,4 y 0,1  $\mu\text{m}$ ). (Rosen, 2004)

Estos sistemas también pueden ser clasificados en base a la naturaleza de las fases dispersa y continua. Por ejemplo si la fase dispersa es aceite y la fase continua es agua, se dicen que son emulsiones de tipo aceite en agua y se representan como O/W. Por el contrario, si la fase dispersa es el agua y la continúa el aceite, se tienen emulsiones de tipo agua en aceite que se representan como W/O. también se pueden encontrar emulsiones donde la fase dispersa es una emulsión, y se les conoce como emulsiones múltiples y pueden ser de tipo W/O/W o O/W/O. (Rosen, 2004)



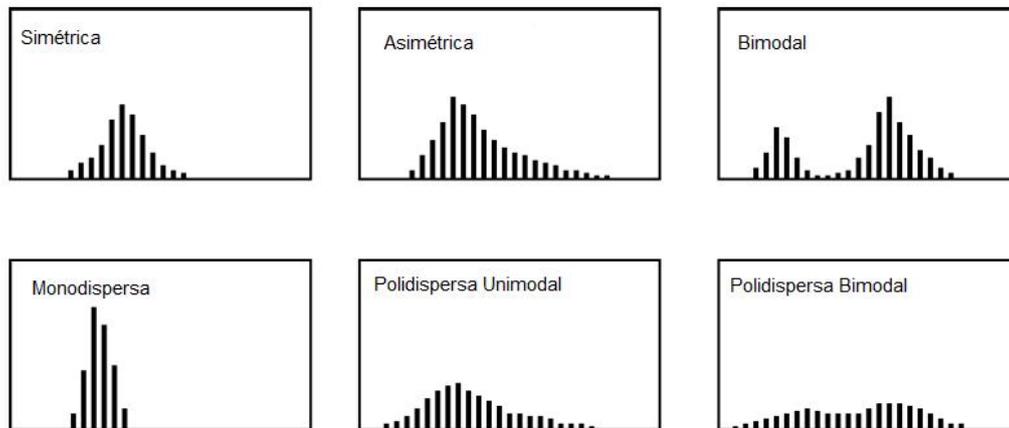
**Figura 8.** Diferentes tipos de Emulsiones

### **Distribución de Tamaño de Gota:**

El tamaño de las gotas dispersas en una emulsión, depende de dos fenómenos: del rompimiento de la fase debido a la agitación aplicada, y del fenómeno de coalescencia, encontrándose ambos en un equilibrio dinámico. Esta es una propiedad muy importante, ya que otras de las propiedades como viscosidad y estabilidad de la emulsión dependerán del tamaño de gota. Debido al equilibrio existente entre rompimiento y coalescencia, se obtienen gotas de distintos tamaños. (Salager, 2000b)

Para determinar el diámetro de gota existen una gran variedad de métodos. Por ejemplo puede medirse por medio de microscopia gota a gota. Sin embargo este método presenta la desventaja de que la sección del emulsión que se está viendo al microscopio puede cortar algunas gotas por debajo o por encima de ecuador de esta, reportando diámetros menores a los reales, o puede que se corten las gotas mas grandes quedando a la vista solo una secciones de estas. Otra forma de medición, es mediante la utilización de una luz laser con la que se mide la difracción de dicha luz debido al tamaño de las gotas en la dispersión. El ángulo de difracción incrementa con la disminución del tamaño de las gotas. En estos casos la muestra se inserta en una celda donde se hace incidir la luz, existiendo en el otro lado un sistema óptico que mide el ángulo de difracción. Esta es la técnica más utilizada en la actualidad. (Salager, 2000b)

Las emulsiones pueden presentar distintos tipos de distribución. Pueden ser unimodales, donde los tamaños se distribuyen de acuerdo a una curva gaussiana alrededor de un valor medio representativo del mayor porcentaje de la población. Es posible obtener poblaciones bimodales resultado de una agitación poco homogénea o de la mezcla de dos emulsiones. Los distintos tipos de dispersiones que pueden obtenerse se presentan en la figura 9. (Salager, 2000b)



**Figura 9.** Distribuciones de Tamaño de Gota más comunes. (Salager, 2000b)

Existen varias maneras de representar los diagramas de las distribuciones de tamaño. Por lo general se representan mediante histogramas con en la figura 9, donde en el eje de las abscisas va el diámetro equivalente de las partículas, y en la ordenada se representa la frecuencia la cual puede ser en número o en volumen. Al representarlas en número se indica la cantidad de partículas que presentan un diámetro en el tamaño del intervalo. Cuando se utiliza volumen, se indica el volumen ocupado por partículas de un mismo tamaño, lo que puede ser muchas veces poco exacto, ya que pueden existir pocas gotas de volumen muy grande que opacaran a las de menor tamaño. (Salager, 2000b)

Para la identificación de las distribuciones, pueden utilizarse una serie de parámetros estadísticos. El más utilizado es la media, que representa el diámetro en el cual la mitad de la distribución presenta tamaños menores y la mitad tamaños mayores. Se representa como  $D(v,0.5)$  si se toma en volumen y  $D(n,0.5)$  si se toma en número. También es común encontrar como parámetro el diámetro de Sauter o  $D_{3,2}$ , el cual representa el diámetro de N esferas que tienen la misma área total que N esferas de la distribución. Está asociado con la generación de área interfacial cuando se aplica mezclado a un sistema y puede ser calculado como (Salager, 2000b; Briceño)

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot d_i^2} \text{ (Ec. 8)}$$

Donde  $f_i$  es la frecuencia de la distribución en número y  $d_i$  es el diámetro equivalente para cada frecuencia.

La formulación de las emulsiones genera una variación en el tamaño de gota. Si se realiza un barrido en un sistema manteniendo constante el WOR y el porcentaje de surfactante, modificando el EON, la salinidad o la temperatura en el caso de surfactantes no iónicos, se obtiene el comportamiento mostrado en la figura 10. En estos sistemas se agrega una pequeña cantidad de alcohol que puede ser n-butanol o pentanol. (Salager, 1999b)

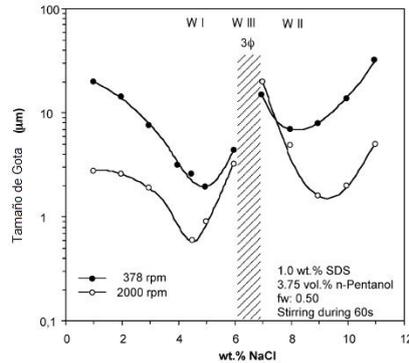


Figura 10. Variación del Tamaño de gota con la Formulación. (Salager J., 2005)

Se observa que de ambos lados del punto óptimo el tamaño de gota alcanza un mínimo, para luego aumentar al acercarse al trifásico. Esto se debe al equilibrio que existe entre el rompimiento de las gotas y la coalescencia. Se sabe que en el punto óptimo de formulación (SAD=0) existe un mínimo de tensión, lo que favorece el rompimiento de las gotas haciéndolas de menor tamaño, sin embargo, la estabilidad de las emulsiones disminuye, lo que favorece la coalescencia, generando que el tamaño aumente. Entonces puede decirse que el mínimo tamaño de gota se alcanza en el punto donde existe un equilibrio entre los efectos de rompimiento y coalescencia. (Salager, 2000b; Salager J., 2005)

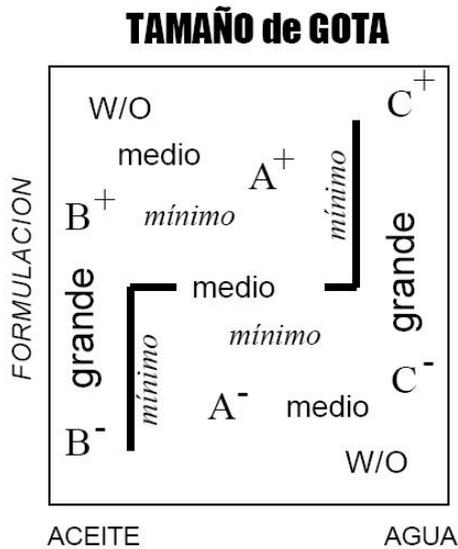


Figura 11. Mapa de Formulación - Composición para Tamaño de Gota. (Salager J., 2005)

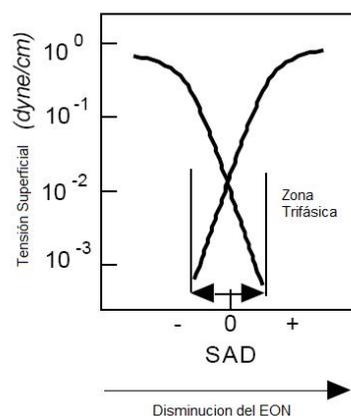
Al variar la relación de Surfactante-Agua y alguna variable de formulación se obtiene un diagrama bidimensional como el mostrado en la figura 11. La línea negra oscura en el diagrama representa la línea de inversión de fases, tanto

para el punto óptimo de formulación como para la inversión por el aumento de contenido de fase interna. Si se tiene una emulsión de tipo O/W y se aumenta el contenido de fase interna, es decir, al moverse de derecha a izquierda en la zona A se observa que el tamaño de gota disminuye a medida que se acerca a la línea de inversión. Se encuentra que a bajo contenido de fase interna la agitación es poco eficiente debido a que las gotas son rígidas, y a medida que aumenta la cantidad de esta fase la agitación se hace más eficiente, disminuyendo así el tamaño de gota. Al pasar la línea de inversión se obtiene nuevamente un contenido de fase interna bajo de tipo W/O, por lo que se vuelven a obtener emulsiones de tamaño de gota grande. (Salager, 2000b; Salager J., 2005)

El tamaño de gota de las emulsiones es de gran importancia desde el punto de vista industrial. En la industria farmacéutica, al realizar emulsiones parenterales, el tamaño de gota de estas debe ser bastante pequeño de tal manera que al ser inyectadas en el sistema circulatorio no obstruyan el flujo de la sangre ni generen molestia al fluir por las venas. Debido a que el tamaño de gota afecta la viscosidad de las emulsiones, en los sistemas de bombeo de estos fluidos, muchas veces se necesitaran tamaños no tan pequeños, ya que produce un aumento de viscosidad, y aumento en los costos por bombeo.

#### **Tensión Superficial:**

La principal función de los surfactantes es la disminución de la tensión superficial. Al estudiar la variación de esta magnitud con respecto a la formulación se obtiene la figura 12. En esta se observa que al acercarse hacia el punto óptimo de formulación bien sea por disminuyendo o aumentando el SAD, la tensión alcanza un mínimo en el punto óptimo. Esto se debe a que en esta zona la curvatura de la interfase es nula, y por lo tanto no existe emulsión que estabilizar. En este punto se forman cristales líquidos, y microemulsiones, donde se concentra el surfactante para disminuir la energía libre del sistema. La principal aplicación de estos sistemas es para la recuperación mejorada de petróleo. Sin embargo para las emulsiones, la formulación óptima no es un punto de interés, ya



que en este punto son muy inestables y se observa la separación en dos fases de forma muy acelerada. (Salager J., 2005)

Para medir la tensión superficial existen una gran variedad de métodos. Se pueden clasificar en tres tipos: basados en medición de una fuerza, basados en medición de la presión, y basados en la geometría o deformación de una interfase. (Anton, 2005)

Entre los métodos basados en la medición e una fuerza se encuentran el método del anillo y el método de la placa. Ambos consisten en introducir un anillo o una placa, respectivamente, y medir la fuerza que ejerce el fluido sobre la superficie cuando esta es alada hacia arriba. Entre los métodos de presión se encuentra el de elevación capilar y el de presión de burbuja. El método de elevación capilar se mide la altura del líquido cuando asciende por un tubo capilar y en base a las diferencias depresión se determina la tensión. (Anton, 2005)

El método de la gota pendiente, de la gota colocada y de la gota giratoria son algunos de los que entran en la categoría de deformación de la interfase. En la gota pendiente se determina la tensión en base a la deformación generada por la fuerza de gravedad sobre una gota que se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Para el caso de la gota giratoria, se introduce una gota del fluido en otro de mayor densidad dentro de un cilindro, sobre el cual se ejerce una fuerza centrífuga que deforma la gota del fluido de menor densidad. Este último método es utilizado para medir tensión de órdenes de magnitud de  $1 \cdot 10^{-4}$  dina/cm. (Anton, 2005)

#### **Estabilidad de las Emulsiones:**

La estabilidad se entiende como el tiempo que tarda una emulsión en separarse en sus dos fases, lo que va a depender de una serie de fenómenos: la distancia existente entre las gotas, drenaje de la película de líquido, la coalescencia, entre otros. La estabilidad de las emulsiones es un concepto relativo, ya que dependiendo de la aplicación que estas tengan, el tiempo requerido para que la emulsión se separe va a ser diferente. Por ejemplo en productos que deben permanecer largo tiempo en exhibición, el tiempo de separación debe ser largo, de tal forma que al ser utilizado la emulsión mantenga las propiedades requeridas. (Salager, 2000b)

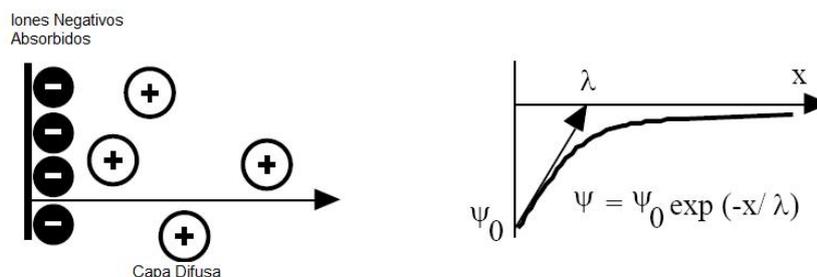
Debido a la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la fase continua, existe un desplazamiento de la fase menos densa hacia la zona superior del sistema. Este fenómeno puede ser descrito como una sedimentación, por lo que se rige en base a la ley de Stokes, por lo que la

velocidad que se mueven las partículas, (proporcional a la velocidad con la que se acercan), va a ser directamente proporcional al cuadrado del diámetro y a la diferencia de densidad entre los fluidos. Sin embargo para sistemas donde la cantidad de fase interna es muy alta, existen fuertes desviaciones de esta ley. (Salager, 2000b)

Las macroemulsiones tienden a sedimentar rápidamente si la fase externa no es suficientemente viscosa o la diferencia de densidades entre las fases es muy alta. Si el surfactante no proporciona la estabilidad requerida, ocurrirá un drenaje rápido de la película que separa las gotas, provocando la coalescencia de estas. (Salager, 2000b)

Cuando las gotas se encuentran lo suficientemente cerca, la película de líquido que se encuentra separándolas, experimenta una serie de fenómenos que afectan el drenaje de la misma para posteriormente dar paso a la coalescencia. Algunos de estos fenómenos están relacionados con el volumen de las gotas como las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas de Arquímedes, y otras dependen de las propiedades físicas de la película, como la viscosidad y otros fenómenos que ocurren en la interfase. (Rosen, 2004)

En la mayoría de los casos se presenta el efecto de la doble capa eléctrica, inclusive para surfactantes no iónicos, donde por lo general se genera una carga negativa en la interfase debido a que los iones  $\text{OH}^-$  son desplazados hacia esta zona interfacial. La doble capa eléctrica solo ocurre en una región muy delgada cerca de la interfase, por lo que la carga total del sistema es neutra. Este fenómeno recibe el nombre de doble capa eléctrica ya que se divide en dos zonas. Una zona donde los iones son absorbidos en la interfase, y otra zona llamada zona difusa, donde los iones son sometidos a fuerzas de atracción y repulsión entre iones y con la otra zona o capa absorbida. En la figura 13 se observa un esquema de cómo se infiere es el comportamiento de los iones en base a este fenómeno. (Rosen, 2004)



**Figura 13.** Doble capa eléctrica. (Salager, 2000b)

Se han propuesto varios modelos para explicar el comportamiento de los iones en la zona difusa, obteniendo que existe un decrecimiento exponencial de la carga a medida que se aleja de la interfase, según la aproximación de Debye: (Salager, 2000b)

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \text{ (Ec. 9)}$$

Donde  $x$  representa la distancia desde la interfase y  $\lambda$  es un parámetro conocido como la longitud de Debye.  $\psi$  representa el potencial a las distancia  $x$  de la interfase y  $\psi_0$  es el potencial en la interfase. La longitud de Debye es una medida del espesor de la capa, siendo este espesor relacionado con la distancia a la cual comienza a existir repulsión eléctrica entre dos interfases. La presión ejercida entre dos interfases que se sobreponen o se acercan puede ser expresada con la siguiente ecuación: (Salager, 2000b)

$$P = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \psi_0^2}{\lambda^2 \cdot \cosh^2(x/\lambda)} \text{ (Ec. 10)}$$

Se observa entonces que la presión es función de  $\psi_0$  y  $\lambda$ , de tal forma que al aumentar la magnitud de estos parámetros, la distancia a la cual comienzan a repelerse las interfases es mayor, lo que favorece la estabilidad de las emulsiones. (Salager, 2000b)

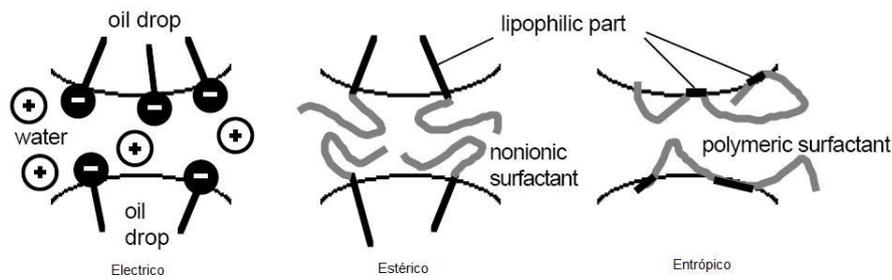
El parámetro  $\psi_0$  depende directamente de la cantidad de iones absorbidos en la interfase, mientras que  $\lambda$  es función de:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{F \cdot \sum C_{i\infty} Z_i^2}} \text{ (Ec. 11)}$$

Donde  $C_{i\infty}$  es la concentración de electrolitos,  $Z_i$  la valencia y  $F$  la constante de Faraday. Es notable entonces que a mayores concentraciones de electrolito, el espesor de la capa difusa disminuya, especialmente para iones polivalentes. Debido a que las fuerzas de Van der Waals aumentan su intensidad a cortas distancias, es necesario que la doble capa eléctrica tenga un espesor suficiente, es decir del orden de los 100 Å. Este balance entre las fuerzas atractivas de Van der Waals y de repulsión de cargas es conocida como la teoría del DLVO, la cual puede ser aplicada de forma cualitativa para comprender la estabilidad de las emulsiones, ya que esta teoría fue desarrollada en base a partículas coloidales y las gotas de las emulsiones presentan tamaños mayores. Se ha encontrado que la repulsión entre las gotas de las emulsiones se debe también a

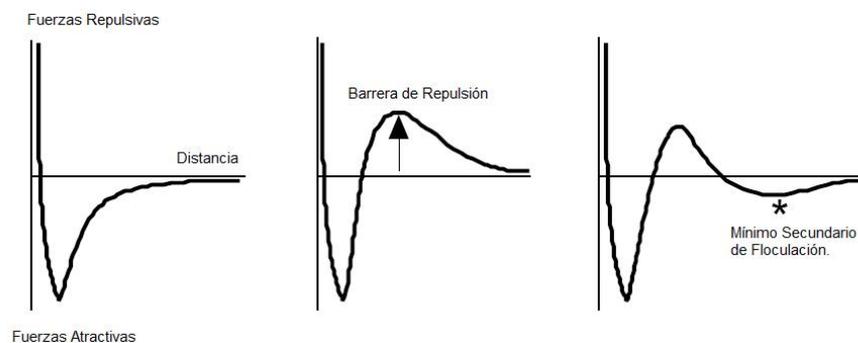
otros fenómenos físicos como el impedimento estérico de moléculas absorbidas en la interfase, como es el caso de los surfactantes polietoxilados y moléculas poliméricas. (Salager, 2000b)

Existen otro tipo de fuerzas de repulsión entre partículas que se conoce como fuerzas entrópicas. Están relacionadas con el ordenamiento de las moléculas en la interfase de las partículas. Ocurre cuando moléculas poliméricas absorbidas en la interfase, son forzadas a reorganizarse o son desolvatadas debido a las fuerzas de compresión. Los tres principales fenómenos de repulsión que ocurren a nivel de la interfase se representa en la figura 14. Los impedimentos estéricos y entrópicos, solo tienen lugar a cortas distancias, y dependerán entonces de la compresibilidad y elasticidad de la capa absorbente. (Salager, 2000b)



**Figura 14.** Fuerzas de repulsión en la interfase (Salager, 2000b)

La teoría del DLVO relaciona las fuerzas de atracción y repulsión en función de la distancia de la interfase. Existen tres casos típicos de estudio, los cuales se presentan en la figura 15. El primer caso las fuerzas de atracción son las dominantes, por lo que a medida que disminuye la distancia, la repulsión entre las fases disminuye, hasta alcanzar un mínimo que corresponde a el contacto físico donde las fuerzas de compresión entre la materia influyen lo que resulta en una fuerte repulsión. (Salager, 2000b)



**Figura 15.** Balance de Fuerzas Atractivas y Repulsivas Segun la Teoría de DLVO

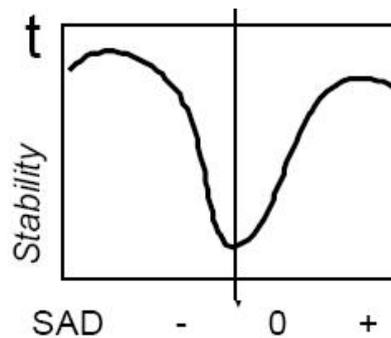
En el segundo caso es representativo de emulsiones con surfactantes iónicos y baja concentración de electrolitos. A medida que disminuye la distancia las fuerzas de repulsión dominan hasta alcanzar un máximo, el cual si es lo suficientemente alto lograra una gran estabilidad de las emulsiones, sin embargo, si este valor no es muy alto, algunas gotas con la suficiente energía lograrán llegar a la distancia donde las fuerzas de atracción son mayores, donde finalmente ocurrirá la coalescencia. El último caso es un poco más complejo, ya que presenta un punto que se conoce como mínimo secundario, en el cual las fuerzas de atracción logran dominar formando floculos de gotas que no coalescen. Estas fuerzas pueden ser vencidas con una baja agitación, por lo que no se considerado un punto inestable. Este fenómeno es muy común en sistemas con alto contenido de fase interna, generando un aumento en la viscosidad de la emulsión. (Salager, 2000b)

Existen también otro tipo de fenómenos que se presentan al momento del drenaje de la película que separa las gotas. Por ejemplo, en presencia de surfactantes iónicos, el contra-ión liberado por la disociación de estos, se ubica en la fase acuosa cerca de la interfase. Al aproximarse dos gotas, el líquido que se encuentra separándolas drena hacia los lados, desplazando los iones presentes en la capa difusa cerca de la interfase. Cuando esto ocurre las fuerzas iónicas tenderán a atraer los contraiones hacia la interfase, generando una fuerza contraria al drenaje que produce una viscosidad aparente. Este fenómeno se conoce como electroviscosidad. (Salager, 2000b)

Existe otro efecto relacionado con el tamaño de las moléculas del surfactante. Cuando ocurre el drenaje, por la fuerza de roce, las moléculas son empujadas hacia el sentido del flujo, consiguiendo una fuerza contraria debido al impedimento estérico de la molécula vecina, traduciéndose de la misma forma en una viscosidad aparente el fluido que esta drenando. (Salager, 2000b)

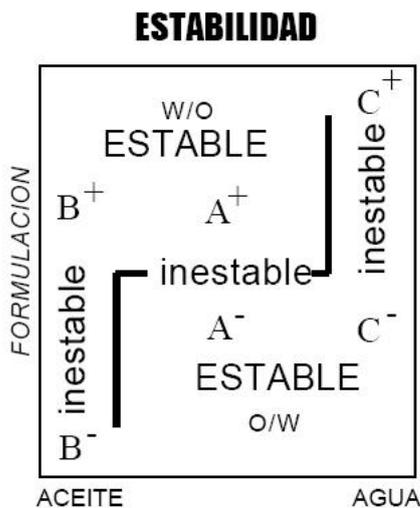
Después de conocer los fenómenos que afectan la estabilidad de las emulsiones, es posible estudiar el efecto de la formulación sobre esta propiedad. Al realizar un barrido en un sistema SOW, desde  $SAD < 0$  hasta  $SAD > 0$  pasando por  $SAD = 0$ , se observa que la estabilidad de las emulsiones alcanza un mínimo a la formulación óptima. Esto se debe principalmente a que en este punto, la curvatura de la interfase es igual a cero, por lo que el surfactante no tiene la propiedad de estabilizar ningún tipo de emulsión. En la figura 16 se presenta la curva de estabilidad en

función de la salinidad para un surfactante iónico. En esta curva se observa también que no hay un comportamiento simétrico de ambos lados de la formulación óptima, evidenciando que las emulsiones de tipo O/W son más estables sin embargo su variación con respecto a la variable de formulación es más notable que en las emulsiones de tipo W/O. (Salager, 2000b)



**Figura 16.** Variación de la Estabilidad en función del SAD. (Salager, 1999)

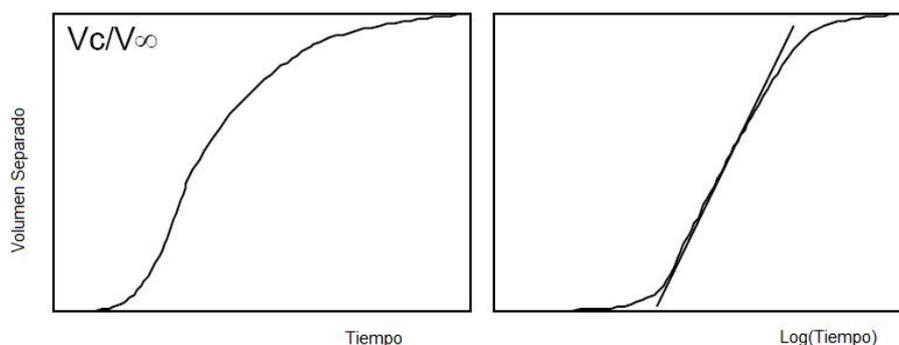
Al variar la relación surfactante/agua (WOR), se obtiene el comportamiento que se presenta en la figura 17. En las zonas cerca de la línea de inversión de fase, las emulsiones son muy inestables, mientras que al alejarse del punto óptimo se obtienen emulsiones estables de O/W y W/O respectivamente. En las zonas  $C^+$  y  $B^-$ , donde se forman las emulsiones múltiples, igualmente los sistemas presentan alta inestabilidad. (Salager, 2000b)



Las medidas de estabilidad son relativas, ya que para hablar de estabilidad es necesario comprar más de un sistema en base a un patrón de tiempo de separación. En muchos casos las medidas de estabilidad se realizan en base a un patrón de variación visible, como la separación de una porción de las dos fases de la emulsión. Si la separación toma mucho tiempo en ocurrir, pueden realizarse una serie de alteraciones al sistema para acelerar el proceso de medición. (Salager, 2000b)

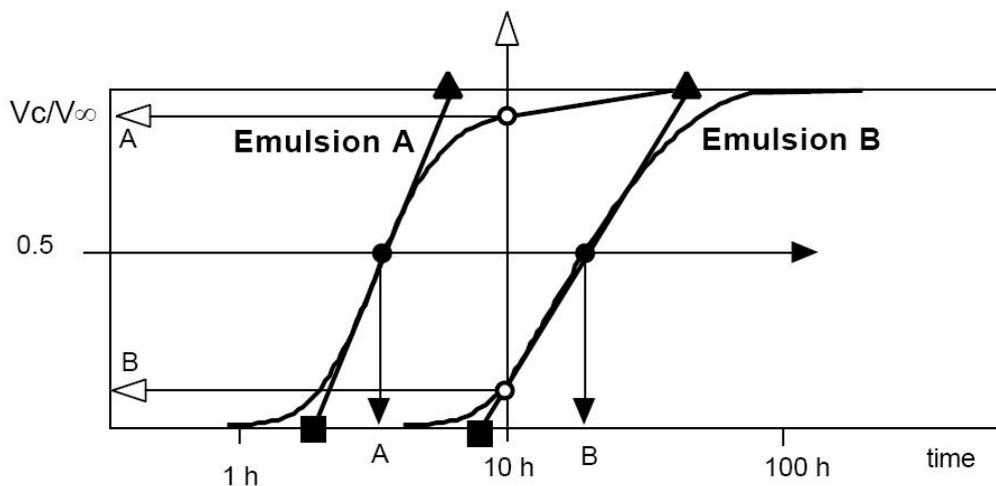
**Figura 17.** Mapa de Formulación - Composición para la Estabilidad de Emulsiones. (Salager, 1999)

En la figura 18 se presenta la variación del volumen separado de agua o aceite en función del tiempo. El volumen separado  $V_c$  puede proceder de la coalescencia de las gotas que forman la fase interna de la separación, o sencillamente de la clarificación debido a la floculación de las gotas.  $V_\infty$  representa el volumen total de la fase separada a un tiempo infinito, por lo que la relación  $V_c/V_\infty$  varía de cero hasta uno. Se observa que la curva de separación puede dividirse en tres secciones. En el primer periodo no ocurre coalescencia de las gotas, y la separación observada solo es drenaje de la fase externa. LA segunda zona de la curva representa el tiempo en el cual ocurre la coalescencia de las gotas, lo que ocurre a una tasa de velocidad constante, por lo que esta sección de la cura puede aproximarse a una línea recta. Finalmente se encuentra un periodo de velocidad decreciente donde las gotas de menor tamaño terminan de coalescer, separando por completo las dos fases. (Salager, 2000b)



**Figura 18.** Variación del Volumen Separado en Función del Tiempo. (Salager, 2000b)

Existen dos formas básicas de comparar la estabilidad de dos emulsiones. Una es tomando un tiempo como base, verificando la separación que presentan cada una. La otra es tomar un volumen de separación como base y verificar el tiempo que tarda cada una en llegar a ese punto. En la figura 19 se presentan las curvas de dos emulsiones. La línea horizontal representa el corte de las curvas a un mismo instante de tiempo y la vertical representa el segundo método explicado, es decir el tiempo que tardan en alcanzar el mismo volumen de separación, el cual es el más utilizado, ya que si se grafica en base a una escala logarítmica de tiempo, las curvas presentan el mismo comportamiento, por lo que es casi despreciable la diferencia de compararlas a distintos volúmenes. Para el caso del ejemplo mostrado en la figura se toma como referencia la separación de la mitad ( $V_c/V_\infty=0,5$ ) del volumen de la fase interna. (Salager, 2000b)



**Figura 19.** Comparación de las Curvas de estabilidad de dos Emulsiones (Salager, 2000b)

### **Efecto de la agitación sobre las propiedades de las Emulsiones**

El protocolo seguido al momento de la realización de una emulsión, influye en las propiedades del sistema que se obtiene. La agitación es uno de los parámetros más importantes que deben definirse ya que de este depende la homogeneidad de la distribución de tamaño de gota del sistema y su magnitud. En el año 2006, Tolosa y Colaboradores realizaron estudios sobre el efecto que tiene la velocidad de agitación sobre los sistemas Surfactante-Agua-Aceite-Alcohol. (Salager J., 2005a)

La agitación mecánica suministra la energía necesaria para romper las gotas y además les transfiere la inercia que luego genera el choque de estas y su posterior coalescencia. Debido a al efecto inverso de cada uno de los fenómenos generados, un aumento de la agitación no varía de forma proporcional la magnitud de cada uno de estos, modificando la posición del mínimo de tamaño de gota obtenido al realizar barridos de formulación. (Salager J., 2005a)

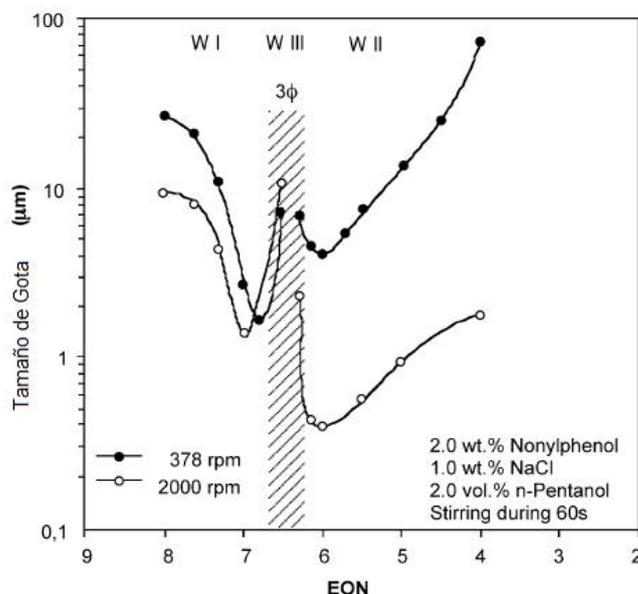


Figura 20. Variación del tamaño de gota para Varias Velocidades de agitación. (Salager J., 2005a)

En la figura 20, se presenta las curvas del tamaño de gota en función del EON para un sistema Kerosén-Agua-Surfactante, donde el surfactante utilizado son mezclas de nonilfenoles Etoxilados. Adicionalmente este sistema contiene 1% de NaCl y 2% de n-pentanol para evitar la formación de mesofases. En esta figura, el EON disminuye de izquierda a derecha, teniendo del lado izquierdo del trifásico las emulsiones de tipo O/W y del lado derecho las W/O. Es notable que al aumentar la energía de mezclado de 378 rpm a 200 rpm, el tamaño de gota de las emulsiones disminuye notablemente. Otro efecto notable en estos resultados es que la variación del tamaño es más pronunciado en las emulsiones de tipo W/O en comparación con las O/W, causada por la diferencia de interacción de las moléculas de surfactante con la fase externa y su concentración en la interfase. (Salager J., 2005a)

El mínimo de tamaño de gota se alcanzado en los barridos de formulación se ve desplazado con el incremento de la agitación, lo que evidencia que dicho aumento de energía no solo favorece el rompimiento de las gotas, sino que también beneficia la coalescencia de las mismas, ya que al haber un mayor número de partículas, aumentan las probabilidades de choque entre ellas. Además, al incrementar el área superficial disponible, es más difícil para el surfactante emigrar rápidamente a la interfase y proteger las gotas de la coalescencia. (Salager J., 2005a)

## Capítulo IV

### Alcoholes como Hidrofilic y Lipofilic Linker.

La agregación de las moléculas de surfactante es un fenómeno característico de éstas que ocurre para minimizar la energía libre de los sistemas. Dentro de estos agregados, conocidos como micelas, se puede introducir una fase inmisible en el solvente. Por ejemplo en sistemas acuosos, es posible solubilizar aceite dentro de estas estructuras micelares. La cantidad de aceite que puede ser introducido en el interior de las micelas es proporcional al cubo del radio de las mismas. Al incrementar el tamaño de las micelas, aumenta la solubilización. Cuando la cantidad de micelas es lo suficientemente grande como para que se exista contacto entre ellas, se forman estructuras de tipo microemulsión, donde se alcanza el máximo de solubilización. (Salager J., 2005b)

Existen dos formas para medir la solubilización. Puede ser determinado mediante el parámetro de solubilización  $SP_o$ , que está definido como el máximo volumen de aceite (o de agua) que puede ser solubilizado dentro de la microemulsión. Otra forma de determinar la solubilización es midiendo la cantidad de surfactante necesaria para generar una sola fase en un sistema SOW. Este último

método puede ser explicado mediante el uso de los diagramas de Winsor, donde la altura de la región polifásica indica la cantidad de surfactante presente. En la mayoría de los casos, las medidas de solubilidad son realizadas en sistemas con  $WOR=1$ , en presencia de pequeñas cantidades de alcohol para evitar la formación de cristales líquidos. Al graficar la cantidad de

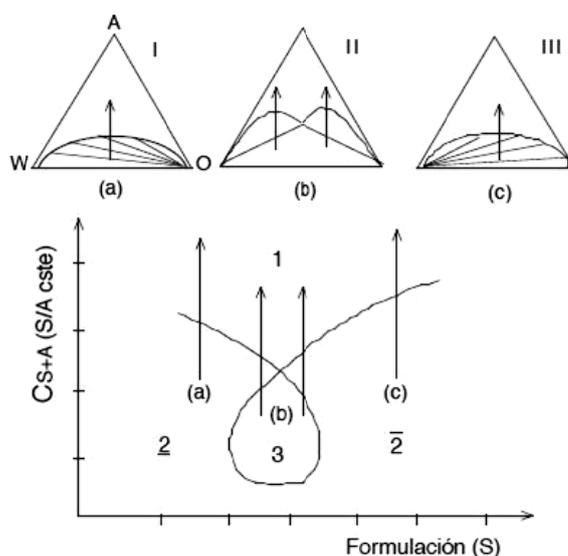
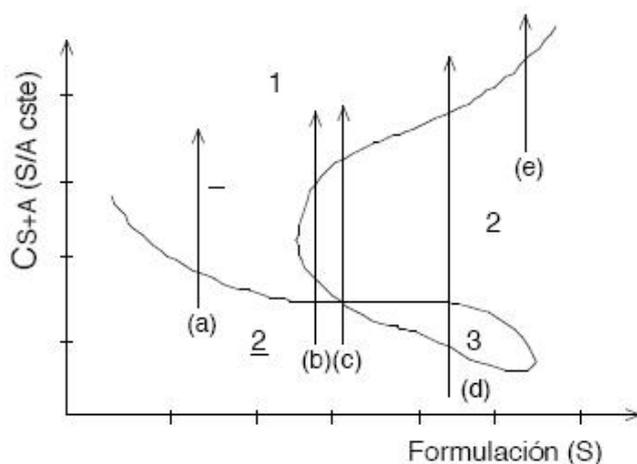


Figura 21. Diagramas de Fase de Formulación en Función del %S+A [S220]

anfífilo requerido para alcanzar una sola fase en función de la variable de formulación, se obtiene un mínimo en la formulación óptima, tal y como se observa en la figura 21. A dichos diagramas se les conoce como diagramas gamma o diagramas de pez, debido a la forma que presentan. (Salager J., 2005b)

Debajo del punto mínimo se encuentra una región trifásica, donde la fase microemulsión se encuentra en equilibrio con una fase acuosa y aceite en exceso que contienen una cantidad despreciable de surfactante. Cantidades de surfactante que caigan dentro de esta región trifásica son suficientes para determinar el parámetro de solubilización, debido al hecho de que en la fase acuosa y aceite en exceso, la cantidad de surfactante presente es despreciable. Esto es cierto para una gran cantidad de surfactantes, sin embargo para surfactantes no iónicos, algunas moléculas son desplazadas hacia la fase aceite sin formar micelas. (Salager J., 2005b)

Cuando se tienen mezclas de surfactantes, o un surfactante con un alcohol, estos se reparten de forma distinta entre las fases, generando que la composición en la interfase varíe, en función de la concentración global de moléculas anfífilas y el WOR. Al tener este tipo de mezclas, los diagramas de composición de anfífilo en función de la formulación que se obtienen presentan la forma que se observa en la figura 22, donde se indica que el punto óptimo de formulación varía entonces con la formulación y la cantidad de surfactante. En el caso de mezclas de alcohol y surfactante, si el carácter del alcohol es mas lipofílico que el surfactante, al aumentar la cantidad de dicha mezcla, se aumenta la lipoficidad de la interfase, por lo que debe ser compensado con una disminución de la salinidad o aumento de la longitud de la cadena etoxilada del surfactante. (Salager J., 2005b)



**Figura 22.** Diagramas de Fases para Sistemas SOWA (J. Salager R. A., 1991)

Otra manera de determinar la solubilización máxima de los sistemas, es modificando el parámetro de solubilización en función de la formulación. Se encuentra que en puntos lejanos a la formulación óptima, se tienen micelas de pequeño tamaño, por lo que la solubilización es pequeña. A medida que se desplaza hacia la formulación óptima, tanto del lado del aceite tanto como el del agua, las micelas aumentan de tamaño y la curvatura de la interfase desciende hasta llegar un punto donde la solubilización es igual para el agua y para el aceite, lo que coincide con el punto óptimo de formulación y se designa como  $SP^*$ , en donde la tensión superficial es mínima. La expresión que relaciona estas dos características del punto óptimo de formulación se conoce como relación de Chun Huh y está definida como:

$$SP^{*2} \cdot \gamma = Cte \text{ (Ec. 12)}$$

Estos parámetros permiten comparar la calidad de una formulación en comparación con otro sistema. Mientras mayor sea el valor del  $SP^*$  y menor la tensión el sistema se considera más eficiente. (Salager J., 2005b)

#### **El rol del Lipofilic Linker**

En el año 1992, Graciaa, Salager y colaboradores, realizaron investigaciones sobre cómo mejorar la solubilización de los sistemas SOW, encontrando una serie de fenómenos de gran importancia en la formulación. Utilizando hexadecano como fase aceite, 2% de NaCl y 5% de alquilfenoles etoxilados, en los cuales se varió el valor del EON entre 8 y 14, se encontró que al aumentar la longitud de la cadena alquílica del surfactante, se incrementan las interacciones de tipo Aco; el EON para alcanzar el punto óptimo de formulación aumenta ya que es necesario aumentar de forma proporcional las interacciones Acw, a fin de mantener el valor de R en 1. Este aumento en las interacciones del surfactante con ambas fases, produce un incremento en el parámetro de solubilización. (J. Graciaa, 1992)

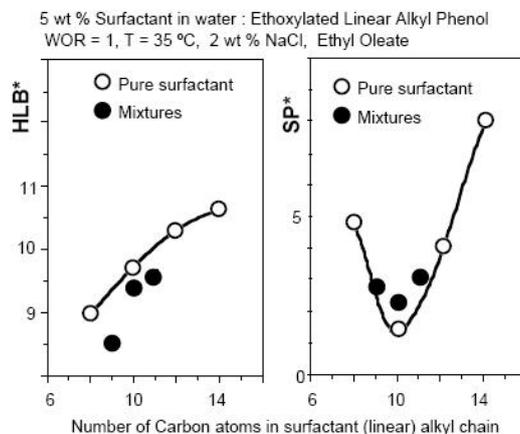
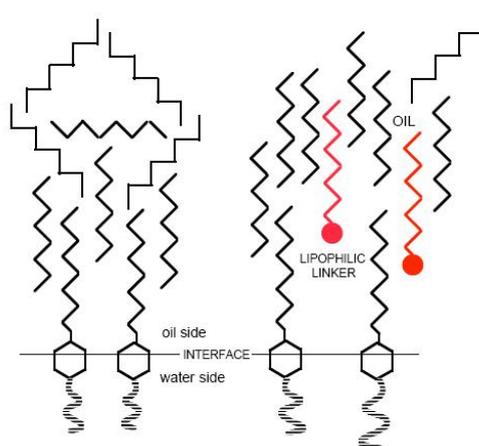


Figura 23. Parámetro de Solubilización Óptimo para el Sistema con etiloleato. (J. Graciaa, 1992)

Al realizar el mismo estudio cambiando la fase aceite por un compuesto con una ligera polaridad como el Etiloleato, se obtuvo el comportamiento observado en la figura 23. Cuando la longitud de la cadena lipofílica del surfactante aumenta, se alcanza un mínimo de solubilización a EON 10. (Salager, 2000b)

La explicación para que el sistema con C8 alcanzara una solubilización mayor que para C10, resultado totalmente inverso a lo esperado, es debido al carácter ligeramente polar de la fase aceite, en la cual, si la longitud de la cadena lipofílica del surfactante es lo suficientemente corta, por debajo de C10, las moléculas de dicha fase se sitúan cerca de la interfase, incrementando la acción del surfactante más profundamente en la fase aceite. El mismo comportamiento se obtuvo al probar distintas mezclas de surfactantes con EON distintos, consiguiendo que para aquellos donde la diferencia de EON es mayor, por ejemplo mezclas de octilfenoles con EON 1 y EON 8, las moléculas del anfífilo con mayor lipofilidad se reparten entre la interfase y el seno de la fase aceite, logrando un enlace mayor entre la interfase y dicha fase, lo que mejora la solubilización de los sistemas. Este efecto se corroboró adicionando este tipo de moléculas independiente de la concentración de surfactante. (Salager, 2000b)

A dicho efecto se le llama Lipofilic Linker, clasificación en la que entran las moléculas de carácter anfífilo con leve polaridad, que se sitúan en las cercanías de la interfase, ordenando de alguna manera las moléculas del aceite, aumentando las interacciones de la interfase con la fase orgánica, y la solubilización de los sistemas. En la figura 24 se presenta un esquema de cómo se espera sea el comportamiento de las moléculas de lipofilic linker en la interfase. (Salager, 2000b)



**Figura 24.** Modelos del Rol del Lipofilic Linker. (Salager, 2000b)

La relación entre el volumen de la microemulsión generada en un sistema SOW es directamente proporcional a la concentración de surfactante. Igualmente esta relación se cumple con la concentración del linker. Al comparar dos sistemas con el mismo volumen de microemulsión, es notable que un incremento en la concentración de lipofilic linker puede ser compensado con una disminución de surfactante. (Salager, 2000b)

En investigaciones posteriores, se encontró que para un par Surfactante-Aceite, el mejor lipofilic linker será aquel con una longitud de cadena de carbono intermedia entre la del surfactante y el aceite, ya que bajo esas condiciones las interacciones del linker con el surfactante y el aceite se hacen equivalentes. Para determinarlo se han realizado una serie de modelos matemáticos basados en las interacciones en la zona interfacial. (J. Salager J. G., 1998)

### **Alcoholes como Lipofilic Linker**

Los alcoholes son altamente utilizados en la formulación de sistemas SOW, ya que la presencia de estos modifica el comportamiento de fases. Algunos alcoholes de longitud entre 5 y 6 átomos de carbono actúan como cosurfactantes. Las moléculas del alcohol compiten con las de surfactante para situarse en el área interfacial, disminuyendo la su concentración por unidad de área. Este efecto de los alcoholes inhibe la formación de cristales líquidos, por lo que muchas veces son añadidos a los sistemas donde se quiere evitar su formación. (J. Graacia, 1993)

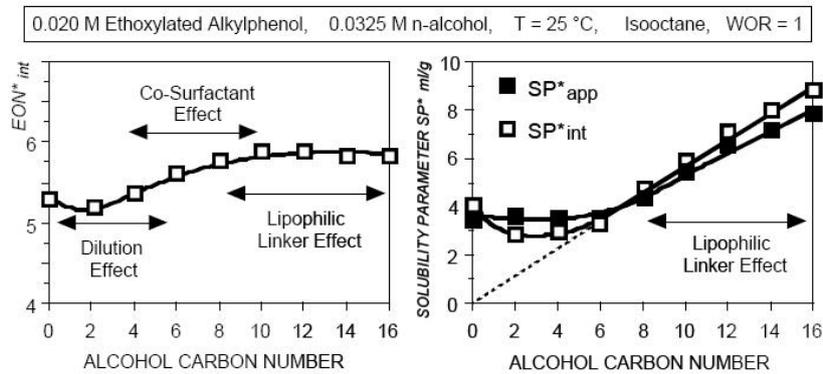
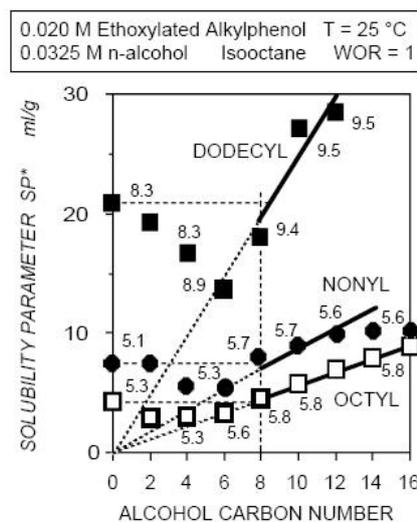


Figura 25. Variación del Parámetro de Solubilidad y el EON en función del Número de Alcano del Alcohol (J. Graacia, 1993)

Cuando la longitud de la cadena carbonada de los alcoholes comienza a incrementar, existe un punto en el cual las interacciones con el aceite son mayores que la interacción con el agua, confiriéndole un mayor carácter lipofílico, dejando de situarse exactamente en la interfase, pero actuando con lipofilic linker ya que se orienta de forma vertical cerca de la interfase, ordenando las moléculas del aceite y aumentando las interacciones de las moléculas del aceite orgánico. Para determinar el número de carbonos en el cual los alcoholes comienzan a comportarse como linkers, A. Graacia y colaboradores realizaron experiencias dejando constante el ambiente fisicoquímico del sistema y variando la longitud de la cadena desde 0 hasta 16 átomos de carbono. Los resultados se presentan en la figura 25. (J. Graacia, 1993)



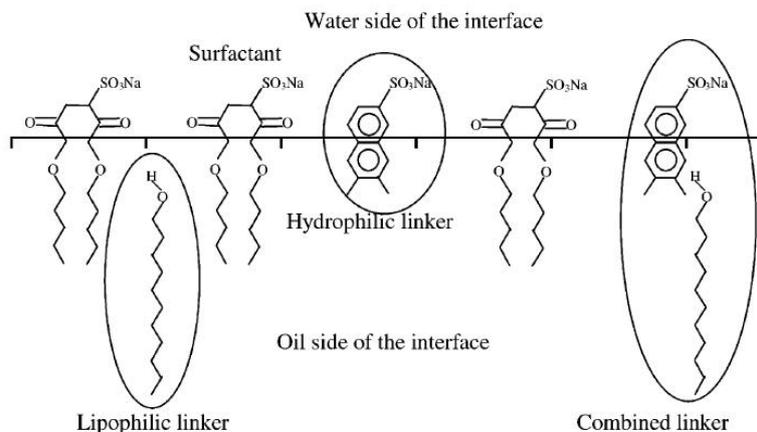
**Figura 26.** Variación del Parámetro de Solubilidad para varios surfactantes en función del número de Alcano del Alcohol (J. Graacia, 1993)

En la figura destacan varios hechos; en alcoholes con longitud entre C2 hasta C6, las moléculas se sitúan en la interfase, retirando surfactante de la interfase, siendo la longitud de estas sustancias muy corta para igualar los efectos del surfactante, por lo que la solubilización decrece. Por lo tanto estos alcoholes no se comportan como lipofílic linker. Alcoholes con longitud entre C6 y C10 presentan partición entre la interfase y la fase aceite, por lo que actúan de manera positiva en la formulación, aumentando las interacciones con dicha fase, aumentando la solubilización. Se observa que la contribución al carácter lipofílico de la interfase por la presencia de estos alcoholes debe ser compensada con un aumento en el EON para alcanzar nuevamente el punto óptimo. Para alcoholes con longitud mayor a C10, se observa que su presencia en la interfase es nula, sin embargo aumentan el parámetro de solubilización de los sistemas, verificando que estos se comportan como lipofílic linker, logrando una mayor interacción de la interfase con las moléculas de la fase orgánica.

Al comparar la variación del  $SP^*$  con respecto al número de alcanos en la cadena del alcohol para varias familias de surfactantes etoxilados, se obtuvo el mismo comportamiento explicado anteriormente (figura 26), por lo que se puede decir que el aumento del  $SP^*$  es proporcional al número de carbonos presentes en la cadena del alcohol, a partir de C8. (J. Graacia, 1993)

#### **Hidrofílic vs. Lipofílic Linker**

En investigaciones realizadas por Acosta y col. [02\_EST], se probó la existencia de moléculas anfífilas con alta polaridad, que cumplen el mismo rol de los lipofílic linker pero del lado del agua. Este tipo de moléculas, como el dimetilnaftaleno sulfonato, se sitúan en la interfase, pero debido a que su cadena lipofílica es muy pequeña, solo aumentan las interacciones con la zona polar, lo que aumenta la solubilización. A estas moléculas se les llamó hidrofílic linker, debido a que su acción es equivalente a la de los lipofílic linker pero del lado polar. (J.Acosta, 2002)



**Figura 27.** Efecto Combinado del Lipofilic e Hidrofilic Linker. (J.Acosta, 2002)

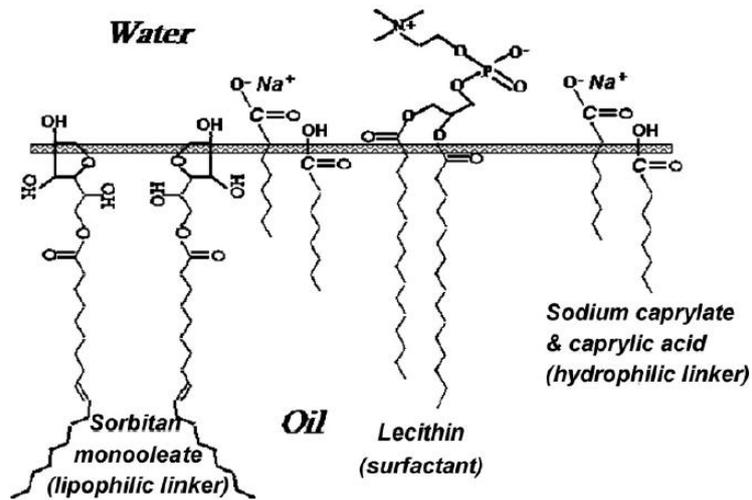
En la figura 27 se muestra un modelo de un sistema donde se utilizan ambos tipos de linker, generando una acción combinada de ambos lados de la interfase, lo que aumenta en una mayor proporción la solubilización de la microemulsión. Este efecto permite entonces sustituir una porción del surfactante por moléculas de hidrofílico y lipofílico linkers, obteniendo sistemas más económicos y más efectivos. (Salager J., 2005)

#### **Aplicaciones de los Hidrofilic y Lipofilic Linkers.**

Acosta y col. [03\_JSD], encontraron que para surfactantes con tendencia lipofílica (2-Etil Hexil Sulfosuccinato de Sodio (Aerosol OT)), se obtienen mejores resultados al mezclarlos con moléculas de tipo hidrofílico linker. De la misma forma ocurre con mezclas de surfactantes hidrofílicos y los lipofílico linker. Las mezclas Surfactante-Linker han sido utilizadas para remover hexadecano y aceite de motor de fibras de algodón, y para la remoción de aceites en columnas rellenas con empaques de vidrio, obteniendo un mejor desempeño que con mezclas de surfactantes, logrando remover hasta un 80% de los aceites. (D. Acosta, 2002)

Las mezclas de surfactantes y linkers han logrado ser aplicados en el campo de la medicina para la realización de microemulsiones utilizadas como vehículo de soluciones de lidocaína (un anestésico local). Utilizando caprilato de sodio y ácido caprílico como hidrofílico linker, se obtuvo que la transferencia de masa desde la microemulsión hasta la piel es más efectiva debido a que ellas disminuyen la rigidez de la interfase. Además se consiguió que estas mezclas de linkers presentan

una menor citotoxicidad que las microemulsiones a base de alcoholes. La figura 28 muestra un esquema de la ubicación de las moléculas involucradas en la interfase. (E. Yuan, 2008)



**Figura 28.** Modelo del efecto de los linker utilizados en la solubilización de Lecitina. (E. Yuan, 2008)

## Objetivos

El objetivo de esta investigación es determinar el efecto que tiene la adición de alcoholes de cadenas de distinta longitud, sobre la solubilización, el tamaño de gota y estabilidad de las emulsiones obtenidas para un sistema Kerosén-Surfactante no iónico-Agua.

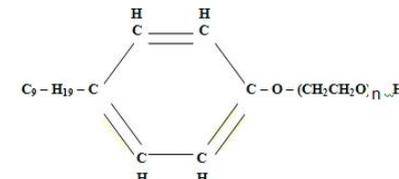
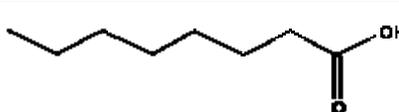
Para esto se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Reproducir el comportamiento de fase de los sistemas Nonilfenol etoxilado / Kerosén/salmuera NaCl 1%, barriendo el número de etoxilación de la familia surfactante.
- Estudiar el comportamiento de fase de los sistemas Nonilfenol etoxilado / Kerosén/salmuera NaCl 1% en presencia de los alcoholes etanol, butanol y octanol, y en presencia de ácido caprílico, barriendo el número de etoxilación de la familia surfactante para cada caso.
- Producir la emulsión de los sistemas Nonilfenol etoxilado / Kerosén/salmuera NaCl 1%, para todo el barrido de formulación. Caracterizar del diámetro y estabilidad de las emulsiones obtenidas.
- Estudiar el diámetro de gota y la estabilidad de las emulsiones de los sistemas Nonilfenol etoxilado / Kerosén/salmuera NaCl 1% en presencia de cada uno de los alcoholes etanol, butanol, octanol, y en presencia de ácido caprílico, barriendo el número de etoxilación de la familia de surfactante para cada caso.

## Materiales y Métodos

El sistema analizado consta de una mezcla de Kerosén(ACN 9,3)-Agua-Surfactante-Alcohol con una relación fase acuosa a fase aceite de 1 (WOR=1). Los surfactantes utilizados son mezclas de nonilfenoles etoxilados que siguen una distribución de poisson. Se cuenta con tensoactivos de EON 4, 6, 9, 15. Los alcoholes utilizados fueron pentanol, etanol, butanol y octanol. El pentanol se utiliza para el levantamiento de fases pero no para fines del estudio de estabilidad ni determinación del tamaño de gota. La tabla 1 muestra los reactivos utilizados en el presente estudio.

**Tabla V.1.** Sustancias utilizadas

Reactivo	Fabricante	Fórmula Estructural
Nonilfenoles Etoxilados EON 4,6,9 y 15. $PM_{EON4} = 396,57 \text{ g/mol}$ $PM_{EON6} = 484,67 \text{ g/mol}$ $PM_{EON9} = 616,83 \text{ g/mol}$ $PM_{EON15} = 881,15 \text{ g/mol}$	Etoxl	 <p>El valor de n se refiere al EON de la molécula.</p>
Etanol (46,1 g/mol)	Riedel de Haën	
Butanol (74,2 g/mol)	Riedel de Haën	
Pentanol (99% ; 0,811 g/ml ; 88,14 g/mol )	Aldrich	
Octanol (130,2 g/mol)	WFT	
Ácido Caprílico	Riedel de Haën	
Cloruro de sodio (58,44 g/mol ; 99,7%, )	J.T. Baker	NaCl

La composición de los sistemas analizados es de 2% de Tensoactivo, 2% de alcohol y 1% de NaCl respecto a la fase acuosa. Se utilizó sal (NaCl) para obtener un mejor comportamiento de fases. En el anexo A se presenta una muestra de cálculo de cómo se determinaron los volúmenes necesarios de cada componentes en las mezclas analizadas. El comportamiento de fases de los sistemas fue estudiando mediante barridos de formulación, variando el EON entre 5 y 9, de uno en uno, en tubos de 10ml. Para lograr obtener los puntos intermedios de número de óxido de etileno se realizan mezclas entre valores adyacentes de EON con los que se cuenta para evitar partición de las moléculas entre las fases. Una vez levantado el comportamiento de fases se realizaron puntos adicionales en los barridos para obtener el punto donde se observaran tres fases. Los sistemas se dejaron durante 4 meses en un baño a 25 °C para lograr el equilibrio entre las fases. Se determina el punto de formulación óptima mediante observación. La presencia de micelas se determina al hacer pasar una luz laser por los tubos, en tanto que la de cristales líquidos fue determinada utilizando polarizadores cruzados.

#### **Emulsiones Preliminares:**

Para lograr encontrar las condiciones a las cuales se realizó el estudio de tamaño de gota y estabilidad de los sistemas, se programaron varias pruebas a distintas velocidades y tiempo de agitación. En primer término se utilizó un agitador Eurostar IKA Labortechnik, que posee un



**Figura V. 1.** Agitador IKA

rango de velocidades entre 0 y 2000 rpm, seleccionando como velocidad de trabajo 600 y 2000 rpm.

Se prepararon 50ml de solución, con la misma composición de los barridos efectuados para la observación del comportamiento de fases, dejándola 24h de pre-equilibrio antes de agitar. El tiempo de agitación para cada muestra fue de 300 segundos, tomando muestras para 30 s., 150 s. y finalmente a 300 s. Las muestras tomadas se diluyeron

inmediatamente en solución de pirofosfato de sodio para evitar la coalescencia.

La agitación de las muestras fue realizada utilizando un agitador Rushton con un aspa de 2,2 cm de diámetro, que cuentan con 6 bafles de 0,5 cm de alto (ver figura 2). Nótese en la figura 1 que dentro del beaker donde se introdujo la muestra de 50mL para ser agitada, hay una estructura con 4 bafles (ver figura 3), con la finalidad de obtener un patrón de agitación uniforme y así evitar la formación de vórtices.



**Figura V. 2.** Forma de la Paleta del Agitador



**Figura V. 3.** Bafles

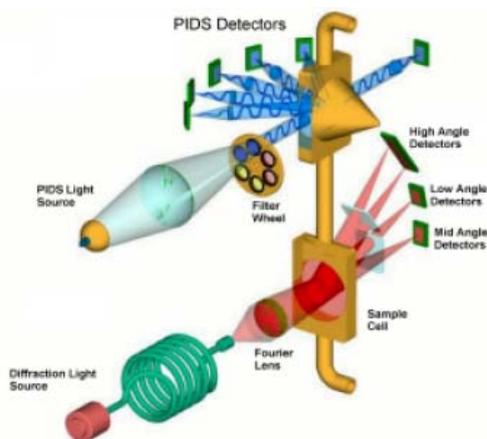
Se prepararon además emulsiones para una velocidad de 11000 rpm, mediante la utilización de un agitador Ultra-Turrax T25 IKA-Werke, el cual posee un rango de velocidades entre 11000 y 24000 rpm. En este caso se requieren 20ml de solución, dejándolas 24 h de pre-equilibrio y sometidas a agitación durante 60 seg.



**Figura V. 4.** Agitador Ultra Turrax

La distribución de tamaño de gota obtenida para cada muestra fue determinada mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz laser LS13320 (Beckman Coulter, USA), que posee un rango de medición de partículas entre  $0,04 \mu\text{m}$  y  $2000 \mu\text{m}$ . [Manual Coulter]

El LS13320 realiza las mediciones de la distribución de tamaño de partícula en base a un patrón de dispersión de luz. Cada tamaño de partícula tiene un patrón característico. Este equipo cuenta con un lente de Fourier que se encarga de enfocar la luz incidente sobre la muestra y además transforma el ángulo de dispersión en una función de la posición en el plano de detección. En la figura 5 se presenta un esquema de la función del funcionamiento de este lente. [Manual Coulter]



**Figura V. 5.** Esquema del Sistema óptico del LS13320. [Manual Coulter]

Los patrones de difusión de todas las partículas presentes en la muestras, son superpuestas formando un patrón simple de difusión que representa la contribución de todas las partículas analizadas. El Lente de Fourier cuenta con un detector que registra dicho patrón por un tiempo determinado hasta obtener un comportamiento estable que representa la medida de la distribución de tamaño de la muestra. [Manual Coulter].

A las emulsiones preparadas a 11000 rpm se les midió su estabilidad en función del tiempo, utilizando un Turbiscan Classic MA 2000. Este equipo incide una radiación cercana al infrarrojo, con una longitud de onda de 850 nm, sobre la muestra que se encuentra dentro de un tubo. Dos detectores que se desplazan a lo largo del tubo de encargan de detectar la luz dispersada por las partículas suspendidas. Estos detectores analizan la cantidad de luz dispersada cada 40  $\mu\text{m}$  a lo largo de la longitud del tubo. Uno de los detectores (A) mide cantidad de luz dispersada y el otro detector (B) determina la transmitancia de la muestra. En la figura 6 se presenta un esquema del funcionamiento de estos detectores.

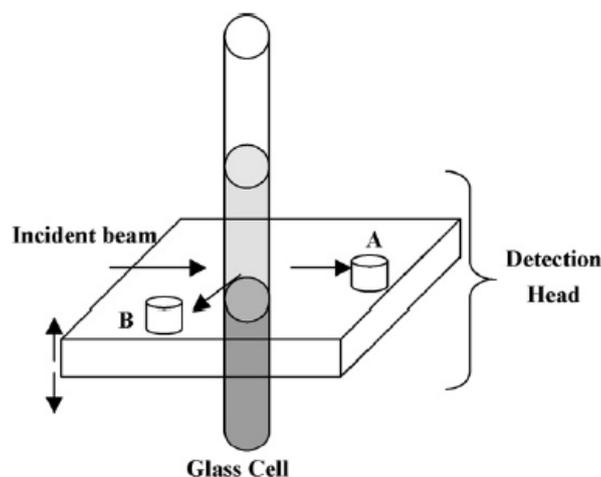


Figura V. 6. Esquema del detector del Turbiscan.

### **Emulsiones principales.**

Las emulsiones realizadas para el estudio de estabilidad y tamaño de gota, fueron agitadas con un agitador Eurostar IKA Labortechnik de características ya mencionadas en la sección anterior. Se prepararon 50ml de cada sistema, dejándolos 24h de pre-equilibrio. Fueron agitadas durante

150min a una velocidad de 600 rpm. El aspa y baffles utilizados se muestran en las figuras V.2 y V.3 respectivamente.

El tamaño de gota de las emulsiones O/W fue determinado mediante el uso un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz laser LS13320 (Beckman Coulter, USA), ya descrito anteriormente. Para el caso de las emulsiones W/O se utilizó un analizador de tamaño de gota MasterSizer E Ver. 1.2c. Malvern Instruments Ltd. Se seleccionó como parámetro de comparación el Dv0,5 reportador en los equipos utilizados.

Las medidas de estabilidad de cada uno de las emulsiones, fueron realizadas con un Turbiscan Classic MA 2000, durante aproximadamente 7 días, o hasta observar separación total de cada una de las fases. Cada uno de los tubos utilizados fue llenado hasta una altura aproximada de 6cm. Para su comparación de selecciono una tramitancia del 10% y se realizó una curva de Altura de la columna de la fase externa en función del tiempo. Luego se estimo el tiempo necesario para alcanzar una altura de 2cm.

#### **Medidas de Tensión.**

Para la realización de las medidas de tensión interfacial, se utilizó un Tensiómetro de Gota giratoria Modelo TGG110-M3, EL cual permite determinar la tensión interfacial a partir del diámetro de la gota y la diferencia de densidad entre la fase continua y la fase dispersa.

## Capítulo VI

### Discusión de Resultados

#### 1. Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante

Se realizó un barrido de formulación del sistema Kerosén-Agua-Surfactante, en ausencia de alcohol, variando el número de óxidos de etileno (EON) del surfactante. En los comportamientos cercanos a la formulación óptima, la ausencia de alcoholes favorece la formación de mesofases de tipo cristal líquido, debido a que la curvatura de la interfase tiende a cero y las moléculas en ella se organizan formando estas estructuras, comportamiento observado por Winsor hace varios años atrás. (P. A. Winsor, 1954)

En la figura 1 se observa el comportamiento de fases obtenido y en la tabla 1 se presentan los volúmenes de cada una de las fases presentes. Para EON menores a 5 se obtienen sistemas Winsor II o  $\bar{2}$ ; comportamiento que se evidencia al observar el paso de un laser a través de la fase orgánica, debido a la refracción sobre las micelas presentes en dicha fase. Para EON 5,4 aparece un comportamiento trifásico, cuya fase media se presenta como una microemulsión birrefringente al movimiento, evidenciando la dispersión de un cristal líquido en la microemulsión. Este comportamiento progresa hacia 2 fases bien definidas de la zona media para EON 5,7, donde se observan cuatro fases: la acuosa, la oleica, una microemulsión D y un cristal líquido perfectamente separados. A EON mayores a 6, el surfactante comienza a mostrar mayor afinidad por la fase acuosa, esperando la formación de sistemas  $\bar{2}$ , sin embargo persisten emulsiones muy estables, posiblemente debido a la presencia de cristales líquidos, evidenciada por la birrefringencia observada. Aproximadamente a EON 5,8 se encuentra el punto óptimo de formulación, estimado debido al paso del WOR mayor que 1 a menor que 1.

**Tabla VI.1.** Comportamiento de Fases de los Sistemas Estudiados. Se reportan los volúmenes de las fases presentes (ml)

		EON														
Fase		4	5	5,4	5,7	5,8	6	6,3	6,5	6,7	7	7,5	7,63	7,88	8	9
Sin alcohol	O	-	-	2,7	3,7	-	3,8	-	-	-	0,8	-	-	-	0,2	0,2
	O <sub>m</sub>	-	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D'	-	-	2,9	1	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-	4,5	4,9
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-
	W	-	4,9	4,2	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	3,1	-	-	-	5,2	-	-	-	5,1	4,8
WOR	-	-	1,6	1,1	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Etanol	O	-	-	-	3,5	3,9	4,1	-	-	-	2,2	-	-	-	1	4,7
	O <sub>m</sub>	-	5,2	5,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D	-	-	-	2,3	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	3,8	0,2
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W	-	5	4,9	4,2	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	6	-	-	-	5,5	-	-	-	5,2	5,1
WOR	-	-	-	1,2	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Butanol	O	-	-	-	3,9	-	4,2	4,4	-	-	4,6	-	-	-	4,7	4
	O <sub>m</sub>	-	4,9	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D	-	-	1,1	1,5	-	1,6	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	D'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W	-	5,3	5	4,6	-	4,3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	W <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,4	-	-	-	5,3	5,2
WOR	-	-	1,28	1,18	-	1,02	0,68	-	-	-	-	-	-	-	-	
Octanol	O	-	-	-	-	-	-	-	-	2,7	4,1	-	-	-	2,1	3,5
	O <sub>m</sub>	4,9	5,1	-	-	-	5,1	-	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	D'	-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	0,2	-	-	-	-	-
	D	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	2,3	-	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-
	MCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8	1,3
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W	5,1	4,9	-	-	-	4,8	-	4,5	-	-	-	-	-	-	-
	W <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	4	3,2	-	-	-	5,2	5,2
WOR	-	-	-	-	-	-	-	-	1,48	0,78	-	-	-	-	-	
Acido Caprílico	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	4,1	4	3,4	
	O <sub>m</sub>	5,2	5,1	-	-	-	5,2	-	-	-	5,6	5,3	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	4	2,8	-
	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,9	-	-	-
	D'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,2	-
	MCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W	5	5,1	-	-	-	5	-	-	-	4,6	4,9	-	-	-	-
	W <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	2,1	3,2	5,3
WOR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,06	0,51	0,8	-	

Nomenclatura: O=fase aceite; O<sub>m</sub>=microemulsión fase aceite; D=microemulsión intermedia; D'=microemulsión intermedia birrefringente al movimiento; Cl=cristal líquido; MCL= multifase con presencia de Cl; M=emulsión; W=fase acuosa; W<sub>m</sub>=microemulsión fase acuosa



**Figura VI. 1.** Barrido de EON para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante

Este barrido se realizó como referencia para observar el efecto de la adición de los alcoholes sobre el comportamiento de fases y el punto óptimo de formulación.

## **2. Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Etanol**

Según lo reportado en la literatura, la adición de alcoholes cortos desplaza el punto óptimo de formulación hacia un EON menores, con respecto al sistema sin alcohol (M. Bourrel, 1980). En la figura VI.2 se presenta el comportamiento de fase obtenido para el sistema con etanol y se observa que el punto óptimo de formulación se encuentra entre EON 5,7 y EON 5,8, mostrando un desplazamiento poco significativo con respecto al sistema de referencia sin alcohol. El punto de EON 6, en el caso del sistema sin alcohol presenta la formación de multifase con presencia de CL, y para el sistema que contiene etanol se describe claramente un sistema 2, lo que evidencia que la formulación interfacial presenta mayores interacciones con la fase acuosa y sugiere el desplazamiento del comportamiento trifásico hacia EON menores.



**Figura VI. 2.** Barrido de EON para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Etanol

### **3. Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Butanol**

El butanol contiene en su estructura una cadena carbonada mayor, que aumenta sus interacciones con la fase lipofílica y compensa de mejor manera las interacciones del grupo oxidrilo (OH) con la fase acuosa, situándolo en la interfase del lado oleoso y actuando como un cosurfactante. Como es de esperarse, al aumentar las interacciones con la fase aceite, el EON óptimo del sistema se desplaza hacia un valor mayor, como se observa en la figura VI. 3. El punto óptimo de formulación se encuentra localizado en EON 6, lo que demuestra que el surfactante necesita una mayor cadena de óxido de etileno para equiparar las interacciones que adiciona el alcohol con la fase oleica. Por otro lado, la presencia del alcohol en la formulación evita que las moléculas de surfactante se organicen y formen estructuras de tipo cristal líquido. En la tabla 1, se registran los volúmenes ocupados por cada una de las fases en el barrido de formulación.



Figura VI. 3. Barrido de EON para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Butanol

#### 4. Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Octanol.

El último alcohol estudiado fue el octanol, el cual presenta una mayor lipofilidad debido a la longitud de su cadena carbonada. El EON óptimo para el sistema se desplaza hacia un valor mayor (entre EON 6,7 y 7) ya que se necesitan un mayor número de óxidos de etileno para aumentar las interacciones del surfactante con la fase acuosa y balancear la lipofilidad de la interfase generada por la presencia del alcohol. Se observa la formación de cristales líquidos para EON 7, así como también la persistencia de emulsiones en la interfase para EON 8 y 9. Los sistemas trifásicos de éste sistema presentan mayor solubilización con respecto a los sistema anteriores; presumiendo así que las moléculas de octanol, se sitúan en fase aceite en las cercanías de la interfase, extendiéndola y actuando como lipofilic linker. Este comportamiento fue observado por Graciaa y colaboradores en el año 1993 empleando isoctano (ACN 7) como fase oleica, este estudio fue realizado para alcoholes desde C1 hasta C16, encontrando que a partir del octanol, los alcoholes comienzan a actuar como lipofilic linker, posicionando el octanol en el límite entre dicho comportamiento y de coosurfactante.



**Figura VI. 4.** Barrido de EON para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Octanol

### **5. Comportamiento de Fases del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Ácido Caprílico.**

Se realizó el estudio de la influencia de la molécula de ácido caprílico sobre la formulación del sistema en estudio, con la finalidad de compararlo con el del octanol, el cual posee el mismo número de átomos de carbono en su cadena. Como se observa en la figura VI. 5, la presencia de este aditivo en la formulación, desplaza el punto óptimo entre EON 7,63 y 7,88 correspondiendo a los valores de EON óptimo más altos. ( $EON^*_{\text{sin alcohol}} = 5,8$  y  $EON^*_{\text{octanol}} = 6,6-7,1$ ), es decir, el ácido caprílico actúa más cerca de la interfase, haciéndola más lipofílica, y necesitando un EON mayor para poder alcanzar el punto óptimo de formulación.

Al mismo tiempo, el ácido caprílico actúa como lipofílico linker, puesto que aumenta la solubilización del agua y aceite en la fase microemulsión media. Estos resultados fueron observados por Acosta en 2008. Al comparar los volúmenes obtenidos de la fase media en las cercanías del punto óptimo de formulación; 3,5 ml para el ácido caprílico y 3,3 ml para el alcohol (ver tabla 1), podemos proponer que el poder de solubilización del ácido como lipofílico linker es mayor al del alcohol.



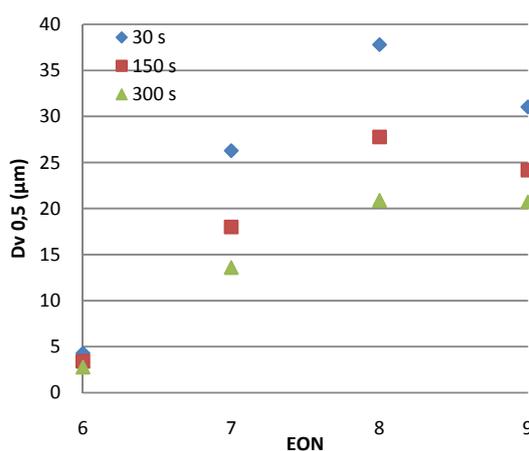
**Figura VI. 5.** Barrido de EON para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante-Acido Caprílico

## **6. Estudio Preliminar de la influencia del Tiempo y Velocidad de Agitación sobre el Tamaño de Gota Promedio del Sistema en ausencia de alcohol.**

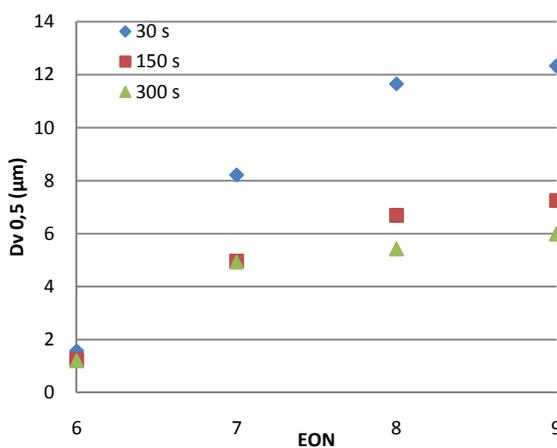
El tiempo de agitación de los sistemas influye en la cantidad de energía entregada para lograr el rompimiento de las gotas de la emulsión y obtener menores tamaños. Como se observa en la figura VI. 6, al aumentar el tiempo de agitación, el tamaño de gota disminuye para las formulaciones alejadas de la formulación óptima y se espera que este valor alcance un valor mínimo independiente del tiempo (M. Briceño, 2002). A pesar de no haber alcanzado el valor asintótico mínimo, en los resultados obtenidos se verifica la tendencia. Este comportamiento es observado también en las emulsiones realizadas a 2000 rpm de agitación, como se presenta en la figura VI. 7.

Esta independencia del tamaño de gota con el tiempo de agitación, se observa claramente en la figura VI. 7, donde para tiempos de agitación de 150 y 300 s a EON 7, la diferencia de tamaño es muy pequeña, pudiendo concluir que para 2000 rpm, a tiempos mayores a 150 s, el tamaño de las emulsiones no es significativamente afectado por el tiempo de agitación.

Para EON cercanos al punto óptimo de formulación, las emulsiones alcanzan un mismo tamaño de gota sin importar el tiempo de agitación. Esto se debe a que la tensión interfacial en las cercanías del punto óptimo alcanza un mínimo, y para pequeños tiempos de agitación ya se introduce toda la energía necesaria para lograr un tamaño de gota estable y relativamente homogéneo en toda la distribución. [Briceño]



**Figura VI. 6.** Variación del Tamaño de gota del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante para varios tiempos de agitación a 600 rpm



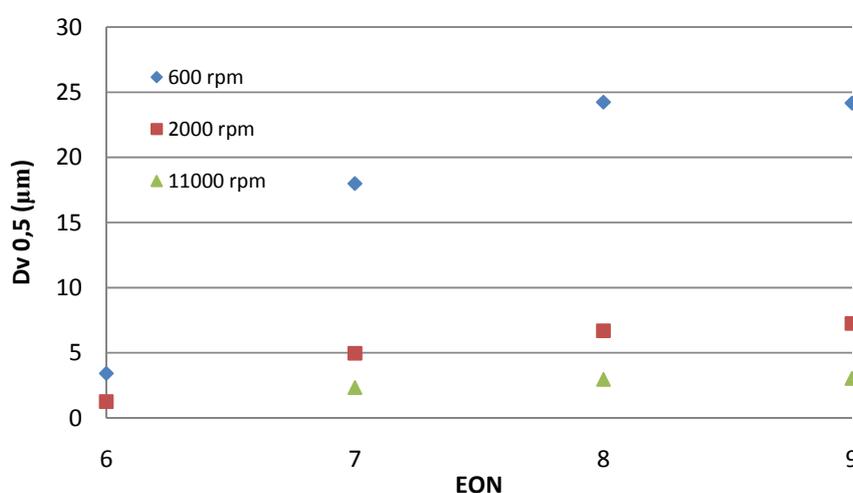
**Figura VI. 7.** Variación del Tamaño de gota del Sistema Kerosén-Agua-Surfactante para varios tiempos de agitación a 2000 rpm

Si el tiempo de agitación es muy pequeño, solo una porción de la fase interna colisiona con el agitador, quedando distribuciones bimodales. Al aumentar el tiempo de agitación, aumenta la probabilidad de que toda la fase interna sea cizallada por el aspa, obteniendo distribuciones más homogéneas. Es por esto que antes de seleccionar los tiempos de agitación para este trabajo, se decidió realizar varias pruebas a EON constante, para observar cuales tiempos y velocidades presentaban distribuciones lo más homogénea posibles. En el Anexo B se presentan las distribuciones obtenidas en todas las pruebas realizadas. Se probaron velocidades de 400 rpm, 2000 rpm, 11000 rpm, 1800 rpm, 1971 rpm y 600 rpm para tiempos de agitación de 30 s, 120 s, 300 s y 600 s, decidiendo trabajar finalmente a 600, 2000 y 11000 rpm y tiempo de agitación de 30s, 150s y 300s.

A medida que se aumenta la velocidad de agitación, se entrega una mayor energía a los sistemas, logrando obtener tamaños de gota menores. Sin embargo, también se observa que al aumentar dicha velocidad, el efecto del EON se ve opacado. En la figura VI. 8, al comparar las curvas obtenidas para varias velocidades de agitación a un mismo tiempo (150 s), la variación del

diámetro con respecto al EON para 600 rpm es mayor que para 11000 rpm. En este último caso, se aprecia que el tamaño de gota obtenido para todo el barrido, es prácticamente constante en todos los puntos de formulación.

A fin de observar el efecto que tiene la formulación sobre los sistemas, es recomendable trabajar a bajas velocidades de agitación, por lo que las experiencias futuras se realizarán a 600 rpm. Con respecto al tiempo de agitación, se decidió trabajar a 150 s, ya que en este intervalo se consiguen las condiciones apropiadas de tamaño de gota y estabilidad de las emulsiones realizadas.



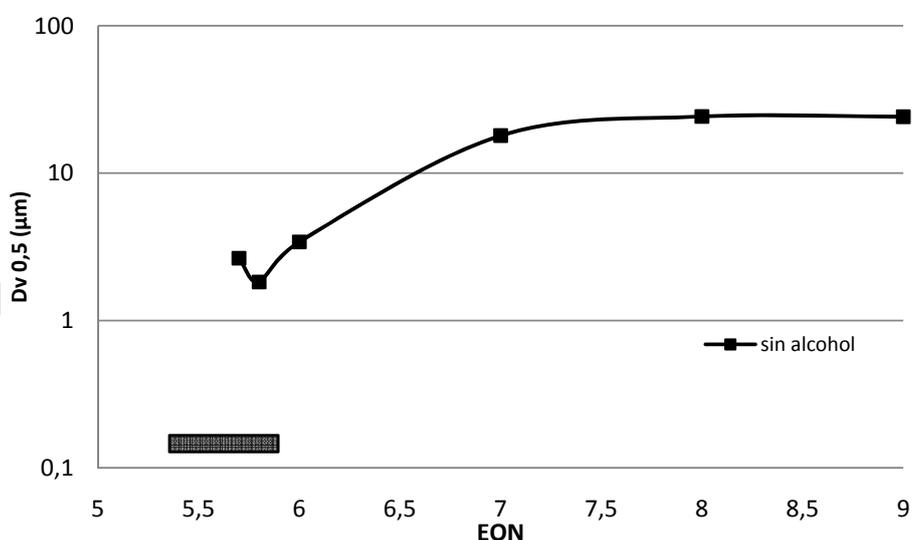
**Figura VI. 8.** Variación del Tamaño de Gota para el sistema Kerosén-Agua-Surfactante para varias velocidades de Agitación durante 150 s.

### **7. Influencia del EON sobre el tamaño de gota promedio de las emulsiones O/W del sistema sin alcohol.**

Se espera que al variar la formulación de los sistemas SOW, el tamaño de gota promedio de la distribución alcance un mínimo antes del llegar al punto óptimo de formulación, para luego alcanzar valores más grandes en las cercanías de la zona trifásica (Salager J., 2005)

Como se observa en la figura VI. 9, en los sistemas sin la presencia de alcoholes, el tamaño de gota va disminuyendo con el valor del EON para luego aumentar de tamaño al entrar en la región Winsor III, alcanzando un mínimo tamaño de gota a EON 5,8 con un valor de 1,827 µm.

Al encontrarse lejos de la formulación óptima, la tensión interfacial de los sistemas es alta, por lo que es necesaria una mayor energía para romperlas, obteniendo tamaños grandes de gota. A medida que se aproxima el punto óptimo de formulación, la tensión disminuye y el rompimiento es mucho más fácil; de igual manera, la disminución de la tensión favorece la coalescencia de las gotas. El mínimo es ocasionado por la competencia existente entre los fenómenos de rompimiento de las gotas y coalescencia de las mismas y se localiza en una zona donde la tensión interfacial es lo suficientemente baja para favorecer el rompimiento, pero con valor significativo para mantener la estabilidad. A EON menores al mínimo tamaño, la coalescencia de las gotas ocurre más rápido que el rompimiento por lo que el tamaño de la distribución aumenta. (Salager J, 1996)



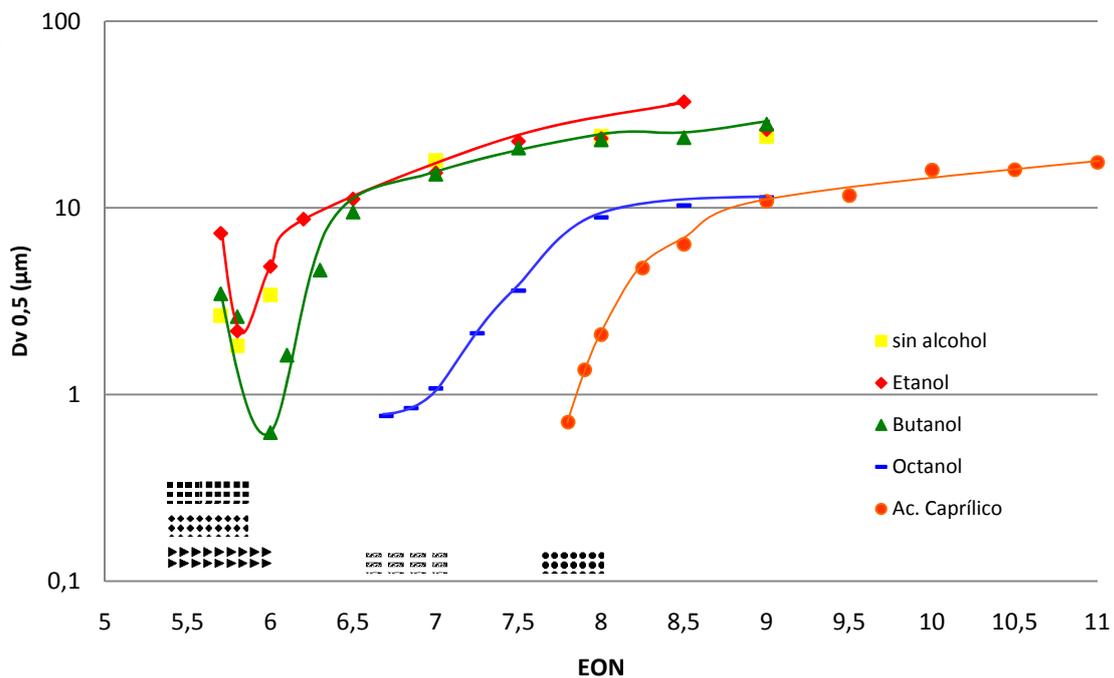
**Figura VI. 9.** Variación del Tamaño de Gota para las emulsiones de tipo O/W del sistema sin alcohol.

### **8. Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico, sobre el tamaño de gota promedio para emulsiones O/W**

En la figura V.I 10 se presentan las curvas de tamaño de gota en función del EON para los distintos sistemas estudiados. Todas las emulsiones fueron agitadas durante 150 s a 600 rpm. Al comparar

los sistemas que contienen etanol, se observa que para EON entre 9 y 6,5, el tamaño de gota de las emulsiones es similar al sistema de referencia, de la misma forma, al aproximarse a la región de Winsor III, se observa que se alcanza un mínimo de tamaño de gota para EON 5,8 en ambos casos. Por lo que puede decirse que las moléculas del alcohol no afectan los tamaños promedios en el sistema.

Se midió la tensión interfacial en el EON al cual se obtuvo el valor mínimo, los valores se presentan en la tabla 2. Se observa que la tensión alcanzada para el sistema con etanol, es de un orden de magnitud menor a la del sistema de referencia. A pesar de este hecho, el tamaño de gota obtenido para las emulsiones en ambos sistemas son de magnitud similar. En este caso la disminución de la tensión favorece de igual modo el rompimiento y la coalescencia sin ganar una disminución adicional del diámetro. Otro factor que influye sobre este hecho, es que el etanol desplaza a las moléculas de nonilfenoles de la interfase, desestabilizando las gotas ya que su cadena carbonada es muy corta y no actúa como un buen surfactante.



**Figura VI. 10.** Variación del Tamaño de Gota para los sistemas estudiados en emulsiones de tipo O/W. Las barras de colores representan el comportamiento WIII de cada sistema.

En presencia de Butanol, la curva de tamaño de gota presenta un comportamiento similar al del sistema de referencia, con la diferencia de que el mínimo tamaño alcanzado es de un orden de magnitud menor ( $0,625 \mu\text{m}$ ) y se desplaza ligeramente a EON mayores (6). En la tabla 2, se observa que la tensión interfacial en este punto es menor al del sistema de referencia, más no al del sistema con etanol. En este caso, el butanol actúa como un mejor cosurfactante que el etanol, haciendo que el rompimiento de las gotas sea mucho más eficiente que la ruptura y permitiendo la disminución del diámetro mínimo.

**Tabla 2.** Tensión Interfacial de los distintos sistemas en el EON donde se obtuvo el mínimo Tamaño de Gota.

Molécula	Tension (dinas/cm)
Sin alcohol	6,28E-03
Etanol	5,85E-04
Butanol	3,35E-03
Octanol	4,68E-03
Ac. Caprílico	1,66E-04

En los tres primeros casos estudiados (sin alcohol, con etanol y butanol) se observa que el mínimo tamaño de gota alcanzado se posiciona justo en la frontera entre los sistemas Winsor II y Winsor III, debido a que dentro de esta región las tensiones alcanzadas son tan bajas que se favorece la coalescencia de las gotas, aumentando el tamaño promedio de la distribución.

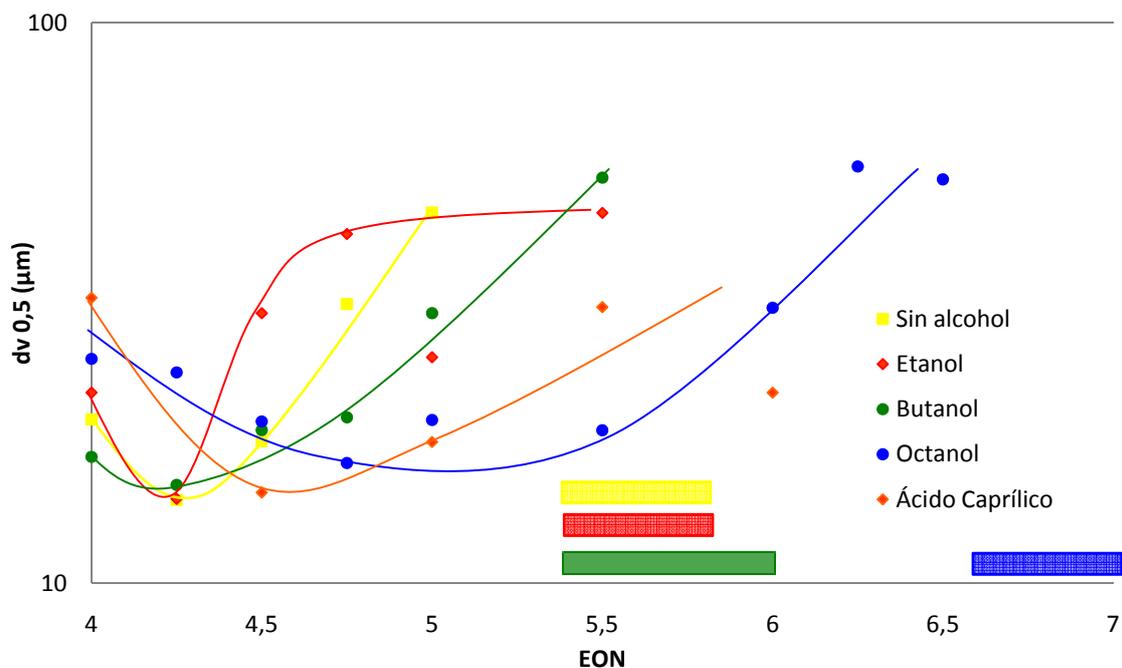
En el caso de los sistemas con octanol y ácido caprílico se observa una disminución similar de tamaño de gota, en comparación con el sistema de referencia. Adicionalmente, en los puntos cercanos al óptimo existe la presencia de estructuras tipo cristal líquido, los cuales estabilizan la emulsión evitando la coalescencia de las gotas, es por ello, que en estos sistemas no se observa un aumento de tamaño al entrar en la región Winsor III, y en consecuencia las emulsiones alcanzan su mínimo valor justo en la frontera de inversión de las emulsiones de O/W a W/O. La curva de diámetro del ácido se encuentra sin embargo desplazado hacia valores de EON mayores (entre 7,5 y 8), debido al desplazamiento del trifásico. El menor tamaño medido para emulsiones con octanol es de  $0,769 \mu\text{m}$  y el de ácido caprílico es de  $0,712 \mu\text{m}$ .

#### **9. Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico, sobre la distribución de tamaño de gota para emulsiones W/O**

Del mismo modo que para las emulsiones fase externa agua, se realizó el estudio de tamaño de gota para emulsiones fase externa aceite, obteniendo la figura VI. 11. Debido a la dispersión de los

puntos obtenidos, se trazaron líneas de tendencia para cada uno de los sistemas, permitiendo identificar de mejor manera el comportamiento en cada caso.

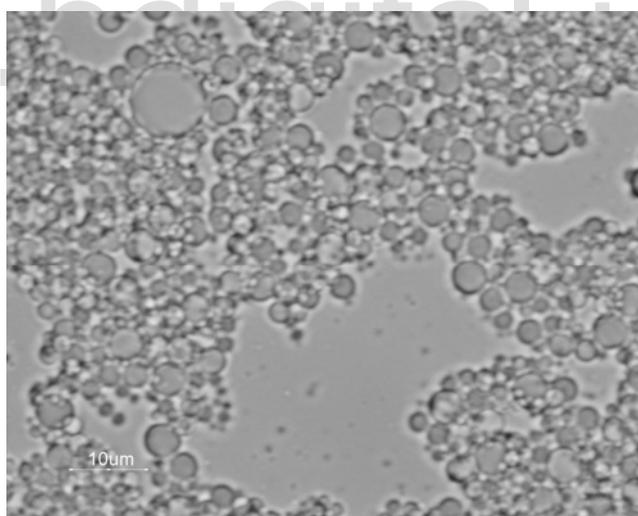
La variación del diámetro de gota versus la formulación, exhibe un tendencia semejante a la encontrada para las emulsiones de tipo O/W; disminuyendo al aumentar el EON, hasta alcanzar un valor mínimo y luego aumentando nuevamente al acercarse a la formulación optima. La misma tendencia es reportada por Tolosa y colaboradores (Tolosa, 2006), sin embargo, la distancia en EON a la cual el mínimo se ubica con relación al comportamiento de fase W/O, es netamente diferente. Estos autores miden el diámetro por microscopía y reportan los mínimo muy cerca del zona trifásica, mientras que, en los resultados mostrados en la figura 11, el diámetro mínimo se ubica aproximadamente a 1,5 unidades de EON del trifásico, para los sistemas con y sin alcohol; y a 3 unidades de EON para el sistema con ácido caprílico. Esta diferencia puede explicarse por el método de medición seleccionado. Una imagen al microscopio de las emulsiones fase externa aceite ~~W/O~~ obtenidas a EON 7, muestra diámetros muy pequeños semejantes a los reportador por Tolosa, aún cuando estas emulsiones no pudieron ser medidas en el Malver por presentar baja solubilidad tanto en fase acuosa como orgánica, sugiriendo la presencia emulsiones múltiples del tipo o/W/O, donde los pequeños diámetros observados corresponden a las gotas de aceite de la emulsión interna.



**Figura VI. 11.** Variación del Tamaño de Gota para los sistemas estudiados en emulsiones de tipo W/O

La posible razón a la formación de estas emulsiones múltiples, es el reparto de las moléculas de surfactante, producido por la mezcla realizada para la obtención de EON intermedios. De esta forma, el grupo de moléculas más polares, estabiliza la emulsión interna O/W, y las moléculas con mayor tendencia lipofílica favorecen la formación de la emulsión externa de tipo W/O.

En la figura VI.10 se presentan una foto de una emulsión múltiple obtenida en presencia de ácido caprílico, con EON 7. Este tipo de emulsiones fueron identificadas dispersando un pequeño hilo de la emulsión en un beaker con agua y otro con la fase oleica (kerosén). Se observó que al colocarla en el kerosén, el hilo de emulsión se trasladaba hacia el fondo del recipiente, debido a que la membrana oleica presente en la emulsión múltiple se rompe dejando libre la emulsión O/W la cual se precipitaba al fondo. Al realizar la prueba en el agua, el hilo de emulsión se trasladaba hacia la superficie del recipiente, lo que indica la presencia de una membrana de aceite en la parte externa, la cual al agitar el recipiente, se rompe dejando libre la emulsión O/W interna que se dispersa perfectamente en el agua.



**Figura VI. 12.** Emulsion múltiple de ácido caprílico EON 7, vista al microscopio a 100X

Como se observa en la figura VI. 12. El tamaño de las gotas de la dispersión es bastante pequeño. Se presume que estas gotas son las de la emulsión interna O/W, y que la membrana que las recubre es de tamaño mayor.

Al comparar estos resultados con los obtenidos por Tolosa en el año 2006, donde se determinó el tamaño de gota del mismo sistema de referencia utilizado en este trabajo, se observa que los tamaños de gota para las emulsiones realizadas en ese momento, fueron determinadas mediante microscopía, lo que explica la obtención de mínimos tamaño de gota para emulsiones W/O en las cercanías de la zona trifásica.

**Tabla 3.** Tamaño de Gota promedio obtenido para las emulsiones Realizadas

EON	Sin alcohol	Etanol	Butanol	Octanol	Ac. Caprílico
4	19,6 µm	21,88 µm	16,8 µm	25,13 µm	32,29 µm
4,25	14,07 µm	14,14 µm	14,97 µm	23,77 µm	-
4,5	17,92 µm	30,32 µm	18,75 µm	19,43 µm	14,51 µm
4,75	-	41,98 µm	19,76 µm	16,38 µm	-
5	-	25,3 µm	30,32 µm	19,55 µm	17,86 µm
5,5	-	45,79 µm	52,92 µm	18,74 µm	31,08 µm
5,7	2,647 µm	7,316 µm	3,469 µm	-	-
5,8	1,827 µm	2,189 µm	2,614 µm	-	-
6	3,416 µm	4,858 µm	0,625 µm	31,01 µm	21,87 µm
6,1	-	-	1,625 µm	-	-
6,2	-	8,705 µm	-	-	-
6,25	-	-	-	55,42 µm	-
6,3	-	-	4,641 µm	-	-
6,5	-	11,16 µm	9,497 µm	52,56 µm	-
6,7	-	-	-	0,769 µm	-
6,85	-	-	-	0,847 µm	-
7	17,99 µm	15,41 µm	15,16 µm	1,08 µm	-
7,25	-	-	-	2,13 µm	-
7,5	-	22,73 µm	20,95 µm	3,607 µm	-
7,8	-	-	-	-	0,712 µm
7,9	-	-	-	-	1,357 µm
8	24,24 µm	23,53 µm	23,15 µm	8,902 µm	2,093 µm
8,25	-	-	-	-	4,76 µm
8,5	-	37,04 µm	23,81 µm	10,32 µm	6,373 µm
9	24,17 µm	26,29 µm	28,14 µm	11,38 µm	10,83 µm
9,5	-	-	-	-	11,64 µm
10	-	-	-	-	15,94 µm
10,5	-	-	-	-	15,99 µm
11	-	-	-	-	17,51 µm

## 10. Influencia del etanol, butanol, octanol y ácido caprílico, sobre la estabilidad de las emulsiones O/W y W/O.

La separación de las emulsiones preparadas fueron monitoreadas mediante la utilización de un Turbiscan Classic MA 2000. Se tomó como parámetro de comparación el tiempo necesario para alcanzar una transmitancia de 5% a una altura de 2 cm de la fase externa, siendo la altura máxima de la fase 3 cm, representando esta altura un 60% de la separación total.

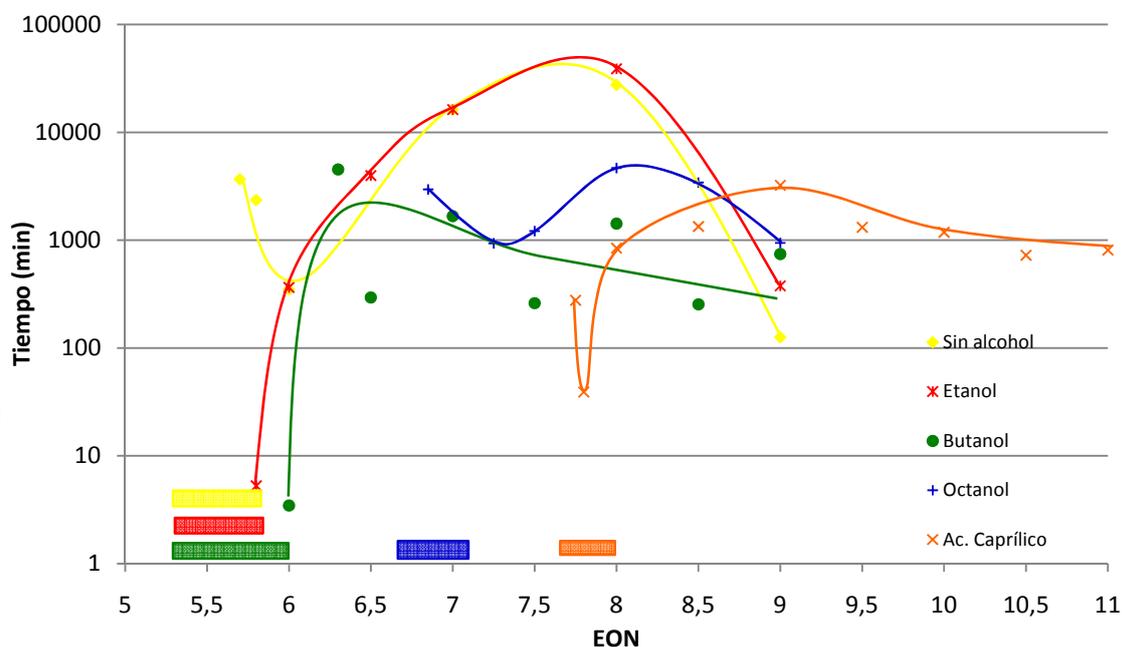


Figura VI. 11. Estabilidad de las Emulsiones O/W, medida como el tiempo necesario para alcanzar 5% de transmitancia a la altura de 2 cm de la fase externa (60% de la altura máxima)

Para las emulsiones de tipo O/W, los resultados obtenidos se presentan en la figura VI. 11. Analizando en primera instancia el sistema de referencia *sin alcohol*, se observa que existe un máximo de estabilidad a EON 8 (aproximadamente a 2 unidades de ENO del valor óptimo). Para valores mayores de EON la estabilidad disminuye drásticamente. Este fenómeno ocurre debido a que el surfactante comienza a ser muy hidrofílico, emigrando al seno de la fase acuosa (Salager). Al acercarse a la región Winsor III, se observa que la estabilidad de las emulsiones disminuye hasta alcanzar un mínimo a EON 6. Luego la estabilidad de las emulsiones aumenta nuevamente,

probablemente debido a la presencia de cristales líquidos en la superficie de las gotas, que evitan la coalescencia de las mismas.

Para el caso del sistema **en presencia de Etanol**, se observa que la curva de estabilidad presenta el mismo comportamiento de la curva sin alcohol entre EON 6 y EON 9, alcanzando un máximo de estabilidad a EON 8 aproximadamente. A diferencia del sistema referencial, en presencia de este alcohol se inhibe la formación de cristales líquidos, por lo cual, la estabilidad de los sistemas continúa descendiendo al adentrarse en la zona Winsor III.

**Con el butanol**, se observa una disminución en el tiempo de separación para las emulsiones entre EON 9 y EON 6, en comparación con el sistema de referencia. Esto, probablemente debido a que el butanol es una molécula que presenta alta actividad interfacial, desplazando al surfactante de la superficie de las gotas, provocando que éstas coalescan más rápido. Se observa también que el máximo de estabilidad se desplaza hacia valores cercanos a la región trifásica.

El mismo efecto de disminución del tiempo de separación, para la zona de máxima estabilidad, se presenta para el sistema **con octanol**. En este caso, se alcanza un máximo de estabilidad a EON 8, se observa una ligera disminución al acercarse a la formulación óptima y un nuevo aumento la estabilidad de las emulsiones al adentrarse en la región trifásica. Este comportamiento se esperaba, ya que se encontró que en presencia de esta molécula, se favorece la formación de cristales líquidos que estabilizan las emulsiones.

Finalmente, **en presencia de ácido caprílico**, el máximo de estabilidad se encuentra a EON 9, sin embargo la estabilidad para EON mayores a dicho valor, no decrece de manera tan drástica como en el sistema sin alcohol o en presencia de etanol. La adición de este ácido promueve la formación de cristales líquidos en la fase media, por lo que se observa un aumento de estabilidad en las emulsiones realizadas dentro de la región trifásica. Es de notar también que la estabilidad de estas emulsiones, presentan valores muy parecidos a los obtenidos en presencia de octanol.

La estabilidad de las emulsiones fase externa aceite (W/O), se observan en la figura VI. 12. En estas curvas podemos apreciar que para el caso del **etanol**, se alcanza un máximo de estabilidad a EON 4,75. A EON menores, el surfactante comienza a ser muy lipofílico, emigrando de la interfase a la fase oleica, por lo que la estabilidad baja. Al acercarse a la formulación óptima, la tensión de los sistemas disminuye, ocasionando que la separación y coalescencia de las gotas sea más fácil,

obteniendo sistemas inestables. Al igual que en el caso de las emulsiones O/W, el comportamiento de la curva de estabilidad en presencia de etanol, presenta un comportamiento aproximadamente igual al del sistema de referencia *sin alcohol*, el cual alcanza su máximo de estabilidad a EON 4,75. El caso del *Butanol*, el máximo de estabilidad se encuentra desplazado a puntos más cercanos a la formulación óptima, específicamente a EON 5,5.

En el *octanol y ácido caprílico*, el máximo de estabilidad se desplaza a valores cercanos de la formulación óptima, de la misma forma que en presencia de butanol. Si se comparan todos los sistemas en conjunto, se observa que el valor máximo de estabilidad, es en presencia de etanol. Sin embargo, el orden de magnitud del tiempo, para los puntos de máxima estabilidad, se encuentra dentro del mismo rango para todas las emulsiones w/O estudiadas.

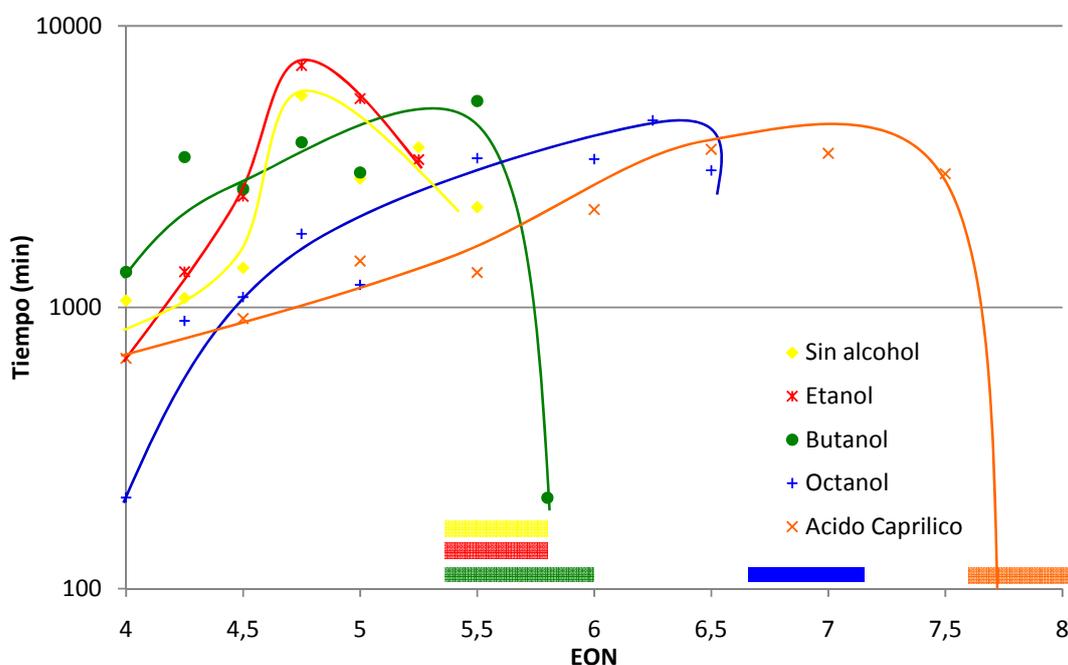
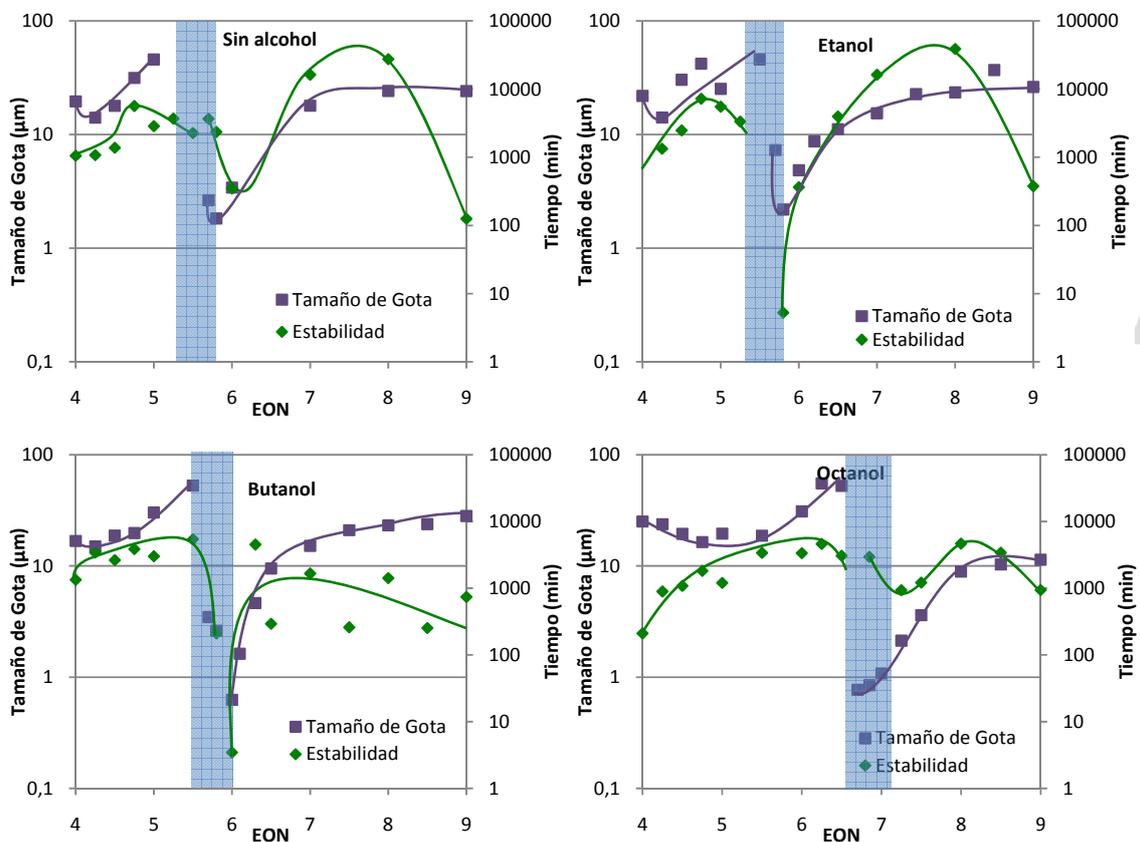


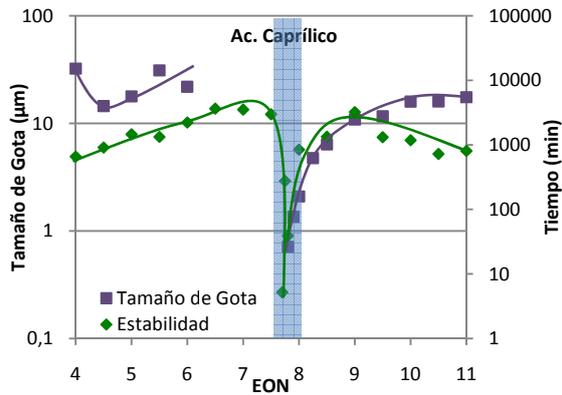
Figura VI. 12. Estabilidad de las Emulsiones W/O, medida como el tiempo necesario para alcanzar una separación del 60% de la fase oleica.

Las últimas curvas presentadas, son una comparación entre las emulsiones fase externa agua y fase externa aceite, obtenidas para todos los sistemas analizados en este trabajo. Se presentan en la figura VI. 13. La primera característica que resalta, es que para las emulsiones fase externa agua,

el tamaño de gota de la distribución es más pequeño que el alcanzado para las emulsiones fase externa aceite.

El mínimo tamaño de gota alcanzado para las emulsiones W/O, se encuentra a una mayor distancia de la formulación, en contraste con las emulsiones O/W. Para para éstas últimas, el diámetro mínimo se localiza en la frontera o dentro de la zona trifásica y en los sistemas donde se añadió el octanol y el ácido caprílico, nunca logra alcanzarse un mínimo, debido a los cristales líquidos que evitan la coalescencia de las gotas de agua, y bajas tensiones que favorecen el rompimiento de las mismas.





**Figura VI. 13.** Estabilidad y Tamaño de gota para cada uno de los Sistemas Estudiados.

Para los casos sin alcohol y en presencia del etanol, las emulsiones O/W alcanzan estabilidades mayores que las W/O, en contraposición al caso del butanol, donde las emulsiones fase externa oléica, alcanzan tiempos de separación mayores. La estabilidad de las emulsiones con octanol o con ácido caprílico, presentan más o menos el mismo comportamiento para ambos tipos de emulsiones, siendo el máximo de estabilidad de las O/W aproximadamente igual al de las W/O.

## Conclusiones

- La adición de moléculas de cadena carbonada corta como el etanol al sistema Kerosén-Surfactante-Agua, modifica poco el comportamiento de fase y el diámetro medio (y distribución, de ser el caso); el mínimo tamaño de gota obtenido en presencia de etanol fue 2,189  $\mu\text{m}$  a EON 5,8. Sin embargo, disminuye la estabilidad de las emulsiones O/W dentro de la zona trifásica debido a la disolución de las estructuras de cristal líquido y aumenta ligeramente la estabilidad de las emulsiones W/O.
- Se verifica que el butanol no se comporta como hidrofílico linker sobre el sistema Kerosén-Surfactante-Agua, sino más bien como cosurfactante, puesto que no aumenta la solubilización y disminuyendo la estabilidad del sistema al posicionarse en la interfase. En presencia de butanol, se obtienen menores tamaños de gota que en el sistema sin alcohol, siendo el mínimo valor 0,625  $\mu\text{m}$  a EON 6.
- Las moléculas de octanol y de ácido caprílico presentes en el sistema Kerosén-Surfactante-Agua, desplazan el EON óptimo desde EON 5,7 para el sistema sin alcohol hasta EON 6,8 en presencia del alcohol y EON 7,7 para el ácido, y disminuyen el tamaño de gota de las emulsiones, en comparación con el sistema de referencia, siendo los mínimos tamaños obtenidos 0,769  $\mu\text{m}$  y 0,712  $\mu\text{m}$  respectivamente. Se verifica la actuación de ambos aditivos como lipofílico linker, siendo el ácido caprílico quien presenta una mayor solubilización en la fase microemulsión.

## Recomendaciones

- Realizar la curva de tensión interfacial en función del EON para cada uno de los sistemas estudiados, para así observar el efecto que tienen estas sobre esta propiedad.
- Realizar experimentos con la serie análoga de ácidos carboxílicos para completar el estudio y ver la influencia de la adición de los ácidos en el diámetro y estabilidad.
- Realizar mediciones de estabilidad de las emulsiones durante un período de tiempo mayor, de tal manera de observar la separación de la fase dispersa.

www.bdigital.ula.ve

## Bibliografía

- Anton, R. (2005). *Tensión Interfacial*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP S203.
- D. Acosta, E. M. (2002). Linker-Modified Microemulsions for a Variety of Oils and Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 6 (4).
- Dokeos, F.-C. (s.f.). *Física Farmaceutica*. (The Dokeos Team) Recuperado el 21 de Febrero de 2009, de [campus.dokeos.com/courses/FAR180/document/Unidad\\_VI/Agente\\_huementates,solubilizantes.doc?cidReq=FAR180](http://campus.dokeos.com/courses/FAR180/document/Unidad_VI/Agente_huementates,solubilizantes.doc?cidReq=FAR180)
- E. Yuan, J. A. (2008). Linker-based lecithin microemulsions for transdermal delivery of lidocaine. *International Journal of Pharmaceutics* (349).
- Fernández, A. S. (2004). *Surfactantes Noiónicos*. Venezuela: Cuaderno FIRP S303.
- J. Graacia, A. L. (1993). Improving Solubilization in Microemulsions with Additives. 2. Long Chain Alcohols as Lipophilic Linkers. *American Chemical Society* .
- J. Graciaa, A. L. (1992). Improving Solubilization in Microemulsions with Additives. 1. The Lipophilic Linker Role. *Langmuir* (9).
- J. Salager, J. G. (1998). Improving Solubilization in Microemulsions with Additives. Part III. Lipophilic Linker Optimization. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1 (3).
- J. Salager, R. A. (1991). *Comportamiento de Fase de los sistemas Surfactante-Agua-Aceite*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP S220.
- J. Tolosa, L. F. (2006). Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsions Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant-Oil-Water Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* (45).
- J. Acosta, E. T. (2002). Formulating Chlorinated Hydrocarbon Microemulsions Using Linker Molecules. *American Chemical Society*, 36 (21).
- M. Bourrel, J. S. (1980). A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75 (2).
- M. Briceño, Y. S. (2002). emulsification of Concentrated O/W Emulsions in Controlled hydrodynamic Conditions: How Formulation and Mixing Efficiency are Linked. *3rd World Congress on Emulsion* .

P. Lohateerrarp, J. H. (January 2003). Study of Alcohol-free Microemulsions Systems Containing Fatty Acids as Cosurfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* , 6 (1), 15-24.

Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Nueva York: Wiley Interscience.

Salager J., A. R. (2005). Enhancing Solubilization in Microemulsions- State of the Art and Current Trends. *JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS* , 8 (10).

Salager, J. (2000). 2. Formulation Concepts for the Emulsion Maker. En F. N. M., *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*. Montpellier, France: Marcel Dekker, Inc.

Salager, J. (2000). 3. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them. En N. F. G., *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*. Montpellier, France.

Salager, J. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte A*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP 747A.

Salager, J. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte C*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP 747C.

www.bdigital.ula.ve

## Anexo A

### Muestra de Cálculo

Para determinar los volúmenes de cada componente que se debe agregar para preparar las soluciones se procede de la siguiente manera. Para preparar 50ml del sistema, se cuenta con soluciones de NaCl al 5%, y con soluciones de cada uno de los surfactantes de concentración 10%.

La cantidad de solución salina a agregar se determina por:

$$V_{Sol\ Salina} = \frac{V_{fase\ Acuosa} \cdot C_{NaCl}}{C_{Sol\ Salina}}$$

$$V_{Sol\ Salina} = \frac{25ml \cdot 1\ g/l}{5\ g/l} = 5ml$$

Para determinar el volumen de cada uno de los surfactantes se aplica la siguiente regla de mezclas:

$$EON_m = EON_1 \cdot X_1 + EON_2 \cdot X_2$$

Donde  $X_1$  y  $X_2$  son las fracciones molares de cada uno de los surfactantes. Se sabe que:

$$X_1 + X_2 = 1$$

Sustituyendo en la ecuación anterior y despejando  $X_1$  se obtiene:

$$X_1 = \frac{EON_m - EON_2}{EON_1 - EON_2}$$

Ahora:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1 \cdot C_1 / PM_1}{V_1 \cdot C_1 / PM_1 + V_2 \cdot C_2 / PM_2}$$

Mediante un sistema de ecuaciones para cada una de las composiciones se puede determinar el volumen de cada surfactante. Por ejemplo si se desean obtener 50ml a EON 5 con 2% se deben mezclar solución de surfactante EON 4 y EON 6, que se encuentran a 10% base Kerosen. Los volúmenes que se obtienen son:

$$V_{EON\ 4} = 4,5\ ml \quad V_{EON\ 6} = 5,5\ ml$$

El volumen de Kerosén se determina entonces de la forma:

$$V_{Kerosen} = V_{total} / 2 - V_{sol\ surf\ kerosen} = \frac{50}{2} - 5,5 - 4,5 = 15ml$$

El volumen de agua:

$$V_{\text{Agua}} = V_{\text{total}}/2 - V_{\text{sol surf acuosa}} - V_{\text{sol satina}} = \frac{50}{2} - 5\text{ml} = 20\text{ ml}$$

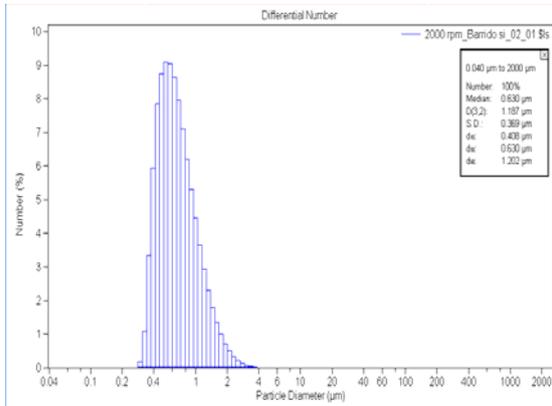
Para determinar el volumen de alcohol:

$$V_{\text{alcohol}} = 0,02 * 50\text{ml} = 1\text{ml}$$

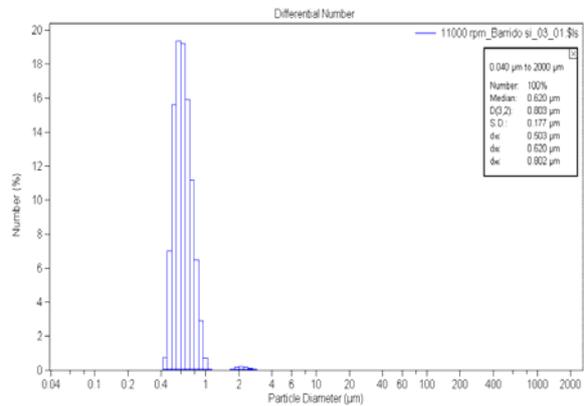
[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Anexo B

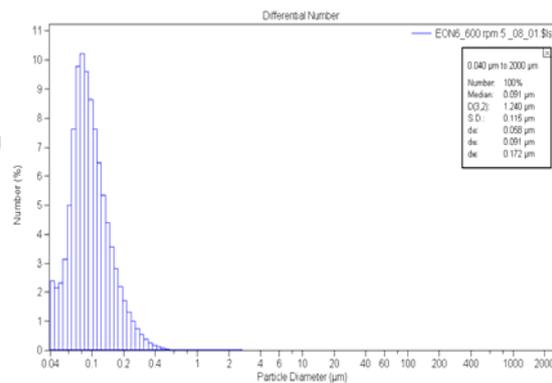
### Distribución de Tamaño de Gota



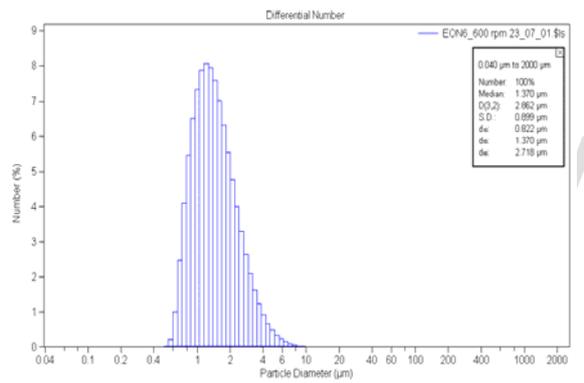
**Figura B.1.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 60s de agitación.



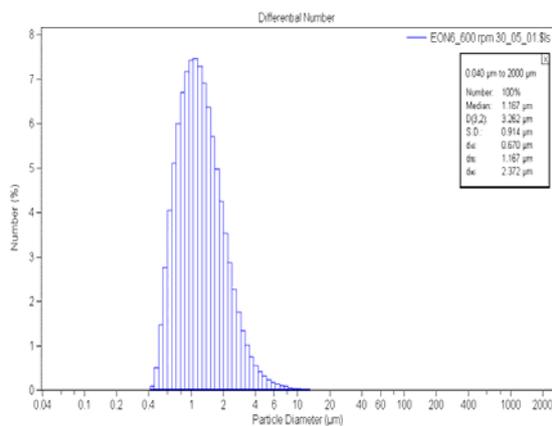
**Figura B.2.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 11000 rpm 60s de agitación.



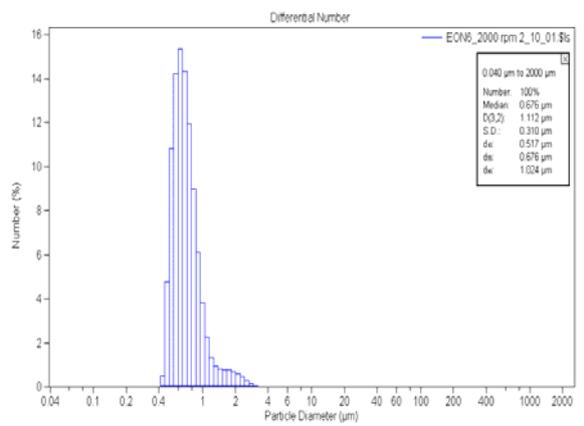
**Figura B.3.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 300s de agitación.



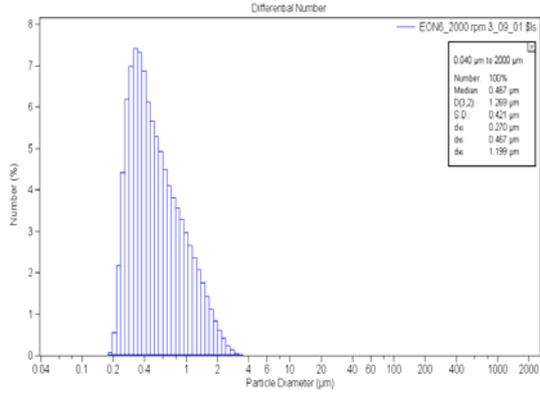
**Figura B.4.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 150s de agitación.



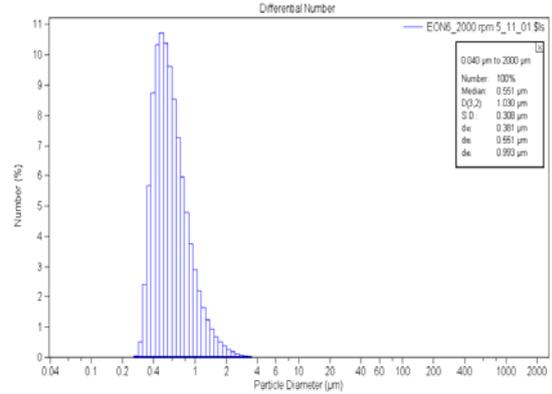
**Figura B.5.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 30s de agitación.



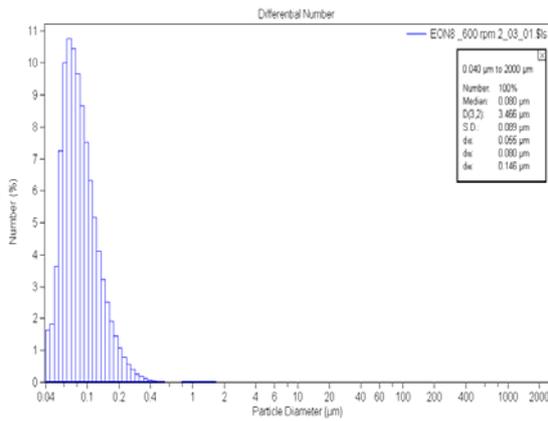
**Figura B.6.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 2000 rpm 150s de agitación.



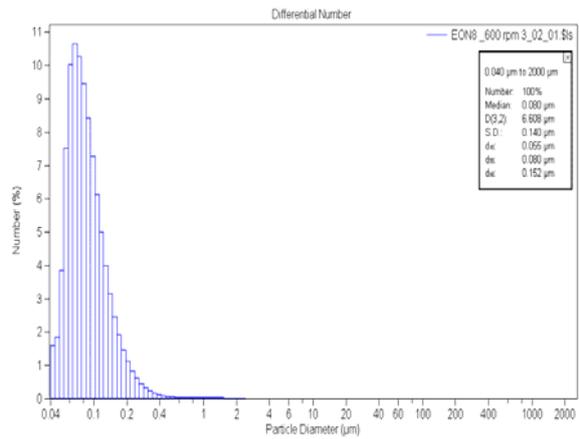
**Figura B.7.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 2000 rpm 30s de agitación.



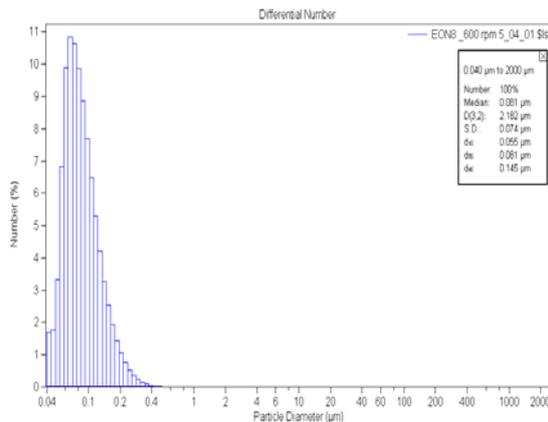
**Figura B.8.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 2000 rpm 300s de agitación.



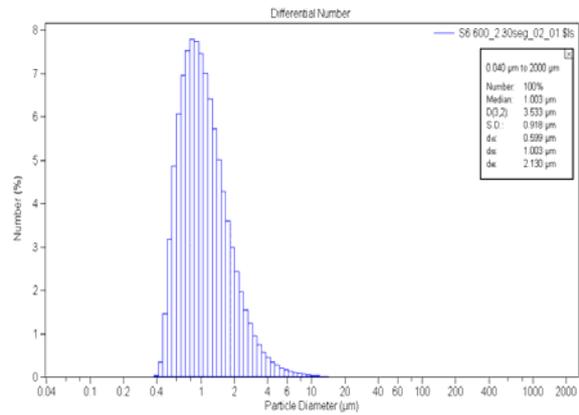
**Figura B.9.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación.



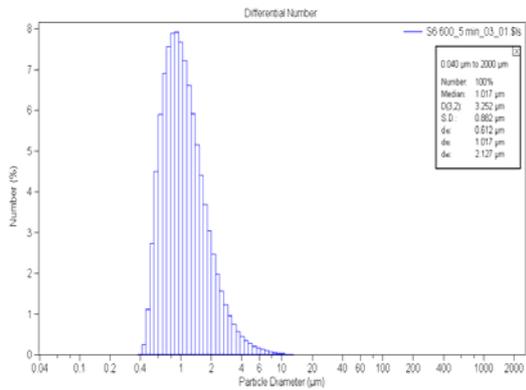
**Figura B.10.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 30s de agitación.



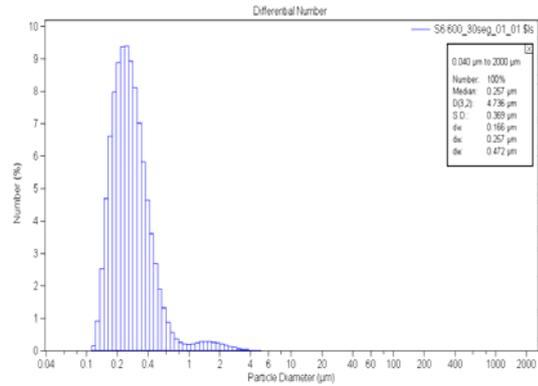
**Figura B.11.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 300s de agitación.



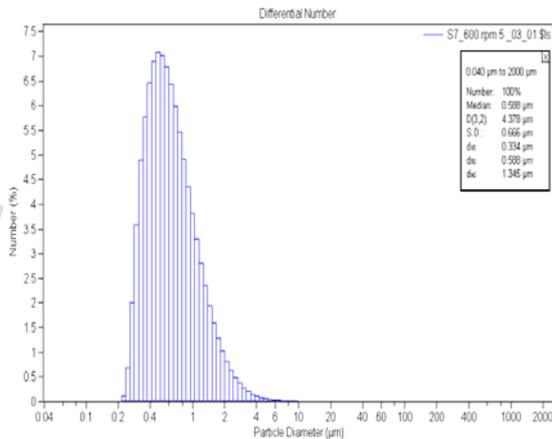
**Figura B.12.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 150s de agitación.



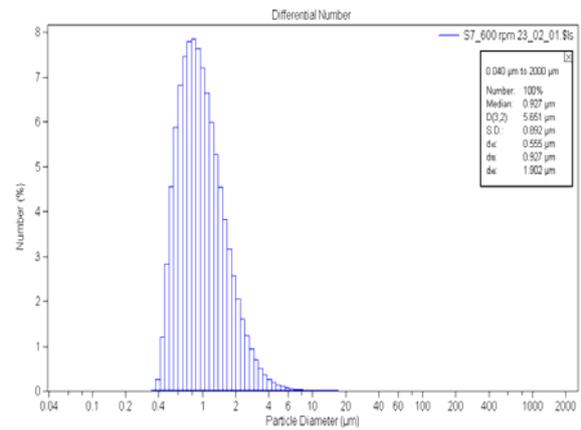
**Figura B.13.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 300s de agitación.



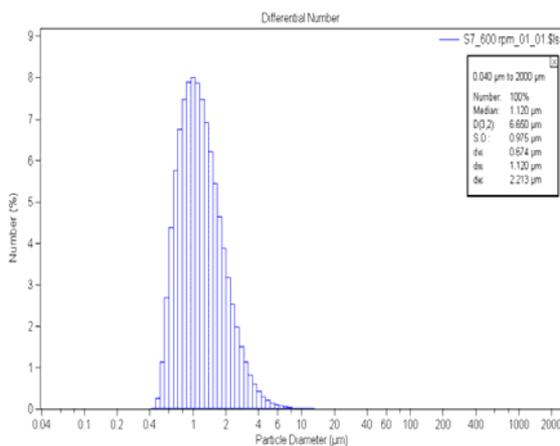
**Figura B.14.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 30s de agitación.



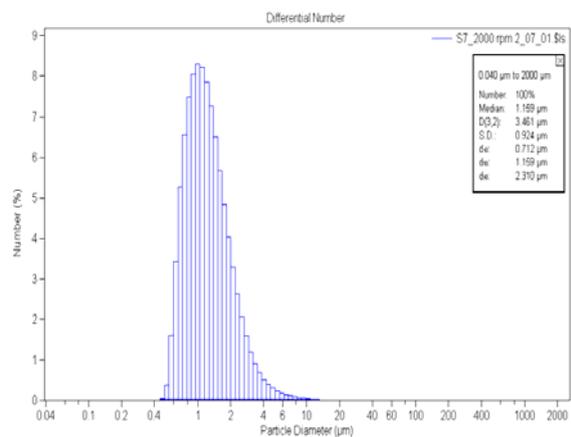
**Figura B.15.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 300s de agitación.



**Figura B.16.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 150s de agitación.

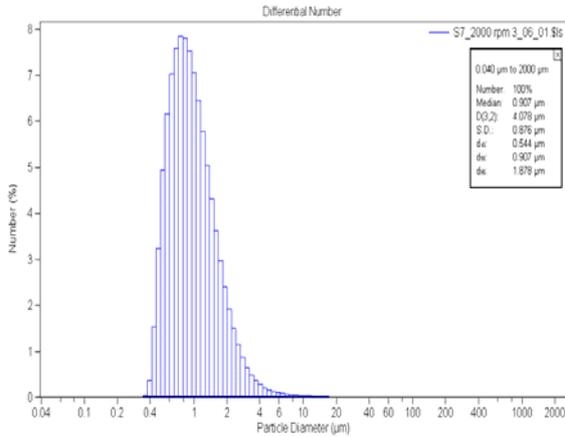


**Figura B.17.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 30s de agitación.

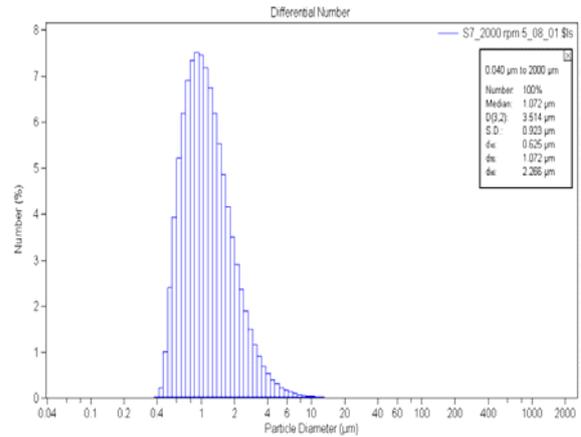


**Figura B.18.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 2000 rpm 150s de agitación.

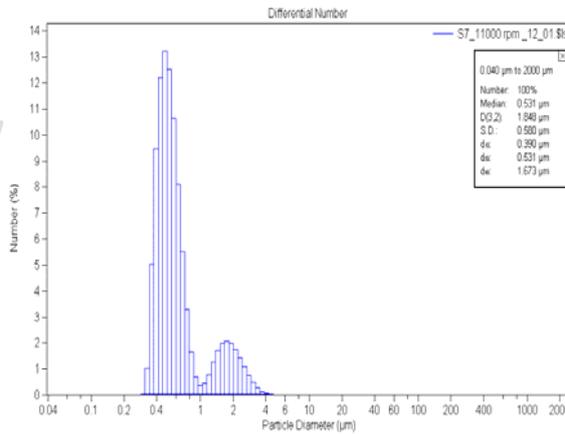
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



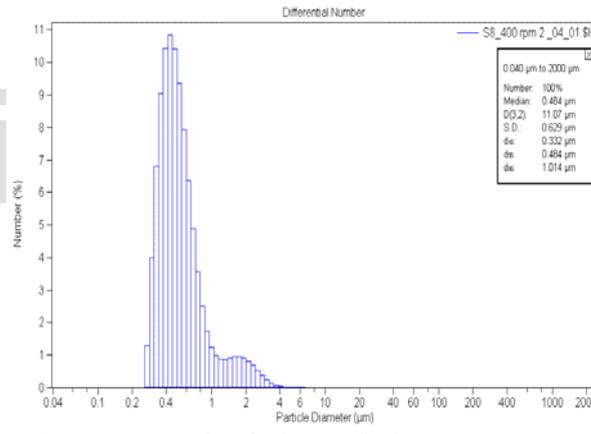
**Figura B.19.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 2000 rpm 30s de agitación.



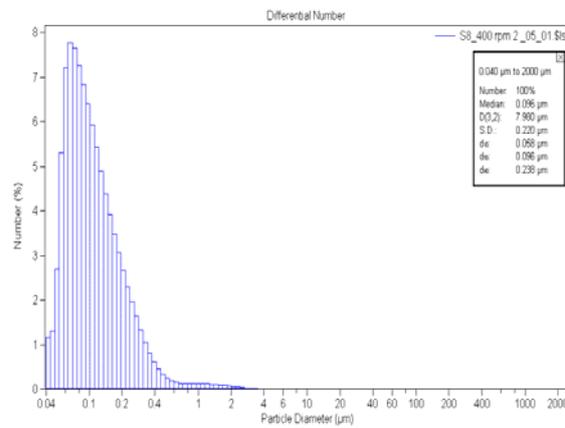
**Figura B.20.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 2000rpm 300s de agitación.



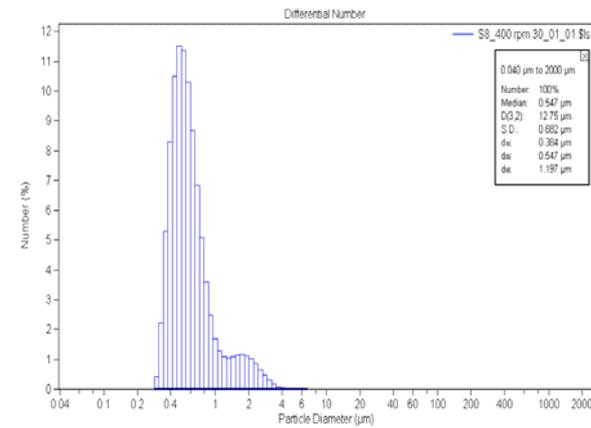
**Figura B.21.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 11000 rpm 30s de agitación.



**Figura B.22.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400rpm 120s de agitación.

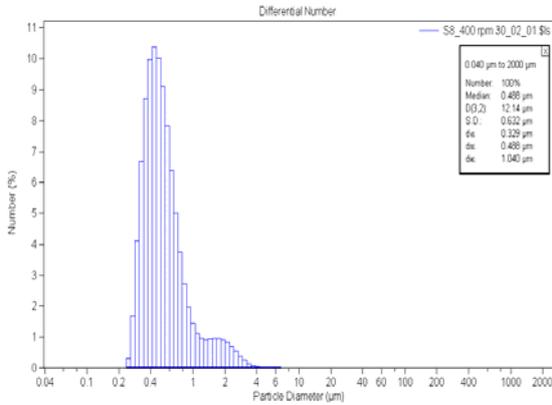


**Figura B.23.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400 rpm 120s de agitación.

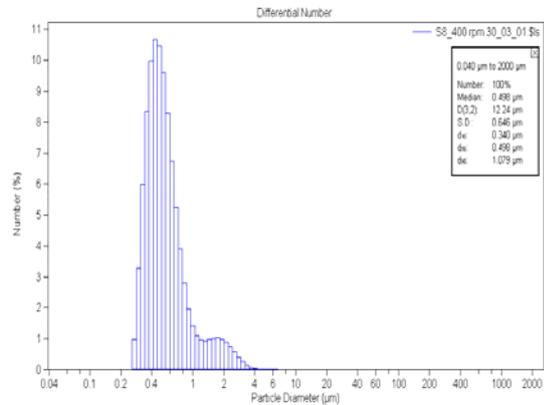


**Figura B.24.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400rpm 300s de agitación.

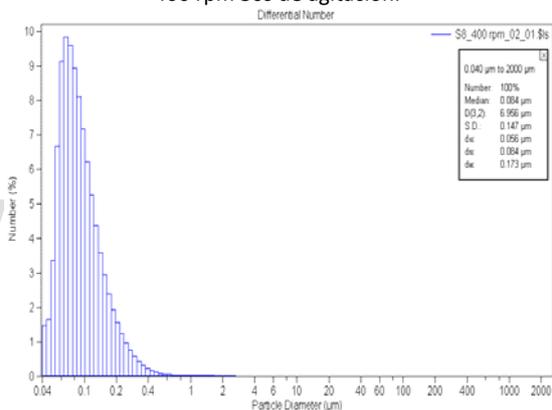
400rpm 30s de agitación.



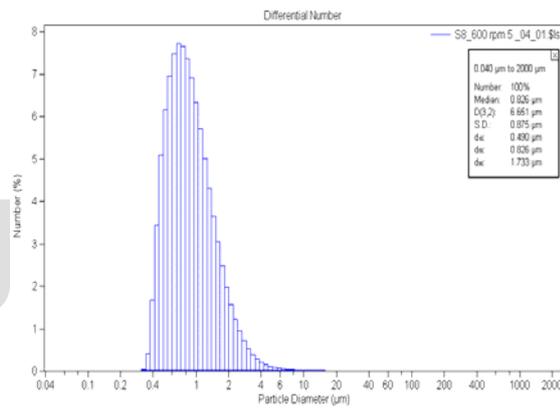
**Figura B.25.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400 rpm 30s de agitación.



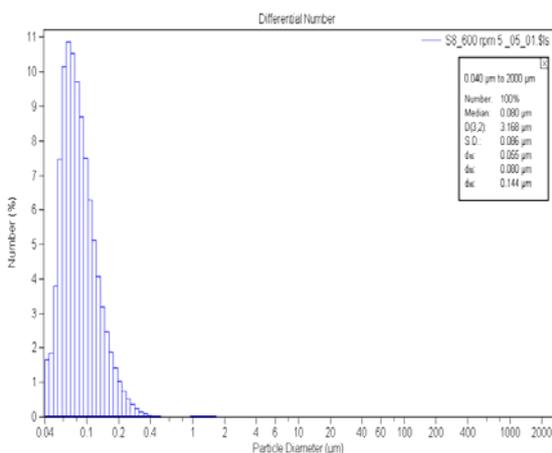
**Figura B.26.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400 rpm 30s de agitación.



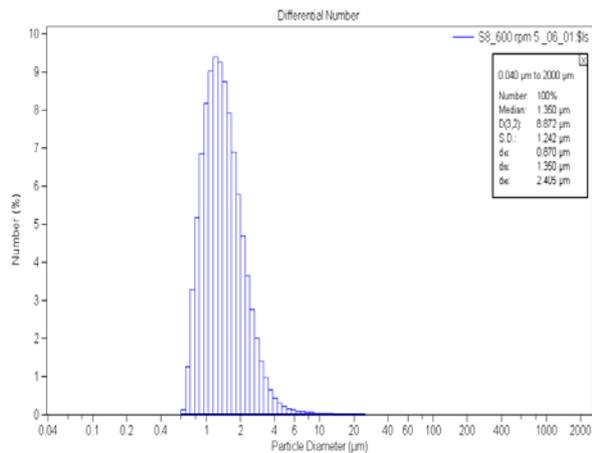
**Figura B.27.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 400 rpm 60s de agitación.



**Figura B.28.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 300s de agitación.

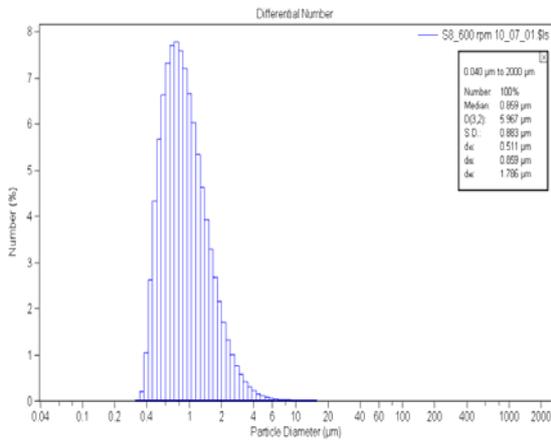


**Figura B.29.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 300s de agitación.

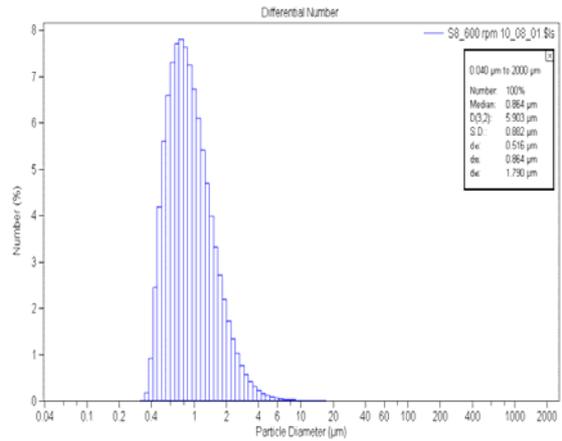


**Figura B.30.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 300s de agitación.

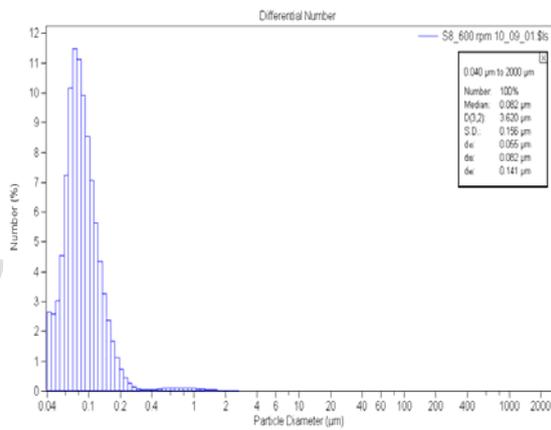
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



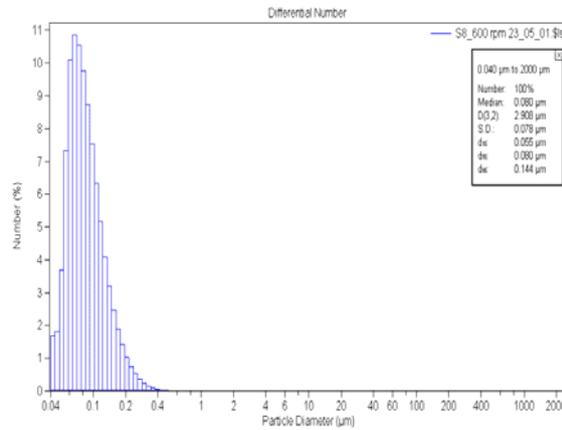
**Figura B.31.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 6000s de agitación.



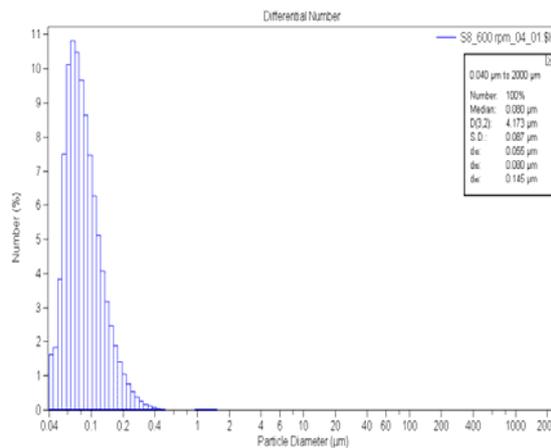
**Figura B.32.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 6000s de agitación.



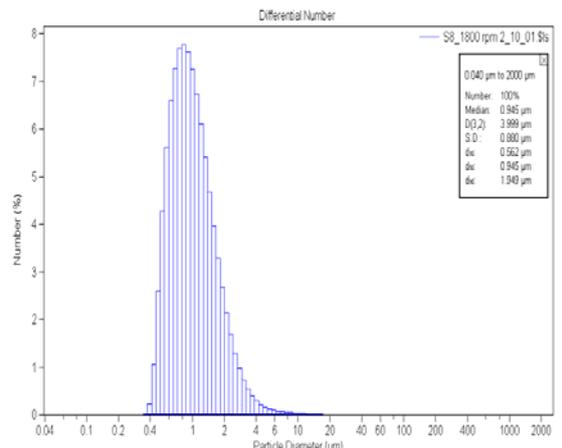
**Figura B.33.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 6000s de agitación.



**Figura B.34.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación.

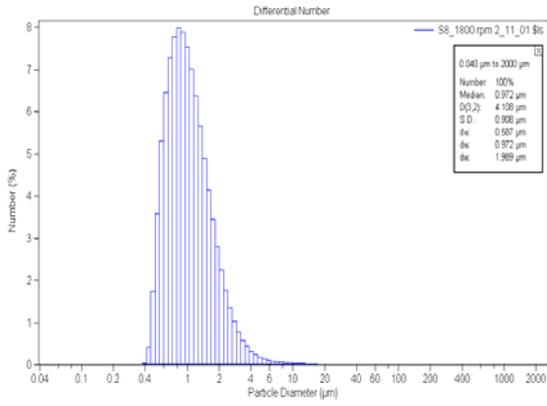


**Figura B.35.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 60s de agitación.

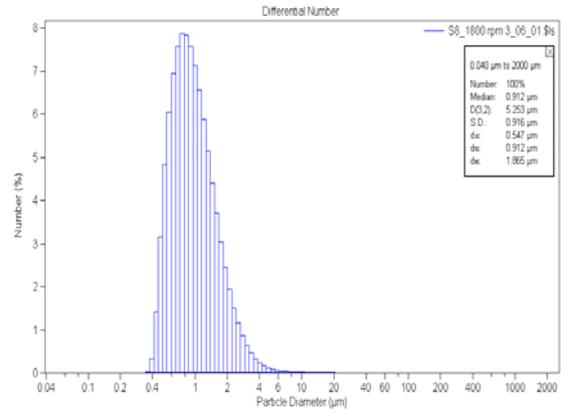


**Figura B.36.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 120s de agitación.

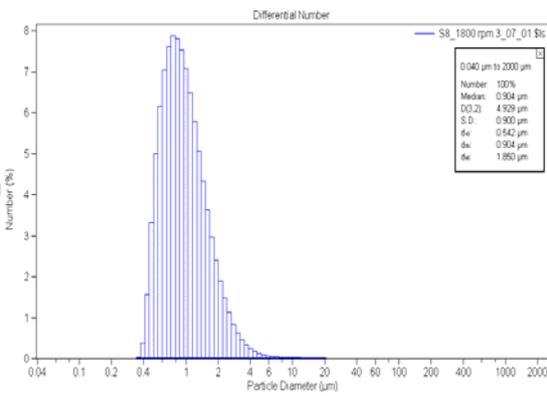
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



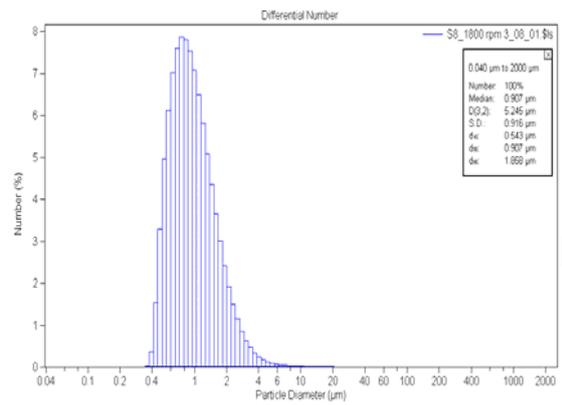
**Figura B.37.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 120s de agitación.



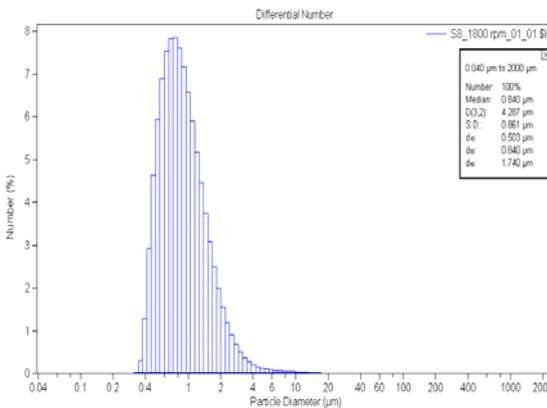
**Figura B.38.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 30s de agitación.



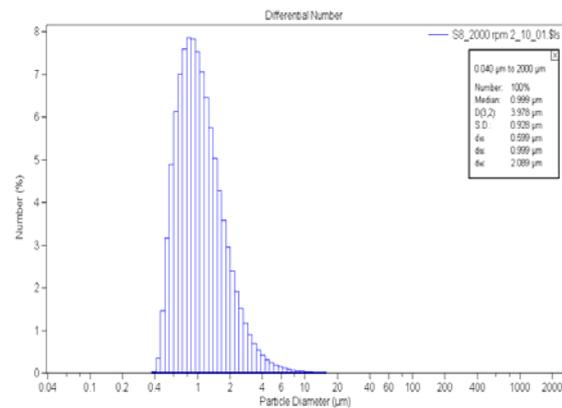
**Figura B.39.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 120s de agitación.



**Figura B.40.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 30s de agitación.

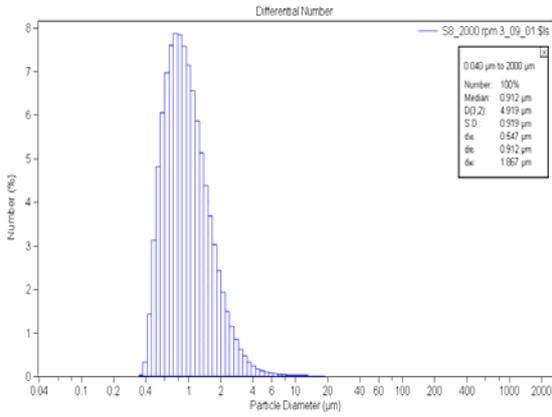


**Figura B.41.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 60s de agitación.

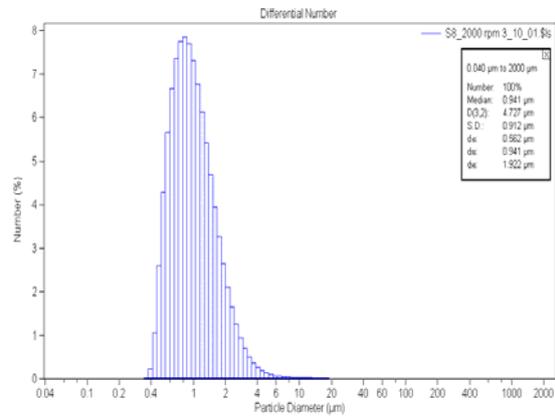


**Figura B.42.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 150s de agitación.

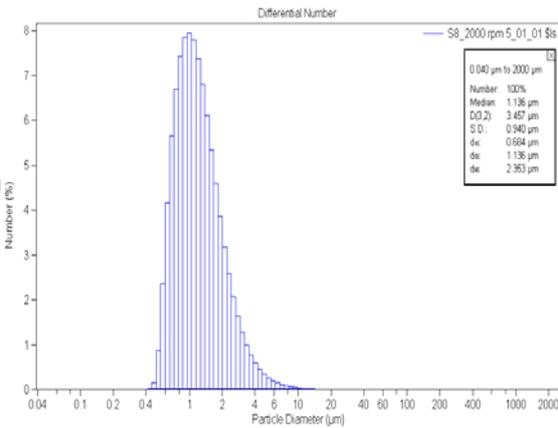
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



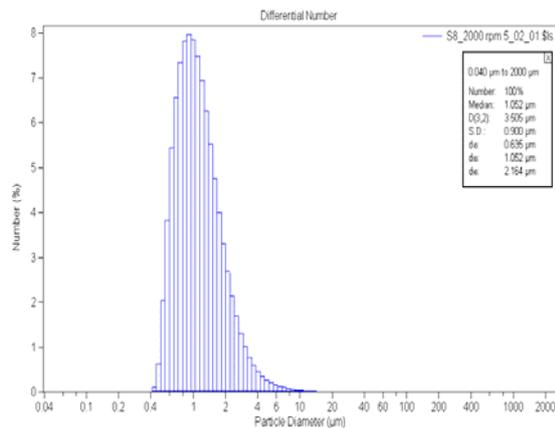
**Figura B.43.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 30s de agitación.



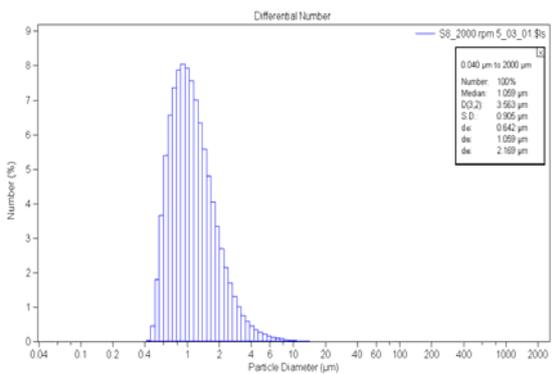
**Figura B.44.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 30s de agitación.



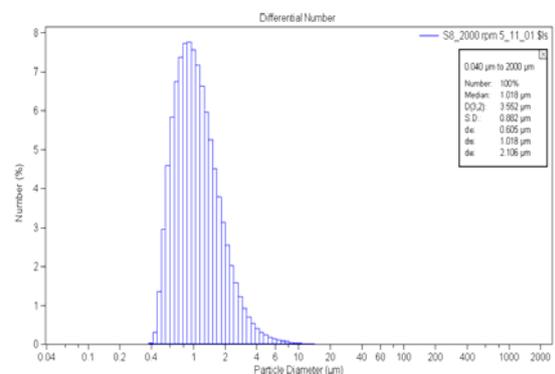
**Figura B.45.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 300s de agitación.



**Figura B.46.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 300s de agitación.

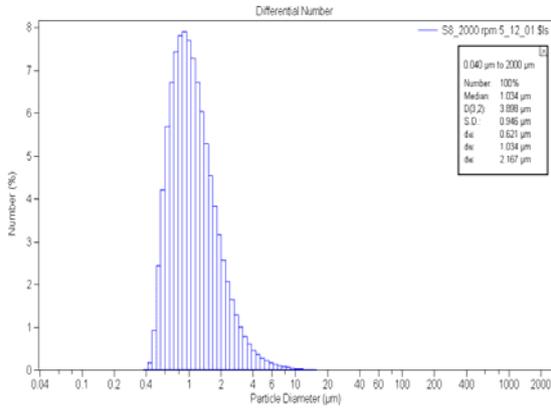


**Figura B.47.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 300s de agitación.

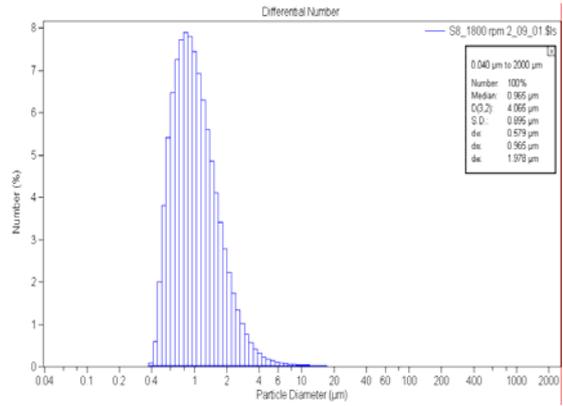


**Figura B.48.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 300s de agitación.

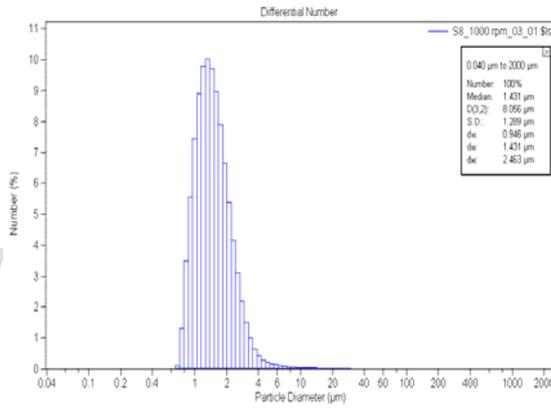
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



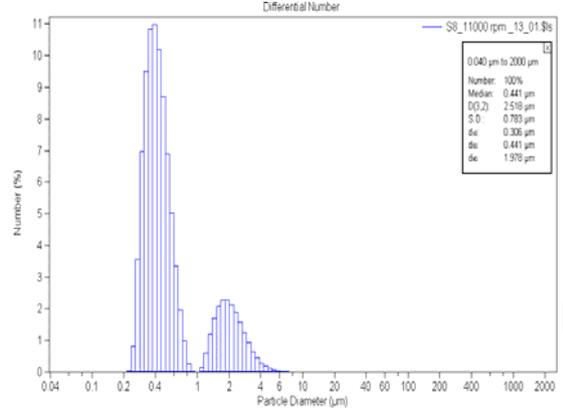
**Figura B.49.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 2000 rpm 300s de agitación.



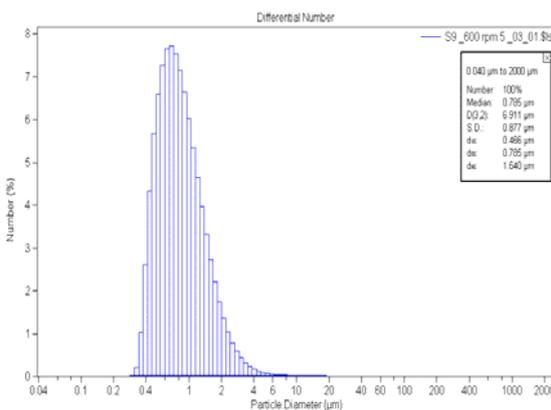
**Figura B.50.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1800 rpm 150s de agitación.



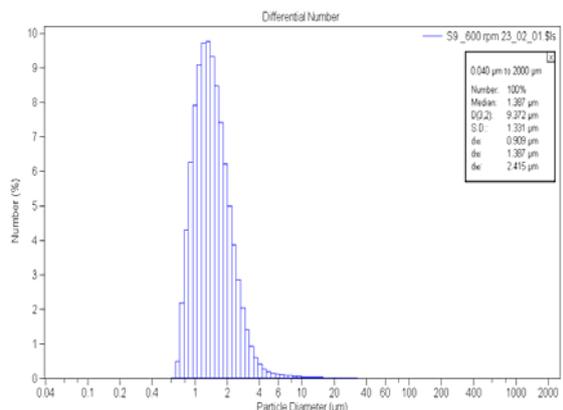
**Figura B.51.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 1000 rpm 60s de agitación.



**Figura B.52.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 11000 rpm 30s de agitación.

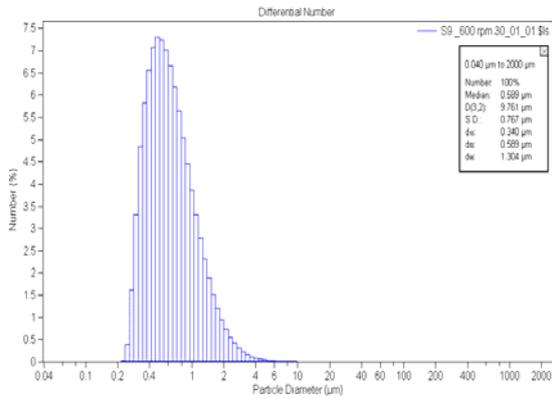


**Figura B.53.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 300s de agitación.

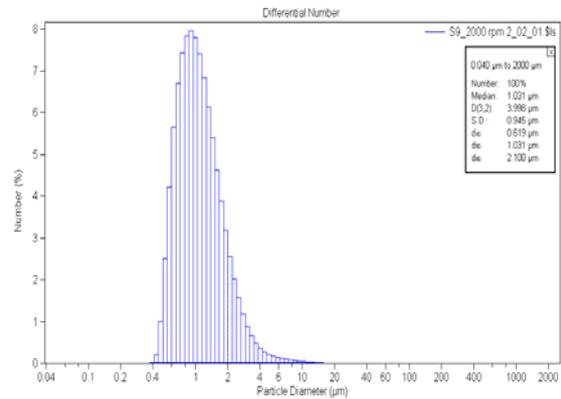


**Figura B.54.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 150s de agitación.

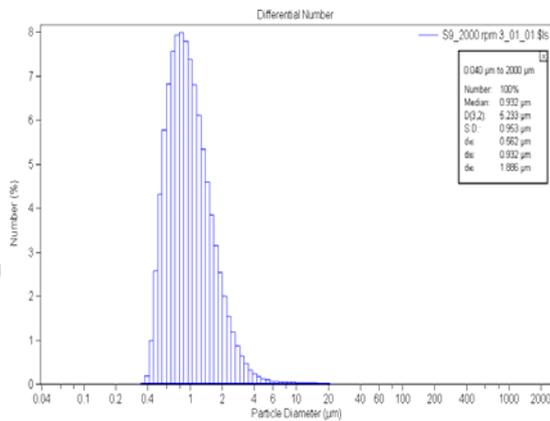
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



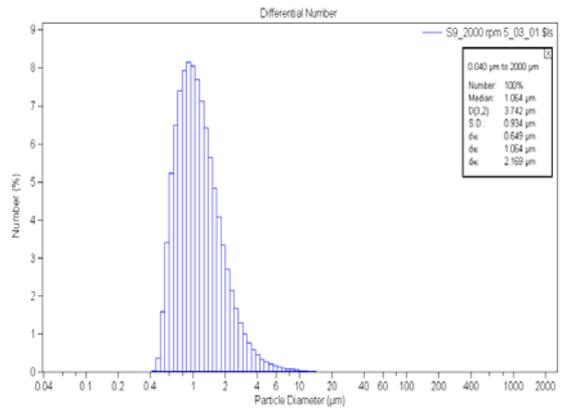
**Figura B.55.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 30s de agitación.



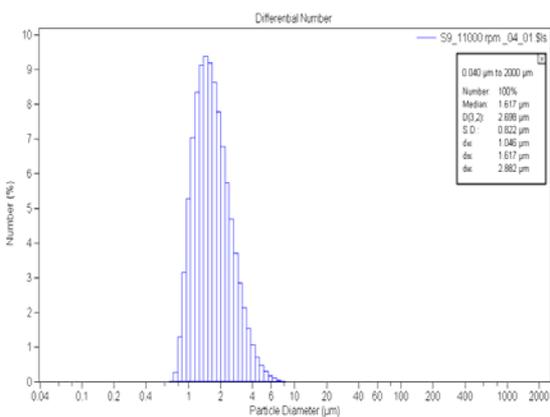
**Figura B.56.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 2000 rpm 150s de agitación.



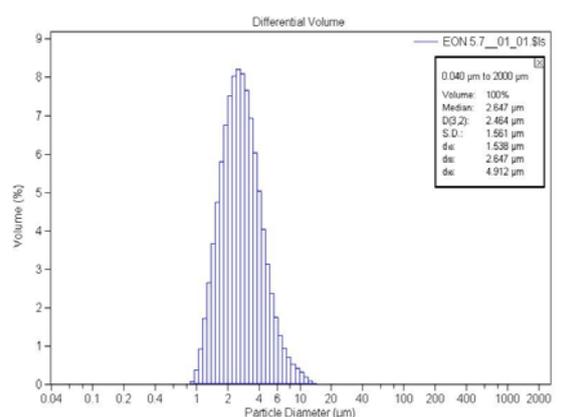
**Figura B.57.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 2000 rpm 30s de agitación.



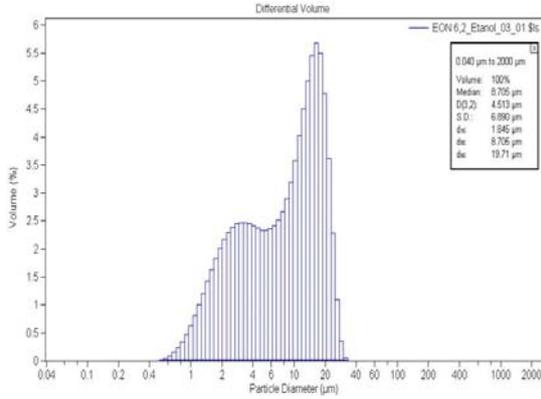
**Figura B.58.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 2000 rpm 300s de agitación.



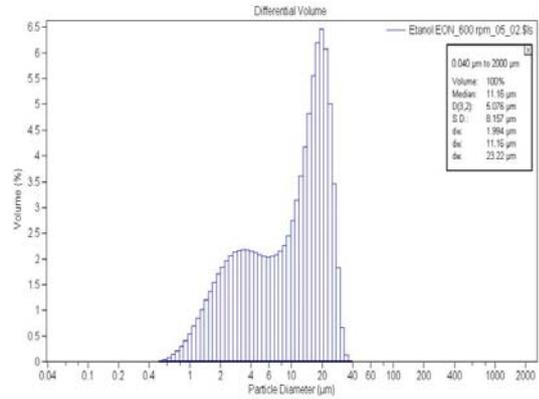
**Figura B.59.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 11000 rpm 60s de agitación.



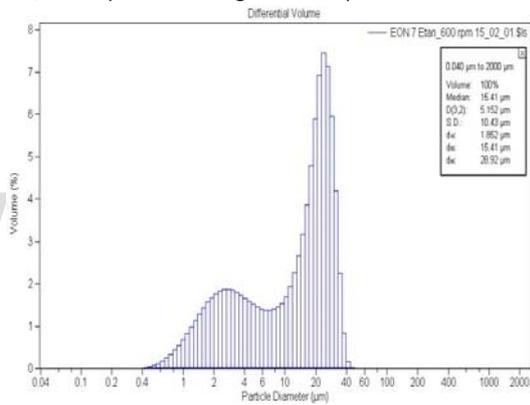
**Figura B.60.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 5,7 600 rpm 150s de agitación



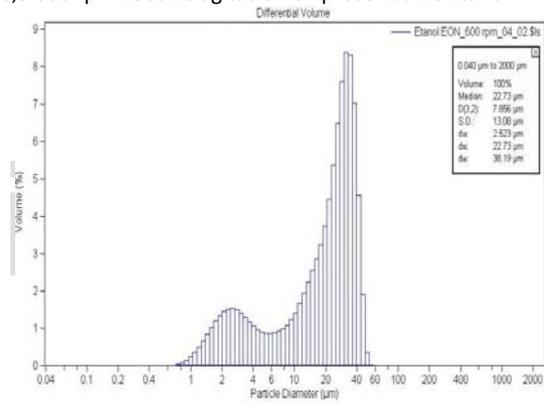
**Figura B.65.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,2 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol



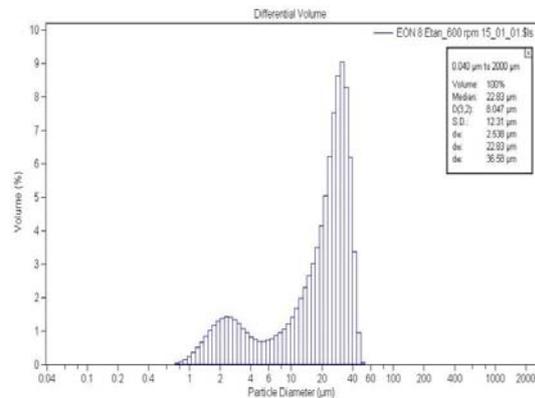
**Figura B.66.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol



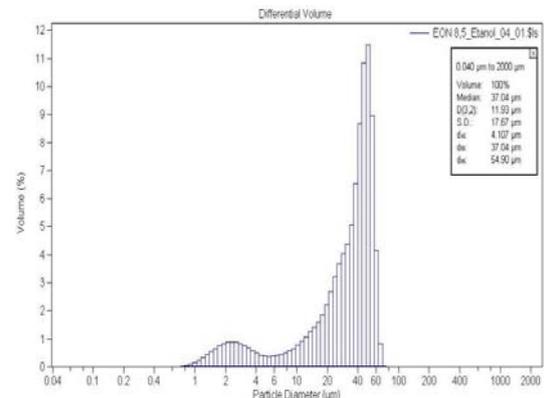
**Figura B.67.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol



**Figura B.68.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol

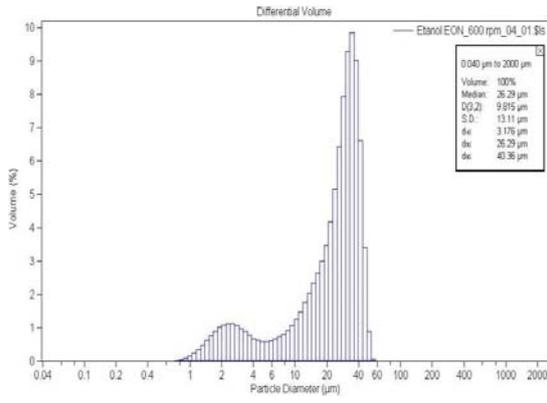


**Figura B.69.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol

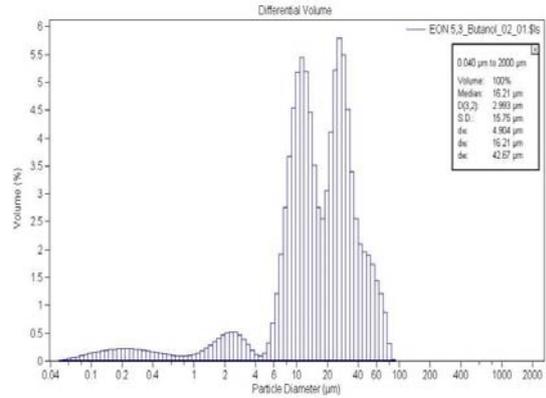


**Figura B.70.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol

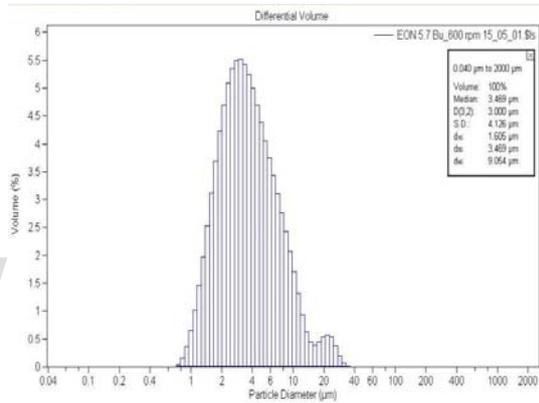
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



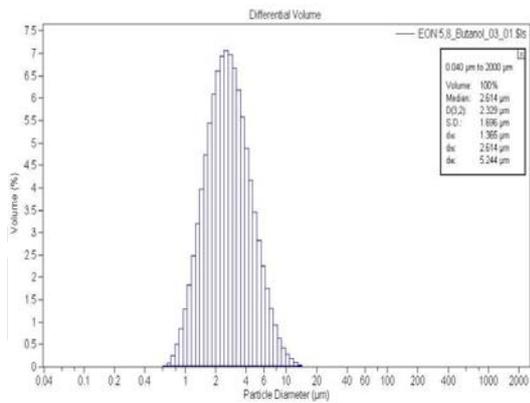
**Figura B.71.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 600 rpm 150s de agitación en presencia de Etanol



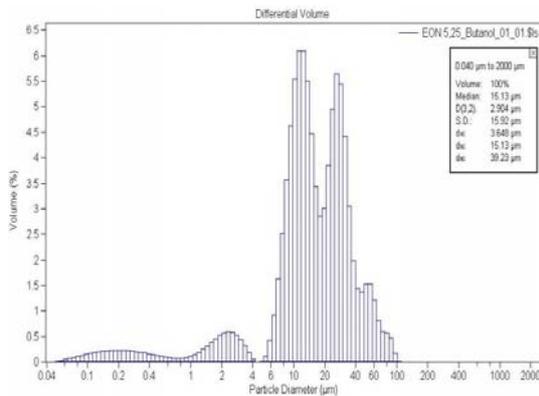
**Figura B.72.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 5,3 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



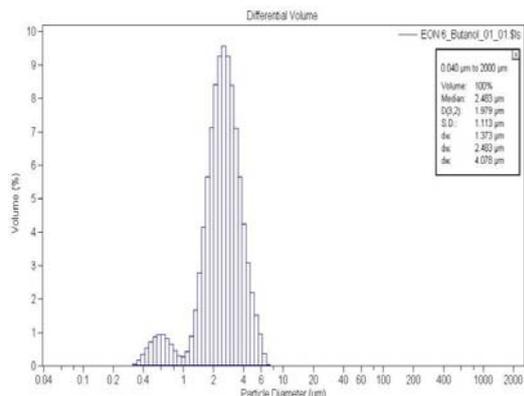
**Figura B.73.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 5,7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



**Figura B.74.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 5,8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

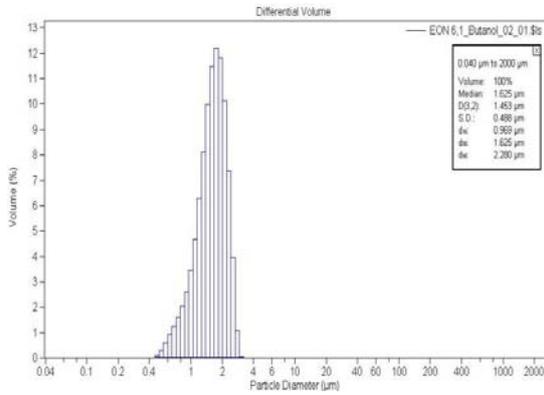


**Figura B.75.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 5,25 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

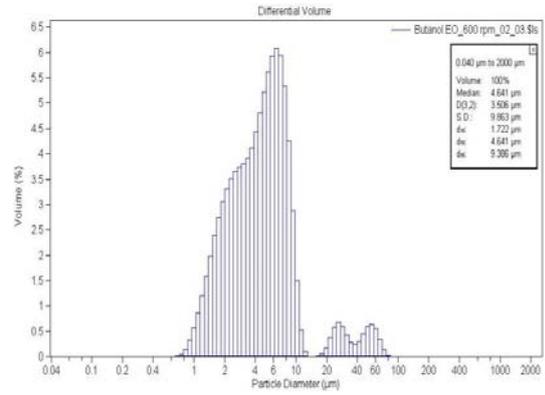


**Figura B.76.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

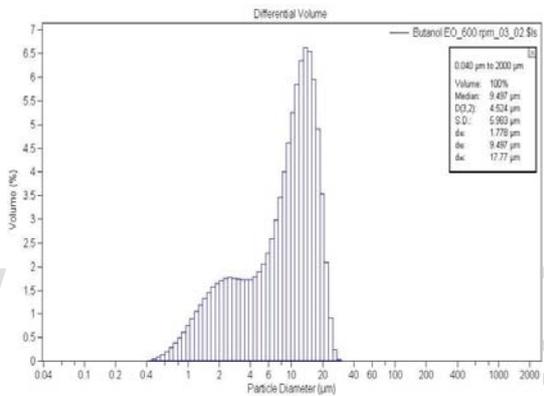
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



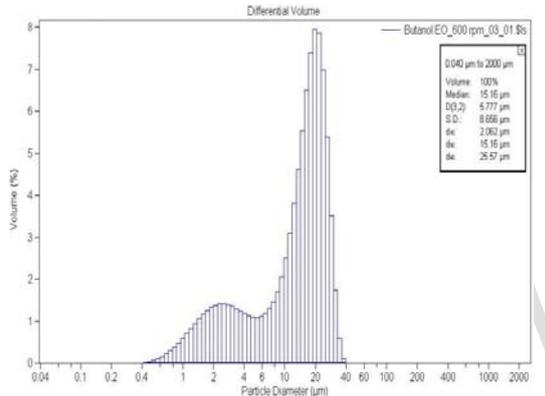
**Figura B.77.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,1 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



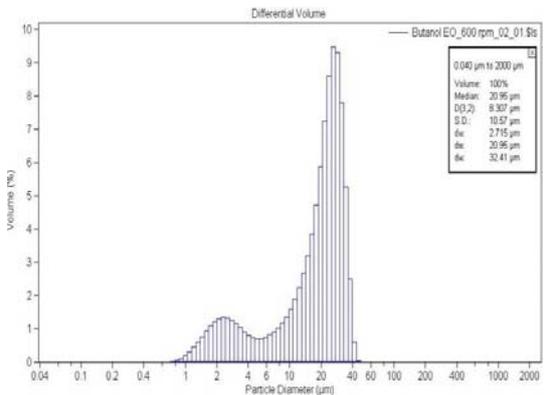
**Figura B.78.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,3 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



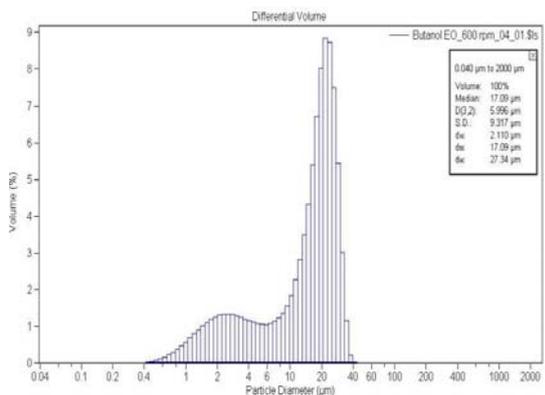
**Figura B.79.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



**Figura B.80.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

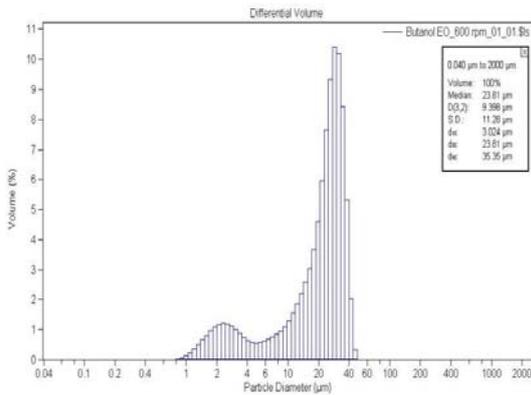


**Figura B.81.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

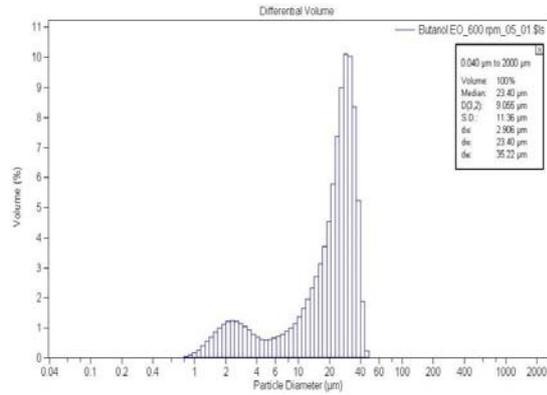


**Figura B.82.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol

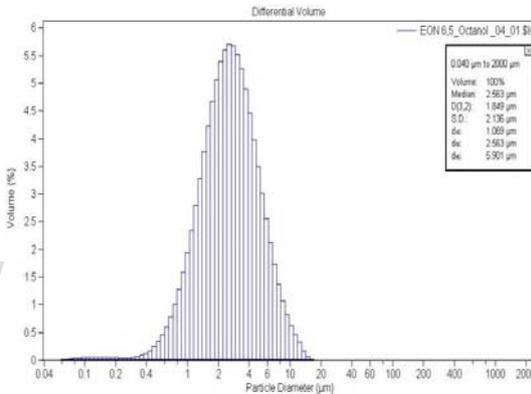
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



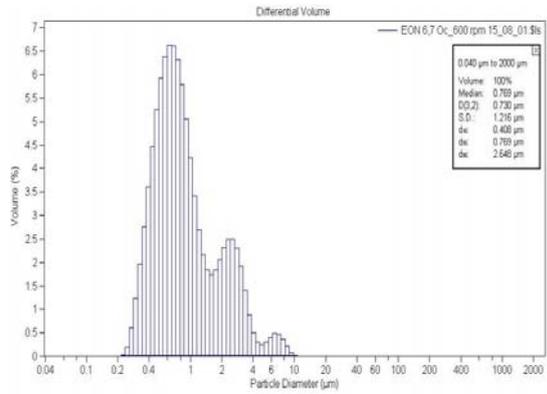
**Figura B.83.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



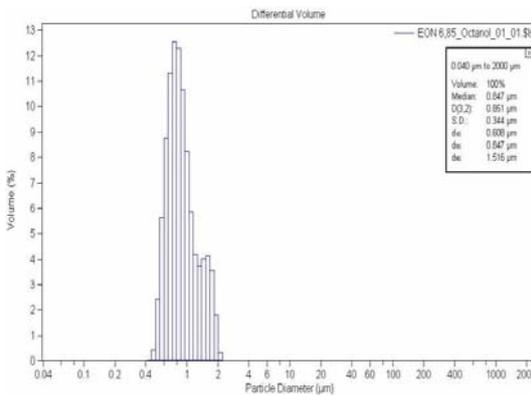
**Figura B.84.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 150s de agitación en presencia de Butanol



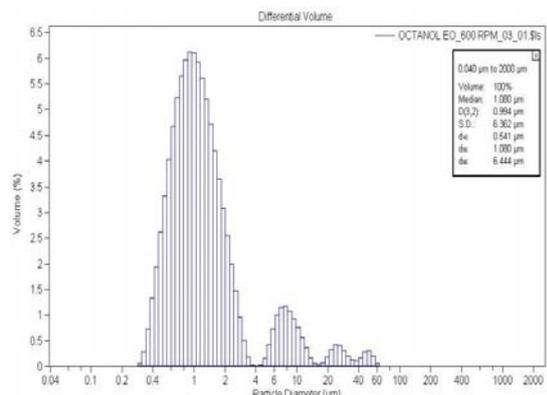
**Figura B.85.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol



**Figura B.86.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol

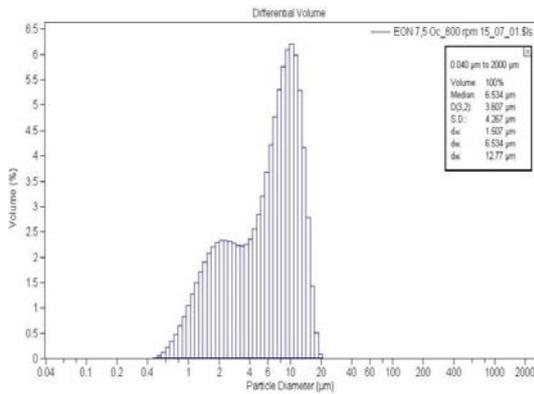


**Figura B.87.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 6,85 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol

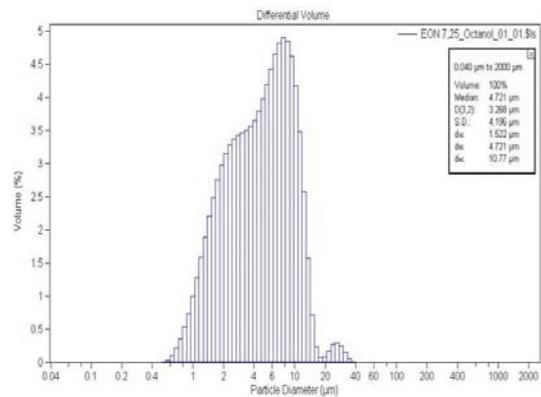


**Figura B.88.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol

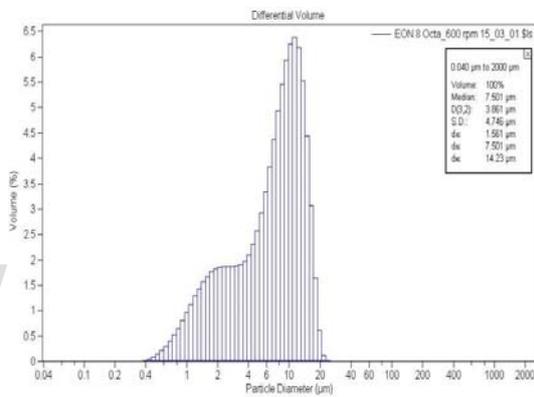
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



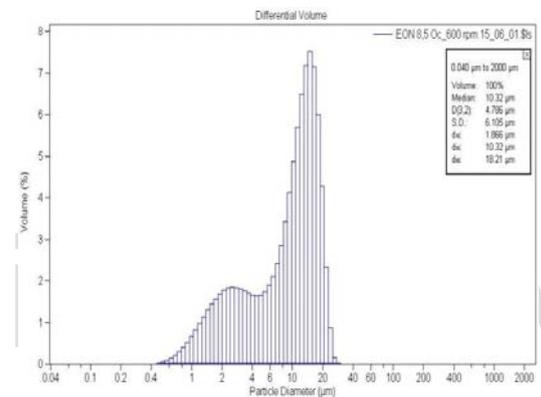
**Figura B.89.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol



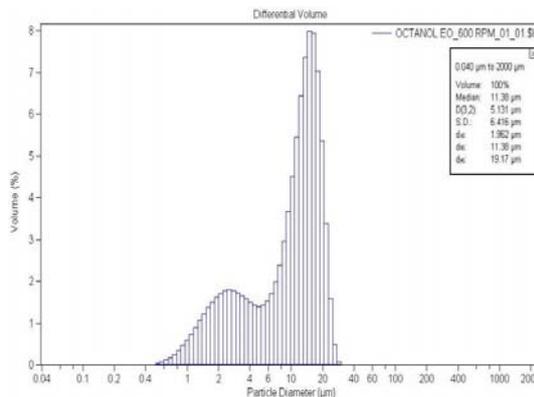
**Figura B.90.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,25 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol



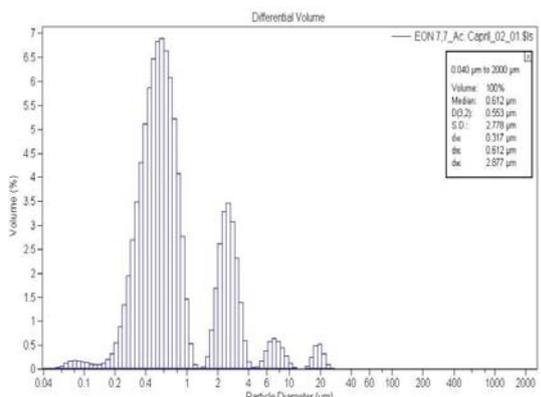
**Figura B.91.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol



**Figura B.92.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol

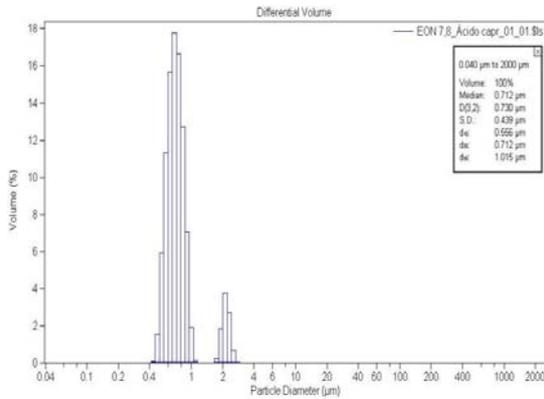


**Figura B.93.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 150s de agitación en presencia de Octanol

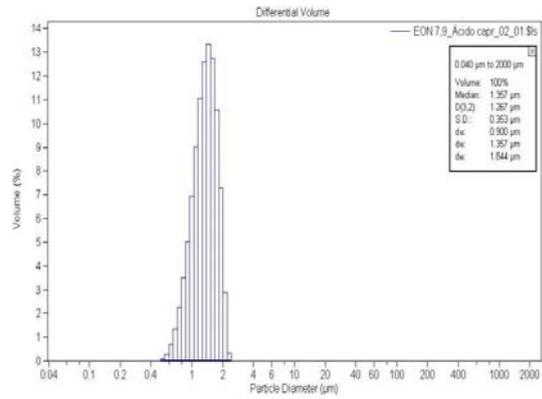


**Figura B.94.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,7 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico

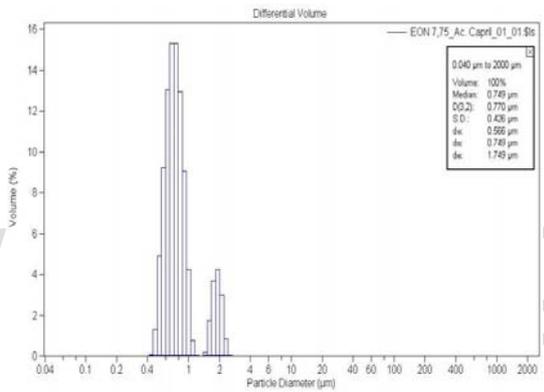
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



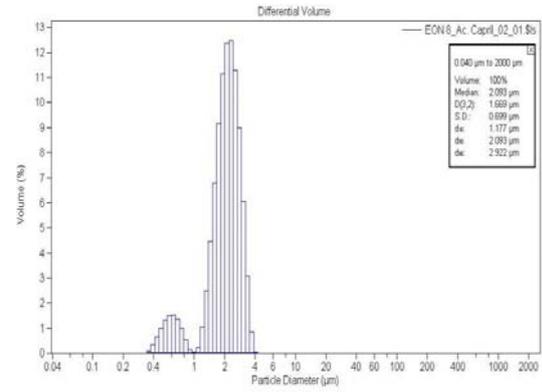
**Figura B.95.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



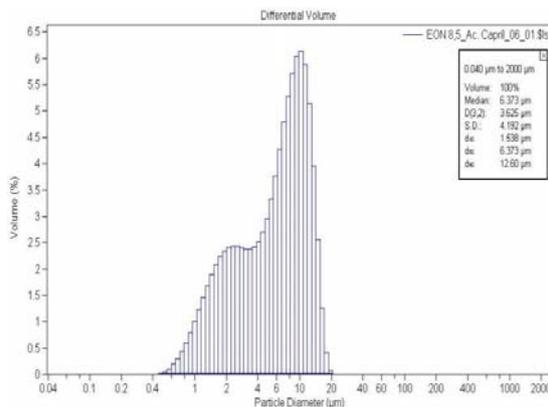
**Figura B.95.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,9 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



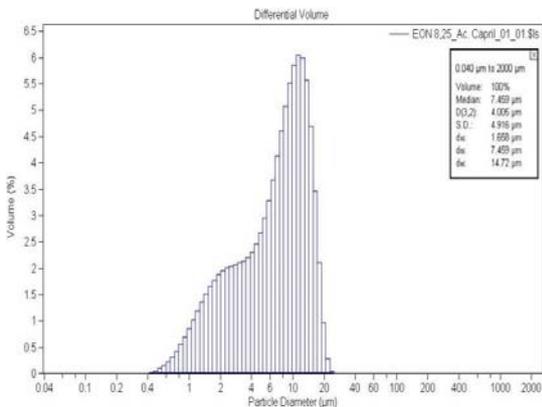
**Figura B.96.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 7,75 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



**Figura B.97.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico

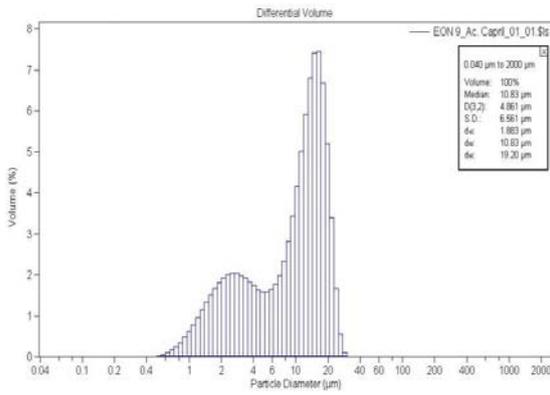


**Figura B.98.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico

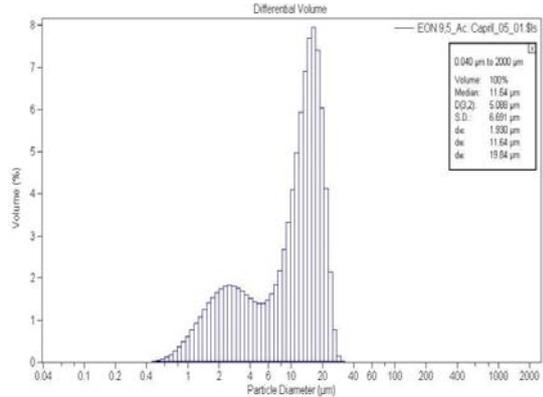


**Figura B.99.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 8,25 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico

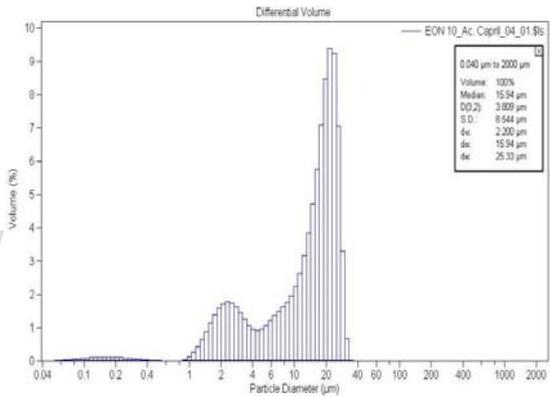
*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*



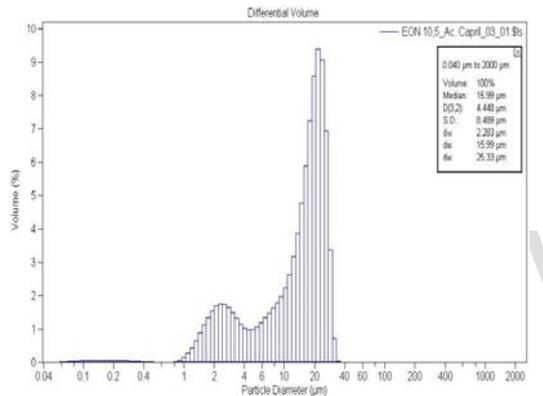
**Figura B.100.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



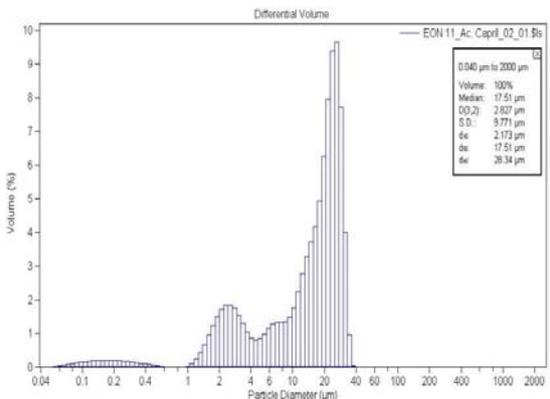
**Figura B.101.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 9,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



**Figura B.102.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 10 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



**Figura B.103.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 10,5 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico



**Figura B.104.** Distribución de Tamaño de Gota para EON 11 600 rpm 150s de agitación en presencia de Ácido Caprílico

*“Influencia de la adición de etanol, butanol y octanol y ácido caprílico en la estabilidad y tamaño de gota de las emulsiones para sistemas agua, aceite, surfactantes no iónicos”*

---

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual