



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

**Autor:** Alberto Montoya Ruiz  
**Director:** Jose María Obón de Castro

Cartagena, 2 de Octubre, 2019



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

## ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Surfactantes .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 Generalidades sobre surfactantes .....	5
1.1.2 Tipos de surfactantes .....	7
1.1.2.1 Surfactantes aniónicos.....	7
1.1.2.2 Surfactantes catiónicos .....	9
1.1.2.3. Surfactantes no iónicos.....	10
1.1.2.4. Surfactantes anfóteros .....	12
1.1.3 Características de los surfactantes.....	13
1.1.3.1 HLB de los surfactantes .....	13
1.1.3.2. CMC de los surfactantes.....	14
1.1.3.3 Número de agregación de los surfactantes.....	16
1.1.3.4. Punto de nube de surfactantes.....	17
1.1.3.5 Temperatura de Krafft.....	18
1.1.3.6. PIT.....	19
1.1.3.7 Parámetro de empaquetamiento.....	20
<b>1.2 Aceites y ceras naturales: tipos y aplicaciones en la industria. ....</b>	<b>21</b>
1.2.1 Aceites vegetales y animales.....	21
1.2.2 Ceras naturales .....	22
1.2.2.1 Ceras Vegetales .....	23
1.2.2.2 Ceras Animales.....	25
<b>1.3. Emulsiones .....</b>	<b>26</b>
1.3.1. Tipos de emulsiones.....	26
1.3.1.1 Emulsiones de agua en aceite (W / O) .....	27
1.3.1.2 Emulsiones de aceite en agua (O / W) .....	28
1.3.1.3 Emulsiones múltiples.....	28
1.3.2 Técnicas de obtención de emulsiones .....	29
1.3.2.1 Método de micronización.....	30
1.3.2.2 Método de inversión de fase.....	31
1.3.2.3 Método de la temperatura de inversión de fase .....	32
1.3.3 Caracterización básica de emulsiones .....	32
1.3.4 Aplicaciones de las emulsiones.....	33
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>34</b>
<b>3. Materiales y Métodos .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Equipos de agitación usados para emulsificación .....</b>	<b>35</b>

3.1.1 Agitador magnético .....	35
3.1.2 Agitador de varilla.....	36
3.1.3 Homogeneizador Ultraturrax T-25 .....	37
<b>3.2 Productos químicos utilizados .....</b>	<b>38</b>
3.2.1 SDS .....	38
3.2.2 SDBS.....	39
3.2.3 Tween 80.....	39
3.2.4 Tween 20.....	40
3.2.5 Span 80.....	41
3.2.6 Emulsionante natural EN 8 .....	41
3.2.7 Emulsionante natural EN 11 .....	41
3.2.8 Emulsionante natural EN 14 .....	41
3.2.9 Colorante azul E-133.....	42
3.2.10 Colorante Luteína E-161b .....	42
3.2.11 Cera de carnauba. ....	43
3.2.12 Aceite de vaselina.....	43
3.2.13 Aceite vegetal.....	44
3.2.14. Gel de baño con aceite de oliva.....	44
3.2.15 Leche corporal Nivea con aceite de oliva .....	44
<b>3.3. Métodos de análisis .....</b>	<b>45</b>
3.3.1 Determinación del CMC de surfactantes.....	45
3.3.2 Estimación de valores de HLB de surfactantes por turbidez.....	48
3.3.3 Determinación del punto de nube de surfactantes no iónicos .....	48
3.3.4 Método de medida de viscosidad. ....	48
<b>3.4. Método de emulsificación .....</b>	<b>50</b>
<b>4. Resultados .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 CMC de surfactantes .....</b>	<b>51</b>
4.1.1 CMC de un surfactante iónico.....	51
4.1.2 CMC de un surfactante no iónico.....	53
<b>4.2 Estimación de valores de HLB de surfactantes por turbidez .....</b>	<b>55</b>
<b>4.3 Punto de nube de surfactantes .....</b>	<b>56</b>
<b>4.4. Determinación de valores de HLB de aceites .....</b>	<b>58</b>
4.4.1 Determinación HLB con emulsionantes Span 80/Tween 80.....	58
4.4.2 Determinación de HLB con emulsionantes naturales. ....	63
<b>4.5 Formulación de emulsiones naturales de aceite vegetal en agua.....</b>	<b>71</b>
4.5.1. Efecto del orden de adición aceite-agua en la emulsificación.....	71

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

4.5.2. Efecto de la localización del emulsionante en la emulsificación .....	75
4.5.3. Efecto del método de agitación en la emulsificación .....	78
4.5.4. Efecto de la concentración de aceite y de emulsionante en la emulsificación .....	81
<b>4.6 Formulación de emulsiones naturales de cera carnauba en agua. ....</b>	<b>88</b>
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>90</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>92</b>

## **1. Introducción**

### **1.1 Surfactantes**

#### **1.1.1 Generalidades sobre surfactantes**

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que reducen la tensión en la interfase. [1] Debido a esta propiedad, las moléculas de los surfactantes se ubican en la interfase de fluidos como son los sistemas entre dos líquidos (ejemplo: emulsión de aceite en agua), entre un líquido y un gas (ejemplo: aire-agua, pompa de jabón), o entre un líquido y un sólido (ejemplo: lavado de ropa). Así, se puede distinguir entre emulsionantes (tensión superficial líquido-líquido), espumantes o antiespumantes (tensión superficial líquido-gas), y detergentes, solubilizantes, humectantes, emolientes (tensión superficial sólido-líquido) [2].

Sirva como ejemplo, como la presencia de surfactantes en un medio acuoso puede incrementar la solubilidad en agua y disponibilidad de compuestos orgánicos, siendo ésta una de sus principales propiedades para su aplicación en el área de la biotecnología ambiental para la remoción y biodegradación de contaminantes o en el área farmacéutica [3].

La industria de extracción y transformación del petróleo emplea surfactantes en la limpieza de los tanques de almacenamiento para incrementar la solubilidad de hidrocarburos no miscibles en fases acuosas, tales como pentano, hexano, ciclohexano, octano, dodecano, hexadecano, tolueno y naftaleno [4].

Las propiedades de un surfactante son caracterizadas principalmente por parámetros como concentración micelar crítica (CMC), número de agregación ( $n_a$ ), balance hidrofílico-lipofílico (HLB), punto de nube (PN), temperatura de Krafft y el parámetro de empaquetamiento. Estos parámetros indican el potencial del surfactante como agente tensioactivo y de superficie, determinando su aplicación en diversas áreas, principalmente a nivel industrial y ambiental.

Los surfactantes son producidos vía química o biológica. Los de síntesis química están siendo remplazados por los de origen biológico (biosurfactantes) debido a que estos últimos poseen baja toxicidad (Figura 1.1), son biodegradables y tienen una mejor compatibilidad con el ambiente [5,6].

Tensoactivo	EC <sub>50</sub> (mg/l)
<i>Rhodococcus ruber</i> AC 235 Glicolípido complejo <sup>∧</sup>	650
Trehalosa dicorinomicolato de <i>R. erythropolis</i> <sup>∧</sup>	49
Rannolípidos de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <sup>∧</sup>	50
Sucrosa estearato (DK 50) <sup>∧</sup>	78
Nonil fenol (óxido de etileno) <sub>9</sub> - acetato (EQ 9) <sup>*</sup>	67
Finasol OSR-5 <sup>*</sup>	7
Corexit 9597 <sup>*</sup>	5
Inipol EAP 22 <sup>*</sup>	0.004

Figura 1.1 Ecotoxicidad de diferentes surfactantes

Un surfactante, consta fundamentalmente de dos partes: un grupo lipófilo (tipo de enlace covalente no polar) y un grupo hidrófilo (tipo de enlace polar), cuando cada una de estas partes interactúan con sustancias de su misma naturaleza ocurre la micelización, definiéndose como un tipo de microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa (Figura 1.2). [7]

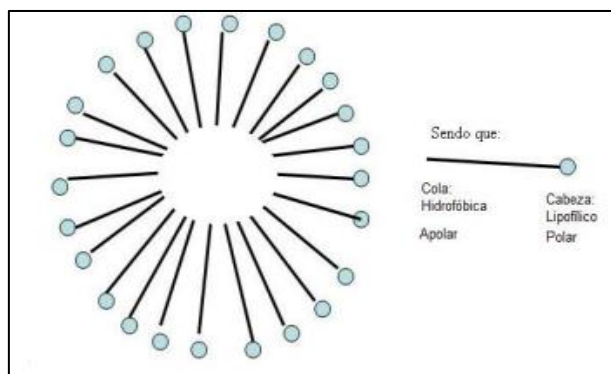


Figura 1.2. Micelización

## **1.1.2 Tipos de surfactantes**

Los surfactantes pueden ser clasificados de distintos modos. En primer lugar, pueden ser clasificados por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula. En los surfactantes aniónicos, la carga molecular es negativa; en los catiónicos, positiva; en los no iónicos, no hay carga y en los anfóteros existen cargas tanto positivas como negativas en la molécula.

Desde el punto de vista comercial, los surfactantes a menudo se clasifican según su uso. Sin embargo, esto no es muy útil porque muchos surfactantes tienen varios usos, y las confusiones pueden surgir de eso. La clasificación de surfactantes más aceptada y científicamente sólida se basa en su disociación en el agua. [8]

### **1.1.2.1 Surfactantes aniónicos**

Los surfactantes aniónicos pueden sufrir una disociación cuando se disuelven en agua y la parte de la actividad de la superficie presenta efectos aniónicos hidrófobos. Los surfactantes aniónicos típicos incluyen jabones, alquilbencenosulfonatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de ácidos grasos fluorados, siliconas, sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de éter de alcohol graso de polioxietileno, sulfatos de alcohol graso de polioxietileno, éter de alquil alcohol amida, acetamida de ácido alquilsulfónico, sales de sulfonato de alquil succinato, sulfonatos de alquil alcohol benceno amino, naftenatos, sulfonato de alquilfenol y monolaurato de polioxietileno.

En los surfactantes de tipo aniónico encontramos una pequeña cantidad de grupos hidrófilos pero sin embargo hay una gran cantidad de grupos hidrófobos. Las materias primas de un grupo hidrofílico importante incluyen ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico, ácido sulfónico y ésteres de ácido fosfórico. Las materias primas del grupo hidrofóbico incluyen grasas animales y vegetales y sus productos de hidrólisis, como ácidos grasos, alcoholes superiores y los alcoholes sintetizados como materias primas petroquímicas, alcanos, benceno,  $\alpha$ -olefinas. Los aceites animales y vegetales incluyen aceite de coco, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de palma, aceite de cachalote, sebo de res y aceite de pescado, etc. Además, el ácido de colofonia, el ácido nafténico de los productos procesados naturales también se han utilizado con frecuencia. Los surfactantes aniónicos también tienen excelentes propiedades de penetración, humectación, emulsificación, dispersión, solubilización, espuma, descontaminación,

antiestáticas y suavizante.

Los surfactantes aniónicos tienen el mayor rendimiento en diferentes categorías de surfactantes y no se pueden mezclar con surfactantes catiónicos para su aplicación debido a que la disolución acuosa precipitada se vuelve ineficaz. Se puede usar en combinación con surfactantes no iónicos y anfóteros. Se usa comúnmente como detergentes, agentes humectantes, emulsionantes y agentes dispersantes. Es ampliamente utilizado en la industria. En la industria química diaria, se usan en varios tipos de detergentes; en el campo de la cosmética, se utiliza como agentes espumantes de champús, baño, diversos tipos de cremas, pasta de dientes, agentes dispersantes y emulsionantes; en el campo de los alimentos, se puede utilizar como emulsionante, antiespumante, dispersante, conservante, solubilizante, espesante y estabilizador de proteínas, etc. También se puede utilizar como emulsionante de alimentación, dispersante, estabilizador; en el campo de la medicina, puede usarse como emulsionantes, espesantes, conservantes, antioxidantes, etc.

En la industria textil, se puede usar como agente lubricante, auxiliares de pintura, agentes blanqueadores, agente de procesamiento suave; en el campo de los pesticidas, puede usarse como agentes de pulverización, agentes emulsionantes y dispersantes; se puede usar como emulsionante de asfalto en la construcción de carreteras y caminos urbanos como el sulfonato de petróleo alto; en el campo de la ingeniería civil, puede usarse como agente reductor de agua del cemento; en el desarrollo del campo petrolífero, puede usarse como emulsionante, agente de desplazamiento de aceite, lubricante, agente de consolidación de arena, agente de bloqueo, demulsificador, inhibidor de corrosión, agente reductor, agente de pérdida de fluidos; puede usarse como emulsionante y aditivo de combustible en los productos derivados del petróleo; en la industria de los polímeros, puede usarse como agente emulsionante y antiestático durante la emulsión y polimerización, agentes antiestáticos; agente de limpieza de metales; agente de flotación minera; agente de tratamiento de agua; los abrillantadores, dispersantes, inhibidores de picaduras en la disolución de recubrimiento y pueden agregarse al baño de cobre y a la disolución de níquel; También tiene aplicaciones en otros campos como pintura, tinta, transporte, desguace y otras industrias. [8].



### **1.1.2.2 Surfactantes catiónicos**

Los surfactantes catiónicos pueden disociarse en agua, tener una estructura molecular de actividad superficial y exhibir parcialmente un comportamiento catiónico hidrófobo. Ya en 1896, F. Kraft descubrió que el hidrocloreto de hexadecilamina tenía las propiedades espumosas de los jabones, pero no fue hasta después de 1928 cuando se adoptó el surfactante catiónico en la industria, para ser utilizado como suavizante de telas, agente antiestático, agentes repelentes al agua, auxiliares de pintura, flotación y germicidas. Sin embargo su uso es menor que los surfactantes aniónicos y los surfactantes no iónicos, y estos tipos de surfactantes se utilizan principalmente en algunas aplicaciones especiales, como la reducción del efecto de fricción y esterilización.

Los surfactantes catiónicos pueden disociar el catión de la actividad superficial en el agua, siendo su carga contraria a un surfactante aniónico, por lo que a menudo se le llama "jabón inverso". En términos de su estructura química, contiene al menos un grupo hidrófobo de cadena larga y un grupo hidrófilo cargado positivamente. El grupo hidrofóbico de la cadena larga generalmente se deriva de ácidos grasos o productos químicos derivados del petróleo. La carga positiva de los surfactantes catiónicos generalmente es transportada por el átomo de nitrógeno, alternativamente también puede ser transportada por los átomos de azufre y fósforo. Sin embargo, entre cientos de surfactantes catiónicos de valor comercial, la mayoría de ellos contienen un átomo de nitrógeno cargado positivamente. Por lo tanto, la amina grasa es una materia prima importante de este tipo de surfactantes.

Los surfactantes catiónicos, después de ser absorbidos en la formación de micelas en disolución, reducen la tensión superficial del disolvente, y esto es lo que se denomina actividad de superficie. Estos tienen efectos emulsionantes, solubilizantes, humectantes, de enjuague y dispersión. El efecto de enjuague del surfactante catiónico está limitado con su actividad antibacteriana y la afinidad de adhesión a una superficie dura que es más prominente. Los surfactantes catiónicos pueden ser fácilmente absorbidos por la piel humana, el cabello y los dientes. Se pueden usar como agentes desinfectantes, desinfectantes antisépticos, germicidas, fungicidas, agentes antiestáticos, suavizantes textiles, inhibidores de corrosión, agentes antiespumantes y agentes de flotación, etc. En aplicaciones cosméticas, se utiliza principalmente para esterilización, agentes antibacterianos, acondicionadores para el cabello, suavizantes de la piel y aditivos

anticaries. A finales de la década de 1980, el surfactante catiónico representó aproximadamente del 8% al 10% de las ventas totales de surfactantes. [8]

### 1.1.2.3. Surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos se refieren a un tipo de surfactante cuya molécula no sufre ionización cuando se disuelve en agua. Antes de la Segunda Guerra Mundial, fue desarrollado por primera vez por la compañía IG (alemana) con los nombres comerciales Igepol, Leonil y Emulphor. Según sus diferentes grupos hidrofílicos, se puede dividir en dos categorías por un lado los polioles y por otro lado el polioxietileno siendo este último el más importante.

Polioxietileno: su fórmula es  $RO(CH_2CH_2O)_nH$ . Se fabrica a través de la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo y el óxido de etileno. Los compuestos que contienen hidrógeno activo de uso común en la industria incluyen alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos, aminas grasas, amidas grasas, alcoholes polihídricos, ésteres de ácidos grasos, lípidos oleosos, sorbitol, etc. La categoría más grande de surfactantes no iónicos disponible en el mercado son los aductos de óxido de etileno del alcohol graso y el alquilfenol. El surfactante de tipo polioxietileno es principalmente soluble en agua con una amplia gama de aplicaciones y se utiliza como agentes de limpieza, agentes penetrantes, agentes niveladores y emulsionantes en muchos sectores industriales.

Polioles: son compuestos de tipo amida o ésteres fabricados a partir de la reacción entre compuestos que contienen múltiples hidroxilos con ácido graso. Los surfactantes incluidos dentro de la categoría de polioles tienen una alta seguridad y un pequeño efecto irritante en la piel, por lo que, además de usarse como agente aceitoso y suavizante de la fibra, también puede usarse como emulsionantes y agentes dispersantes en la industria alimentaria, la industria farmacéutica y la industria cosmética.

Los surfactantes no iónicos tienen una alta estabilidad y no se ven afectados fácilmente por la base ácida o electrolitos fuertes. Además, también tienen buena compatibilidad con surfactantes aniónicos, catiónicos o surfactantes anfóteros.

Los surfactantes no iónicos no están en estado iónico en la solución, por lo tanto, tienen una alta estabilidad y son menos susceptibles al efecto de sales inorgánicas de electrolitos fuertes, así como de ácidos. Además, tienen una excelente compatibilidad

con otros tipos de surfactantes y tiene una excelente solubilidad (que varía según las diferentes estructuras) tanto en agua como en disolventes orgánicos.

Este tipo de surfactantes, aunque no están ionizados en agua, contienen grupos hidrofílicos (por ejemplo, oxietileno- $CH_2CH_2O$  -, grupo éter -O-, grupo hidroxilo -OH o - $CONH_2$  grupo amida, etc.) y un grupo lipofílico (por ejemplo, hidrocarburo- R). Los grupos hidrofílicos y los grupos lipofílicos pueden interactuar respectivamente con la carga inorgánica y el material de la matriz polimérica para fortalecer los enlaces entre ellos dos, mejorando así la compatibilidad entre los dos y ejerciendo un efecto sobre la plastificación y lubricación del carbono flexible entre dos grupos polares. Mientras tanto, puede dotar al sistema de flexibilidad y movilidad, reduciendo la viscosidad del sistema y mejorando así las propiedades de procesamiento de los compuestos.

La disolución acuosa de surfactantes no iónicos tiene poca capacidad de formación de espuma y la espuma tampoco es estable. Esto se debe a que cada molécula del surfactante no iónico tiene un área superficial relativamente grande y la interfaz está en espuma sin carga. El polioxietileno tiene una cadena larga y una distribución uniforme del peso molecular. El grupo lipofílico tiene cadena larga y también contiene cadena ramificada. La presencia del copolímero de polioxietileno-polioxipropileno tiene un gran impacto en la formación de espuma de los surfactantes no iónicos. Debido a la presencia de la porción polar y las porciones no polares existentes en su estructura molecular, tienen actividad superficial. Tal tipo de agentes activos se puede dividir en el tipo de éster (por ejemplo, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, anhídridos de ésteres de ácidos grasos de sorbitán), tipo de éter (por ejemplo, éter de polioxietileno alquil, éter de polioxietileno alquil fenol), tipo de amina (como amina grasa de polioxietileno), tipo de amida (tal como polioxietileno alquilamida) y tipo de mezcla (tal como ésteres de ácido graso de anhídrido de sorbitol, éter de polioxietileno). En el campo de la lubricación, se utiliza principalmente en la formación de espuma, emulsificación, anti-cera, anticorrosión, retardador, aumento de la producción de pozos de petróleo, inyección intensificada de pozos de inyección, así como para mejorar la recuperación de petróleo, etc. [8].

#### **1.1.2.4. Surfactantes anfóteros**

Los surfactantes anfóteros son aquellos que poseen simultáneamente grupos hidrófilos aniónicos y catiónicos con su estructura que contiene simultáneamente iones que pueden formar cationes o aniones de acuerdo con las condiciones ambientales (tales como cambios de pH). Desde la perspectiva práctica, la parte catiónica adoptada es la sal de amina o el grupo hidrofílico de amonio cuaternario, mientras que el resto aniónico es un grupo hidrofílico de carboxilato, sulfonato, fosfato, especialmente los surfactantes anfóteros de tipo aminoácido que contienen grupos amino y carboxi.

Existen dos tipos de surfactantes anfóteros, uno de los cuales es sensible al pH mientras que el otro no es sensible en todos los rangos de pH. La disolución acuosa del primero tiene diversos grados de disociación con un valor de pH variable. Cuando exhibe alcalinidad, exhibe propiedades de agente surfactante aniónico; al exhibir acidez, exhibe propiedades de surfactante catiónico; al ser neutral, exhibe propiedades tensioactivas no iónicas. El punto de equilibrio del tipo catiónico y el tipo aniónico se denomina punto isoeléctrico. Los surfactantes anfóteros de tipo aminoácido forman un precipitado en el punto isoeléctrico. Los surfactantes anfóteros del tipo de sal intraamónica pueden mantener una excelente solubilidad en el punto isoeléctrico. Otros tipos, como el tipo hidroxí-imidazolina y N-alkil betaína, exhiben propiedades catiónicas con la acidez. Otro ejemplo son los surfactantes anfóteros de betaína del tipo de ácido sulfónico y el grupo fosfonilo betaína utilizados en champús. La lecitina contenida en la yema de huevo pertenece a un surfactante anfótero de tipo fosfolípido y es el único surfactante iónico que se puede utilizar en la industria alimentaria, es casi insoluble en agua con excelentes propiedades emulsionantes del aceite.

En términos generales, los surfactantes anfóteros tienen baja toxicidad, propiedades antibacterianas, excelente resistencia al agua dura y excelente compatibilidad con varios tipos de surfactantes. Por lo tanto, se puede utilizar como agentes espumantes para champú con fibra detergente de alta seguridad, así como microbicidas. Por ejemplo, un grupo alquil glicina (grupo diamina-etil) y di (grupo alquil amino-etil) glicina puede usarse como un surfactante anfótero de tipo aminoácido con propósito germicida. Otro ejemplo son las amidas glicina de ácido graso cuaternizado con propiedades suaves y casi sin efecto irritante. Se puede usar en champús para bebés. Las sales de laurilactama imidazolío se usan como agente espumante del champú en polvo. La amido propil

betaína contenida en el coco también es un tipo de surfactante anfótero y puede usarse para champús suaves y limpiadores de la piel. En general, este tipo de surfactantes rara vez se usan solos y se usan principalmente en compuestos con sulfatos de alcohol graso para mejorar la solubilidad, reducir la propiedad de irritación, aumentar la viscosidad y aumentar la estabilidad de la espuma. También se pueden usar como agentes antiestáticos de fibra sintética, así como agentes de óxido de metal. Debido al alto costo, sus aplicaciones están sujetas a ciertas restricciones.

Los surfactantes anfóteros han tenido un elevado desarrollo en los últimos años, esto es debido a su baja toxicidad y baja irritación en la piel y los ojos durante el proceso de uso, así como a su excelente biodegradabilidad, resistencia al agua dura, propiedades emulsionantes, dispersantes, humectantes, espumante, antiestáticas y la alta compatibilidad con todos los demás tipos de surfactantes, Sus aplicaciones en la industria química diaria, industria textil, alimentos, productos farmacéuticos, colorantes y pigmentos están creciendo. Se puede utilizar como auxiliares de acabado textil, auxiliares de tintura, dispersantes y agentes de limpieza en seco.

Aunque su precio es un poco alto, debido a algunas de las ventajas anteriores, la aplicación en algunos casos es suficiente para compensar los defectos del alto precio.  
[8]

### **1.1.3 Características de los surfactantes.**

La actividad de los surfactantes comúnmente se relaciona con cambios de la tensión superficial de los líquidos. Los gradientes de tensión superficial, debido a la presencia de moléculas de un surfactante en las interfases aire-agua o aceite-agua, son determinados mediante tensómetros. [9].

#### **1.1.3.1 HLB de los surfactantes**

El HLB de un emulsionante es una expresión de su equilibrio hidrófilo-lipófilo, es decir, el equilibrio del tamaño y la fuerza del grupo hidrofílico (amante del agua o polar) y del grupo hidrófobo (amante de la fase oleosa o grupos no polares) del emulsionante. Todos los emulsionantes consisten en una molécula que combina tanto grupos hidrofílicos como hidrófobo. Un emulsionante de carácter hidrófobo es asignado un número bajo de HLB (por debajo de 9.0), y uno que es hidrofílico se le asigna un número alto de HLB

(por encima de 11.0). Aquellos en el rango de 9-11 son intermedios.

Cuando se mezclan dos o más emulsionantes, el HLB resultante de la mezcla se calcula fácilmente. Por ejemplo, suponiendo que se desea calcular el HLB de una mezcla que posee un surfactante al 70% de HLB 15 con otro surfactante al 30% de HLB 4,3 el resultado final sería:

$$\text{HLB final: } 0,7*15 + 0,3*4,3= 11,8. [10].$$

En la “Figura 1.3” se da una clasificación general en la aplicación de los surfactantes de acuerdo a los intervalos del HBL. Por ejemplo, el oleil-soforolípido, que posee un valor de HBL entre 7 y 8, ha mostrado ser un excelente humectante de piel. [11]

HLB	Aplicación
4-6	Emulgantes para sistemas agua-aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulgantes para sistemas aceite-agua
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizadores

Figura 1.3. Aplicaciones generales de los surfactantes en base a su HLB

### 1.1.3.2. CMC de los surfactantes

La concentración de surfactantes en la que se alcanza la mínima tensión superficial es denominada concentración micelar crítica (CMC); es también la concentración de surfactantes por debajo de la cual las micelas se forman espontáneamente. El CMC es un parámetro característico para cada surfactante. Para valores inferiores a esta concentración, todo el surfactante presente en disolución se encuentra en forma de monómeros ubicados en la interfase agua-aire, mientras que a valores más altos, algunas moléculas de surfactante se encuentran en forma micelar (Fig. 1.4). En la “Figura 1.5” se muestran los valores de la CMC para diferentes tipos de surfactantes. [12,13]

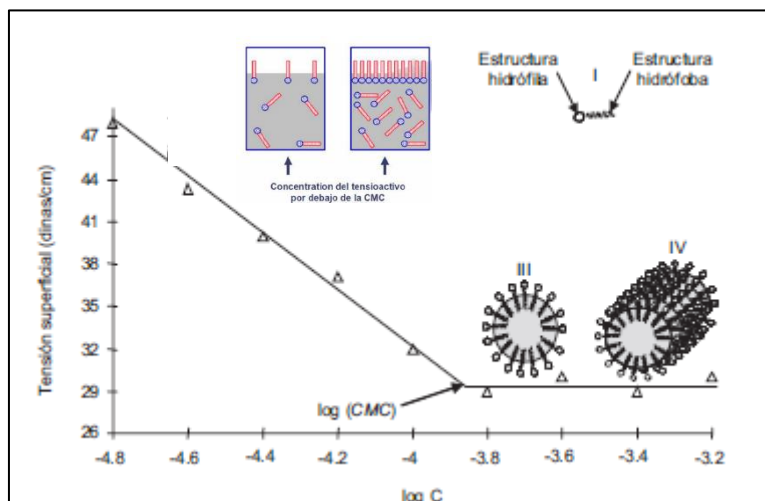


Figura 1.4. Representación esquemática en el arreglo de las moléculas de surfactante alrededor de la concentración micelar crítica (CMC). I) Molécula de surfactante; II) por debajo de la CMC, todo el surfactante se encuentra en forma de monómeros; III) por arriba de la CMC, el surfactante se encuentra formando micelas; IV) a concentraciones mucho mayores a la CMC se forman superestructuras como arreglos cilíndricos de micelas.

Grupo tensoactivo	CMC (mM)
<b>Alquil sulfato de sodio</b>	
i) C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na (dodecil sulfato de sodio)	3.92
ii) C <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> Na (decil sulfato de sodio)	30.3
iii) C <sub>14</sub> SO <sub>4</sub> Na (tetradecil sulfato de sodio)	0.87
<b>Alquil etoxilato éteres</b>	
i) C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> (Brij-30)	0.02-0.04
ii) C <sub>12-15</sub> E <sub>4</sub> (Neodol 25-9)	0.09
iii) C <sub>12</sub> E <sub>23</sub> (Brij-35)	0.06-0.08
<b>Alquilfenol etoxilato éteres</b>	
i) C <sub>8</sub> PE <sub>9.5</sub> (Triton X-100)	0.24
ii) C <sub>8</sub> PE <sub>12</sub> (Igepal CA-720)	0.6
iii) C <sub>9</sub> PE <sub>10.5</sub> (Tergitol NP-10)	0.054-0.08
<b>Polioxi-etileno sorbital ésteres</b>	
$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_w-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_7-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H}$ $\text{HC}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H}$ $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_z-\text{R}$	
i) Tween 20 (monolaurato)	0.49
w+x+y+z=20, R = C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	
i) Tween 80 (monooleato)	0.01
w+x+y+z=20, R = C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	
<b>Ramno-lípidos</b>	55-165mgL <sup>-1</sup>

Donde:  
 E<sub>m</sub> = -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH: grupo etoxilato  
 C<sub>n</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>: n-álquil  
 P = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-: fenil

Figura 1.5. Valor del CMC para diferentes tipos de surfactantes.

### 1.1.3.3 Número de agregación de los surfactantes.

El número de agregación ( $n_a$ ) indica el promedio de moléculas de surfactante que se encuentran formando las micelas. Los agregados micelares están conformados generalmente de 20-100 monómeros, con un radio aproximado de 1.5-30 nm. El modelo físico más aceptado para la micela es el desarrollado por Hartley en 1936 y consiste en una configuración esférica con tres fases (Figura 1.6) [14]. Mediante mediciones de viscosidad a 20 °C, determinaron el número de agregación para diversos surfactantes iónicos de cadena corta, obteniendo los siguientes valores de  $n_a$ : heptil sulfato de sodio (23), octal sulfato de sodio (29), dodecil sulfato de sodio (32), octanoato de sodio (16), cloruro de hexilamonio (20) y cloruro de octal-amonio (25). En el área de biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos intemperizados de alto peso molecular, el modelo de Hartley y el  $n_a$  han sido utilizados para estimar el radio intermicelar de diversos surfactantes, para así determinar la capacidad de éstos para solubilizar compuestos orgánicos hidrofóbicos (COH) de acuerdo con peso molecular [15].

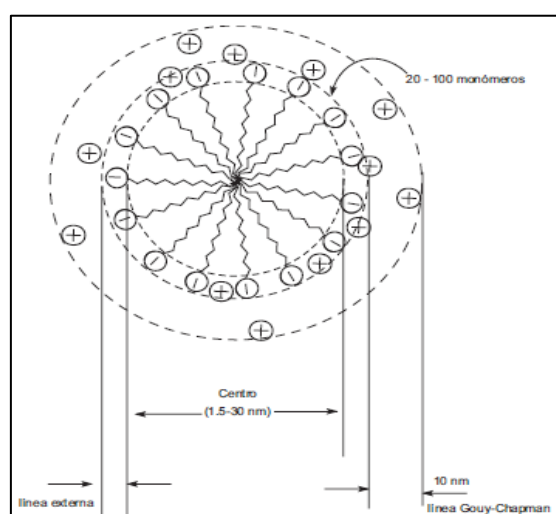


Figura 1.6. Estructura básica de una micela de surfactante aniónico con base en el modelo de Hartley.



#### **1.1.3.4. Punto de nube de surfactantes.**

La temperatura también es un factor clave que incide directamente en la solubilidad de los surfactantes en disoluciones acuosas, y cuyo efecto ha sido observado principalmente en disoluciones micelares de surfactantes no iónicos [16].

Este efecto se ha denominado punto de nube (PN) y se define como la temperatura a la cual el surfactante (generalmente no iónico) pierde su solubilidad en una solución acuosa, la cual a nivel macroscópico presenta una apariencia turbia, es decir, en forma de nube [17]. Al incrementarse la temperatura, la solubilidad de los surfactantes decrece gradualmente y las moléculas no solubles rompen el equilibrio existente entre las del surfactante y las del agua, formando superagregados de surfactante, lo cual provoca un cambio de fase y genera la turbidez [16, 17, 18]. La determinación del PN se realiza utilizando una disolución acuosa de surfactante a 1 % y es evaluada en un intervalo de 0 a 100 °C, midiendo la intensidad de luz transmitida a través de dicha disolución. En la “Figura 1.7” se muestran los PN de diferentes tipos de surfactantes no iónicos [19].

Dependiendo de la estructura química del anión o catión de la sal, éstas modifican el potencial químico de la disolución, provocando cambios en el PN [20]. Ejemplos de esto son el incremento en el PN de 38 a 62 °C al adicionarse NaCl a una solución de amitriptilina; y por el contrario, la disminución en el PN de 38 a 34 °C en la adición de urea a la misma solución de surfactante. Una aplicación práctica de los surfactantes con relación a su PN ha sido para sistemas en los que es necesario una cierta generación de espuma. Así, el surfactante no iónico tritón C-32 con PN = 23 °C, es ideal para aplicaciones que involucren la formación de espuma a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas mayores se recomienda el tritón-X100 cuyo PN = 66 °C [18,19].

Tensoactivo no iónico (Fórmula condensada)	$n$ Número de carbonos de la porción hidrofóbica lineal o ramificada	$m$ Número de grupos etoxilatos de la porción hidrofílica	Punto de nube (°C)
$C_nE_m$	6	4	63.8
		5	75
		6	83
	10	6	60.3
		8	84.5
		10	95
	12	9	87.8
		10	95.5
		11	100.3
	16	8	65
		9	75
		12	92
$IC_nE_m$	6	6	78
	10	6	27
$TC_nE_m$	13	9	34
	16	12	48
$TC_nPE_m$	8	9	64.3
$XC_nE_m$	12	9	75
	16	11	80
$NC_nPE_m$	9	8	34
	9	10	75
	12	9	33
	12	15	90

Donde:  
 $E_m = (OC_2H_4)_mOH$ : grupo etoxilato  
 $C_n = C_nH_{2n+1}$ : *n*-alquil  
 $IC_n = \left( C_{\frac{n-2}{2}}H_{\frac{n-1}{2}} \right)_2 CHCH_2$  -: *iso*-alquil  
 $TC_n = \left( C_{\frac{n-1}{3}}H_{\frac{2n-1}{3}} \right)_3 CH$  -: *ter*-alquil  
 $TC_nP = t-C_nH_{2n+1}C_6H_4$  -: *ter*-alquil-fenil  
 $XC_n = c-(C_nH_{2n})$  -: *ciclo*-alquil  
 $NC_nP = n-C_nH_{2n+1}C_6H_4$  -: *n*-alquil-fenil

Figura 1.7. Valores del PN para diferentes tipos de surfactantes no iónicos.

### 1.1.3.5 Temperatura de Krafft

Una característica importante en la utilización de surfactantes iónicos es la temperatura de Krafft, TK, ya que marca el límite inferior del intervalo de temperaturas en el que las moléculas de las sustancias anfifílicas pueden asociarse para formar micelas. Para las disoluciones acuosas de sustancias anfifílicas con concentración superior a la concentración micelar crítica, CMC, se produce una separación en dos fases por debajo de la temperatura de Krafft. Una de las fases contiene una pequeña cantidad de unímeros de surfactante inmersos en un gran volumen de agua, mientras que la otra está formada por cristales hidratados.

Entre los diversos factores que influyen en el valor de temperatura de Krafft de un surfactante iónico, podemos señalar:

a) Longitud de la cadena alquílica apolar:

La temperatura de Krafft aumenta mucho cuando aumenta la longitud de la parte hidrófoba. Esta variación puede ser atribuible a la disminución de la solubilidad del surfactante o a la estabilidad de la fase cristalina, ya que las interacciones de van der Waals, que se oponen a la solubilización de los cristales hidratados, aumentan con la

longitud de las cadenas alquílicas incrementando la temperatura de Krafft [21].

### b) Contraíón:

La temperatura de Krafft también puede verse afectada por la naturaleza del contraíón. Así, se ha observado un incremento en el valor de TK de forma paralela a la serie de Hofmeister. Esta serie ordena los iones de acuerdo con su capacidad para distorsionar la estructura del agua en su entorno [22]. Los iones hidratados más débilmente pueden ser adsorbidos con mayor facilidad y disminuyen la repulsión entre los grupos polares, facilitando así la formación del cristal hidratado. La carga de los iones fuertemente hidratados está parcialmente apantallada por las moléculas de agua, por lo que estos contraíones son menos efectivos en la reducción de la repulsión de las cargas de los grupos polares [23].

### c) Estructura de la cabeza polar:

El volumen de la cabeza polar tiene poca influencia en los valores de la temperatura de Krafft, lo que podría ser debido al hecho de que la transición de micelas a cristales hidratados, no supone grandes cambios en la solvatación de la cabeza polar [24]. El aumento en el número de cadenas alquílicas unidas a la cabeza polar, produce una disminución de los valores de TK atribuible a factores estéricos, puesto que se dificulta el acercamiento entre la cabeza polar del surfactante y su contraíón, con la consecuente reducción de las interacciones ion-ion que conducen a la formación del cristal hidratado [25].

### **1.1.3.6. PIT**

El PIT es un método fisicoquímico para la formación de nano-emulsiones consiste en la inversión de fases produciéndose la inversión de una emulsión O/W a una emulsión W/O, o viceversa, al variar la temperatura. A esa temperatura (específica de cada surfactante) se le ha llamado Temperatura de Inversión de Fase PIT (Phase Inversion Temperature) y es aquella donde la afinidad del surfactante es la misma para ambas fases, lo que indica la equivalencia conceptual de los términos PIT y THLB, aunque la correlación entre ambos no es perfecta ya que la PIT se basa en una metodología experimental bien definida tomando en cuenta el ambiente fisicoquímico [26]. La PIT

está limitada a los surfactantes no-iónicos y al intervalo de temperaturas en que el agua se encuentra en estado líquido [27]; originalmente la PIT se refería a la temperatura a la cual el surfactante cambiaba su afinidad hacia la fase acuosa por la afinidad a la fase oleosa debido a la deshidratación de la cadena polioxietilénica. El método PIT consiste en llevar al sistema a un cambio rápido de temperatura desde una temperatura igual o inferior a la PIT hasta una temperatura superior a la misma. [28].

### 1.1.3.7 Parámetro de empaquetamiento.

La teoría del parámetro de empaquetamiento, introducida por Israelachvili y Ninham en 1976 presenta la mejor explicación para ayudar en la comprensión de las formas en las que los surfactantes se auto-agregan. Este parámetro  $N$  se define como la relación entre el volumen  $V$  de la cadena hidrofóbica del surfactante y el producto entre el área ocupada por la cabeza polar  $a$  y la longitud  $l$  de la cadena hidrofóbica del surfactante:

$$N = \frac{V}{a \cdot l}$$

El valor de este parámetro indica el tipo de estructura hacia la que el surfactante tiende a agregarse. Si tiene la forma de un cono, tenderá a formar micelas esféricas, para lo que el valor de  $N$  debería ser de aproximadamente 0.33. Si la forma es más parecida a un cono truncado, entonces formará micelas cilíndricas con un valor de  $N$  entre 0.33 y 0.5. Para un surfactante con forma de cilindro el tipo de agregado más favorable es la bicapa, estando el valor de  $N$  alrededor de 1. Consecuentemente, en las estructuras de forma de disco y de vesículas los valores de  $N$  deben situarse en el rango de 0.5-1, aunque más bien cercanos a la unidad. Si los surfactantes tienen forma de cono truncado el surfactante tenderá a formar estructuras inversas para las que  $N > 1$ . La formación de vesículas es por consiguiente posible sólo cuando el parámetro alcanza un valor óptimo que permita la formación de una bicapa; aparte de otras condiciones que deberán presentar los surfactantes.

De todos modos el valor de este parámetro tiene que ser considerado con precaución y como un indicador pues no es capaz de predecir con total exactitud, ya que la determinación de su valor es difícil y en muchos casos existe un cierto margen de error.

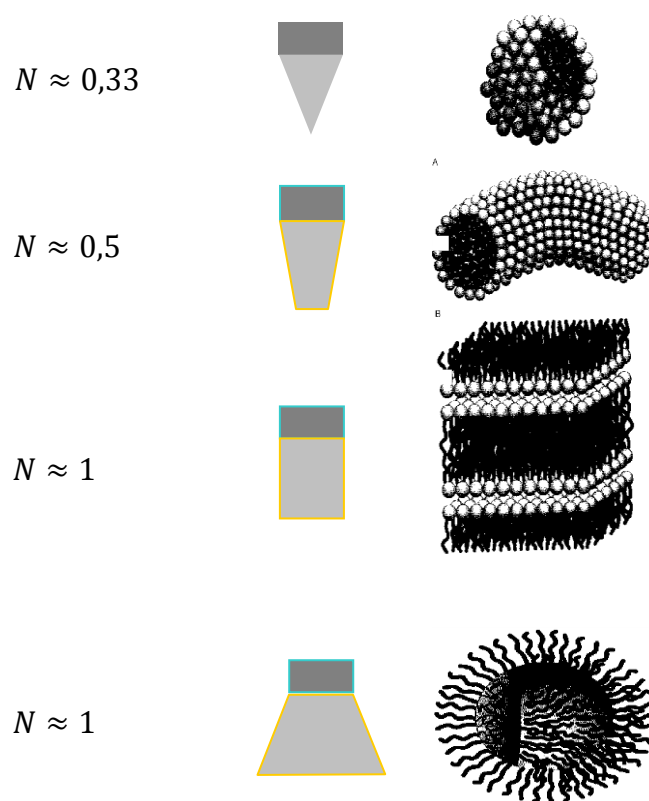


Figura 1.8. Representación de la correlación entre la geometría de un surfactante y el tipo de estructuras formadas al agregarse.

## 1.2 Aceites y ceras naturales: tipos y aplicaciones en la industria.

### 1.2.1 Aceites vegetales y animales

Los aceites naturales son en general ésteres formados por la condensación (unión) de ácidos grasos con glicerol. Constituyen los compuestos más estables, no son fácilmente degradables, no se disuelven en el agua y tienen menor densidad que esta. Algunos autores lo definen como un líquido graso, que se obtiene especialmente de diversos vegetales y se utiliza con fines alimenticios, energéticos o lubricantes. Igualmente se deterioran químicamente con el tiempo, debido al proceso de oxidación; este proceso se conoce como rancidez, el cual constituye una de las principales causas de pérdida de la calidad de alimentos con un alto grado de lípidos. [29].

Por un lado dentro de los aceites naturales se encuentran los aceites vegetales los cuales son compuestos orgánicos obtenidos a partir de semillas u otras partes de las plantas en cuyos tejidos se acumula como fuente de energía. Algunos no son aptos para

consumo humano, como el de ricino, *Jatropha curcas* o algodón [29]. La composición química de los aceites vegetales corresponde en la mayoría de los casos a una mezcla de 95% de triglicéridos (triésteres formados por la reacción de los ácidos grasos) y 5% de ácidos grasos libres, esteroides, ceras y otros componentes minoritarios [30].

Por otro lado se encuentran los aceites animales. Estos aceites tienen por lo general más consistencia que los aceites vegetales, y están formados por una mezcla de principios neutros cuales son; la oleína, líquida, que lleva en disolución otros sólidos, como son la estearina, palmitina, cetina, etc., según las varias clases de aceites, y de estos principios así como de sus proporciones relativas resultan las diversas propiedades que los distintos aceites animales, según sus diferentes procedencias, presentan. Todos estos principios se descomponen bajo la influencia de los álcalis y forman, por una parte, glicerina o principio dulce de los aceites, y por otra los ácidos grasos oleico, esteárico, margárico, etc., que combinándose con los álcalis forman jabones. [30]

### **1.2.2 Ceras naturales**

Podemos clasificar las ceras en ceras naturales o artificiales. Dentro de las ceras naturales encontramos aquellas que son vegetales y otro tipo de ceras animales. Las ceras naturales se tratan de ésteres de alcoholes grasos formados en la naturaleza por la unión de alcoholes y ácidos de alto peso molecular y con los que hay asociados uno o más de los siguientes componentes libres: ácidos grasos, alcoholes y esteroides, hidrocarburos y lactonas y otros compuestos de condensación.

Los componentes varían en cantidad y número de acuerdo con la fuente de procedencia de las ceras. Los glicéridos (grasas), fitoesteroides, terpenos, resinas, compuestos carbonílicos de larga cadena, y los pigmentos de flores también están presentes en proporciones muy pequeñas.

Las ceras de abejas, la cera carnauba y la cera candelilla son las ceras naturales más importantes., desde el punto de vista técnico y comercial.

Las ceras naturales junto con las minerales y artificiales, se usan en todas las áreas de aplicación industrial. Las aplicaciones incluyen preparaciones para limpiar, pulir, y conservar suelos, mobiliario, y superficies de carrocería de coches; la industria de velas;

la producción de fármacos, cosméticos, y confitería (observando la aprobación legal apropiada); para metal y cerámica; técnicas de recubrimiento; pintura; recubrimientos; producción de compuestos de papel carbón. [31, 32]

### **1.2.2.1 Ceras Vegetales**

En el caso de las ceras vegetales, como su propio nombre indica provienen de plantas.

Uno de los casos más comunes de ceras vegetales es la cera Carnauba la cual es la cera vegetal más utilizada tanto desde el punto de vista económico como por sus aplicaciones.

La cera Carnauba es una de las más duras y de mayor punto de fusión de las ceras naturales. Tiene una composición basada principalmente en: ésteres, alcoholes, ácidos orgánicos e hidrocarburos (parafinas). A temperatura ambiente tiene un débil olor aromático y un aroma semejante al heno muy característico en estado fundido. La cera Carnauba es compatible con casi todas las ceras naturales y artificiales. En caliente es completamente soluble en la mayoría de los disolventes no polares y es miscible con ellos en todas las proporciones por encima de su punto de fusión. Al enfriarse, la cera precipita de la disolución para formar una pasta sólida. La cera Carnauba sólo es parcialmente soluble en disolventes polares, incluso en caliente, y ligeramente soluble a temperatura ambiente.

Los puntos de fusión, solidificación, y de gota así como la dureza de otras ceras aumenta al añadir pequeñas cantidades de cera Carnauba. Con parafinas, la adición de cera carnauba suprime su tendencia hacia la cristanilidad.

El amplio uso de la cera carnauba está en la producción de agentes de conservación y limpieza (pulimentos para suelo, emulsiones autobrillantes, emulsiones de sellado, limpiadores en aerosol, etc.); y pulimentos para el mobiliario, automóviles, y zapatos (productos en base solvente, base agua o mixtos) basados en su facilidad para ser dispersada y su habilidad para formar pastas. Se utiliza en la industria farmacéutica (e.g., como pulimentos para las píldoras), en la industria cosmética (como lápices de labios), como agentes de desmoldeo para la panadería y productos de confitería y como aditivos en la producción de goma base para el chicle.

En el procesado de polímeros se usa esta cera en preparaciones desmoldeantes y en pequeña escala, como lubricante. La industria del barniz usa la cera carnauba como un aditivo para recubrimientos. En la industria del cuero, se utiliza la cera carnauba para productos de acabado, de limpieza, y tintas. También está aceptado su uso para recubrimiento, autobrillante y protector de cítricos. [33]

La cera candelilla es otro tipo importante de cera vegetal, esta se obtiene de la purificación por refinado con tierras decolorantes de la cera cruda o del blanqueo con peróxido de hidrógeno. También puede someterse a una desresinificación y posterior blanqueo con ácido crómico, pudiéndose obtener productos que son casi blancos.

La cera de Candelilla es una cera dura, quebradiza, muy similar a la cera carnauba en cuanto a la solubilidad en disolventes orgánicos polares y no polares. La composición de esta cera está basada principalmente en hidrocarburos, resinas, ésteres, alcoholes y ácidos orgánicos. La cera tiene un color (marrón - marrón amarillento - amarillo pálido), y el grado de pureza, varían y dependen del clima, tiempo de cosecha, región, y edad de las plantas cosechadas.

La cera Candelilla se utiliza en preparaciones de limpieza clásicas y pulimentos (como un componente de cremas para zapatos y otros pulimentos para el cuero) en mobiliario, automóvil, y pulimentos del suelo. Debido a su particular composición, esta cera puede usarse en combinación con otras ceras naturales y artificiales. Su uso en pulimentos para suelos está muy limitado por su alto contenido de resina. La cera Candelilla también se usa en la producción de velas, recubrimiento del papel y cartón, adhesivos hotmelt, y en el procesamiento de polímeros.

También se ha aceptado para el uso en las industrias cosméticas, farmacéuticas, y alimentaria. El uso principal de la cera candelilla en la industria cosmética, es la producción de lápiz de labios. También se usa la cera Candelilla como un pulimento para las píldoras y en la producción de goma de mascar y confitería.

Se conocen muchas otras ceras vegetales, y se ha investigado la composición de algunas de ellas. Sin embargo, son de muy limitada importancia y entre ellas se encuentran la cera de Japón, la cera de la alfalfa, la cera del cáñamo, la cera del lino, cera del cereal, cera del café, cera de esparto, cera de bambú, cera de corcho, cera de algodón, cera de



té, entre otras. [34].

### 1.2.2.2 Ceras Animales.

Son como su nombre indica las ceras que proceden de la segregación de ciertos insectos o animales propiamente dichos.

Dentro de las ceras animales destacan las ceras de abeja. La cera de abeja cruda contiene pigmentos, polen, propolis, etc. que actúan como cementos en la construcción del panal. Por tanto dependiendo del origen, la cera puede tener un color amarillo, naranja o marrón oscuro.

La cera de abeja es moderadamente dura y se vuelve plástica y moldeable al calentarla con las manos; no es cristalina y al cortarla produce superficies mates. Su olor es característico a miel y se intensifica al fundir. Es ligeramente soluble en solventes orgánicos en frío y completamente soluble cuando se calientan hasta su punto de ebullición.

Cuando la cera de abejas es blanqueada (Cera Alba), tiene un color entre crema y marfil y es prácticamente inodora e insípida.

La composición de la cera de abeja está basada en 70/80% de ceras éster, 10/15% de ácidos libres y 10/20% de parafinas.

Generalmente se acepta que el constituyente principal de la cera de abeja es el palmitato de miricilo, otros ácidos y ésteres derivan del cerotico  $C_{27}$ , mesílico  $C_{31}$ , montánico  $C_{29}$  y neocerótico  $C_{25}$  y los hidrocarburos saturados (parafinas) son el pentacosano ( $C_{25}$ ), heptacosano ( $C_{27}$ ) nanocosano ( $C_{29}$ ) y hentriacontano ( $C_{31}$ ).

La mayoría de la cera de abeja blanqueada se usa en cosméticos y productos farmacéuticos (para regular la consistencia de los lápices de labios, cremas, ungüentos y supositorios), en el sector alimenticio como agente de desmoldeo y como pulimento en piezas duras de confitería. [35]

### 1.3. Emulsiones

Una emulsión es una mezcla de dos fases líquidas inmiscibles donde una fase se dispersa en otra. Básicamente, una emulsión consiste en una fase continua que se conoce como fase externa, donde se dispersan las gotas, y una fase dispersa que se define como fase interna o discontinua [36]. Las emulsiones se encuentran en diferentes industrias como la alimentaria, farmacéutica, agrícola, cosmética y petrolera [37]. Una emulsión no contiene solo agua y aceite. También puede contener algunas partículas sólidas e incluso gas. Inherentemente, una emulsión es un sistema inestable debido al contacto desfavorable entre las fases de aceite y agua. Aunque, algunas emulsiones son estables como resultado de tamaños de gota pequeños y la existencia de una película interfacial, que rodea las gotas [36, 38, 39].

Para formar una emulsión se requiere una fuerza mecánica para dispersar una fase en otra. Las emulsiones formadas sin agregar ningún material activo de superficie no serían estables, y las fases de la emulsión comenzarían a separarse en diferentes capas en función de sus diferencias de densidad. Por lo tanto, la adición de surfactantes es necesaria para hacer una emulsión estable durante un período de tiempo prolongado.

#### 1.3.1. Tipos de emulsiones.

Esencialmente, hay tres tipos de emulsiones que son agua en aceite (W / O), aceite en agua (O / W) y emulsiones complejas como agua-en-aceite-en-agua (W / O / W). La emulsión compleja también es conocida como emulsión múltiple [40]. Los tres tipos de emulsión se muestran en la “Figura 1.9”.

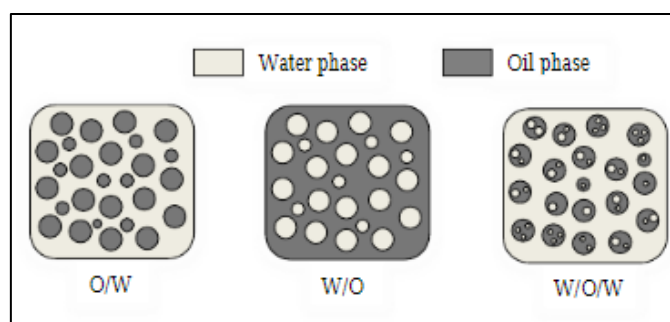


Figura 1.9. Clasificación de las emulsiones.

Típicamente, si el aceite es la fase dispersa, la emulsión se llama O / W, pero si el medio acuoso es la fase dispersa, la emulsión se llama W / O [41]. Por otro lado, las emulsiones múltiples son sistemas complejos.

### 1.3.1.1 Emulsiones de agua en aceite (W / O)

Una emulsión de agua en aceite es el tipo de emulsión en la que la fase continua suele ser hidrófoba, como el aceite, y la fase dispersa es agua [42]. Más del 95% de las emulsiones de petróleo crudo formada en el campo petrolero es del tipo W / O [43]. Las emulsiones W / O contienen tres sustancias tales como; un aceite, un surfactante y agua como se muestra en la “Figura 1.10”.

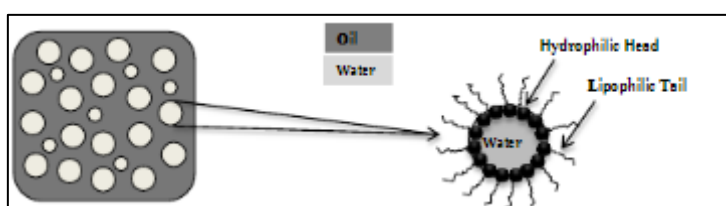


Figura 1.10. Emulsión de agua en aceite (W/O).

Estas composiciones juegan un papel muy importante en la formación de emulsiones W / O [44]. Varios estudios han demostrado que la estabilidad es la característica más importante en la emulsión W / O y, en general, estas emulsiones son estabilizadas con surfactantes naturales como la resina y los asfaltenos [45]. Fingas y Fieldhouse [46] investigaron que la mezcla de W / O se clasifica en cuatro estados: agua estable, mesostable, inestable y arrastrada. Las emulsiones estables son de color marrón y contienen de 60 a 80% de agua. Las emulsiones mesostables se funden en marrón o negro y tienen propiedades entre emulsiones estables e inestables, como las emulsiones O / W. Las emulsiones inestables son las emulsiones que se separan rápidamente en agua y aceite en dos fases en poco tiempo. Finalmente, el agua arrastrada es de apariencia negra y tiene de 30 a 40% de contenido de agua durante algunas horas. Eventualmente, se mantendrá alrededor del 10% en un período de una semana. Entre estas clases, solo las emulsiones estables y mesostables podrían catalogarse como una emulsión.

### 1.3.1.2 Emulsiones de aceite en agua (O / W)

Una emulsión de aceite en agua es la emulsión en la que el aceite actúa como fase dispersa y el agua como medio de dispersión o fase continua, como se muestra en la “Figura 1.11”. En la industria del petróleo, la emulsión de W / O u O / W puede causar enormes pérdidas financieras si no se trata adecuadamente [47]. Sin embargo, las emulsiones de W / O son más comunes que O / W, por lo que las emulsiones de O / W a menudo se señalan como emulsiones inversas.

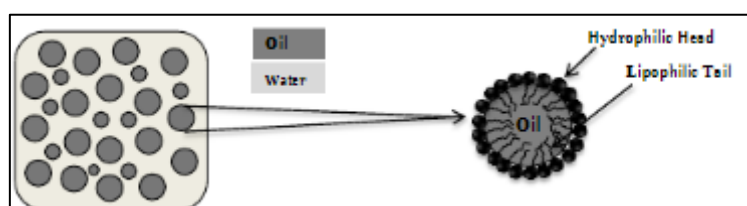


Figura 1.11. Emulsión de aceite en agua (O/W).

### 1.3.1.3 Emulsiones múltiples.

En algunos casos se pueden encontrar emulsiones múltiples como agua en aceite en agua (W / O / W) y aceite en agua en aceite (O / W / O). Usualmente, las emulsiones múltiples se estabilizan usando una combinación de surfactantes hidrófilos e hidrófobos. Las emulsiones múltiples son más complejas y contienen gotas muy pequeñas suspendidas en gotas más grandes que también se dispersan en una fase continua. Por ejemplo, las emulsiones de W / O / W consisten en gotas de agua atrapadas en gotas de aceite más grandes que se suspenden secuencialmente en una fase de agua continua como se muestra en la “Figura 1.9” Además, estas emulsiones requieren que se presenten al menos dos emulsionantes en el sistema, uno el emulsionante debe tener un nivel bajo de HLB, y el otro debe tener un nivel alto de HLB. [48,49,50,51]

### 1.3.2 Técnicas de obtención de emulsiones

El proceso de emulsificación está relacionado con un firme incremento de la interfase entre la fase grasa y la fase acuosa. Este proceso no está favorecido energéticamente. La energía libre,  $\Delta G$ , necesaria para crear una unidad de superficie se denomina la energía libre superficial y se define en términos de energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \gamma \Delta A$  donde  $\gamma$  es la tensión superficial. La energía libre superficial es igual a la tensión superficial de un líquido, y por lo tanto se puede expresar tanto como energía por unidad de área ( $J/m^2$ ) o por la fuerza por unidad de distancia ( $N/m$ ). La inestabilidad de una emulsión se debe al aumento del área, que produce un incremento en la energía libre de Gibbs. Hay dos caminos para disminuir, manteniéndose el volumen constante, la cantidad de energía necesaria para la producción de la emulsión. El primero es disminuir la tensión interfacial; el segundo es favorecer la formación de gotas muy grandes, esto es, disminuir la extensión de la interfase. Mientras la primera aproximación es fácil de desarrollar (por ejemplo, en el caso de microemulsiones es casi cero y la formación de microgotas es espontánea; el sistema es termodinámicamente estable), la segunda aproximación no es realizable por la dependencia de la estabilidad de la emulsión con el tamaño de gota.

Debemos observar que la formación de la emulsión requiere una cantidad de energía mayor que la calculada de acuerdo con la fórmula previa por dos razones. En primer lugar una introducción directa de energía es difícil técnicamente hablando: de hecho la agitación de una emulsión convierte la mayor parte de la energía en calor a causa de la fricción por la viscosidad. En segundo lugar la estabilización de gotas con respecto a la coalescencia implica la existencia de una barrera de energía que evite la división de una gota en dos gotas más pequeñas, y la formación de una emulsión requiere que la cantidad de energía introducida en el sistema exceda esta barrera.

Como ya se ha indicado, las emulsiones son sistemas lejos del equilibrio termodinámico. Por consiguiente, sus propiedades no dependen sólo de variables de estado, como la temperatura y la composición, sino también del método usado para la preparación de la emulsión. De ahí la importancia del estudio de los diferentes mecanismos de preparación de emulsiones. Ya que, aunque no es posible establecer reglas generales para los procesos de preparación de emulsiones, sí es posible, sin embargo, destacar algunos factores importantes, que controlan dichos procesos de

preparación y que influirán, por tanto, en la estabilidad de la emulsión.

Cabe preguntarse entonces qué determina la estructura O/W o W/O de la emulsión final. En respuesta a esta cuestión, podemos decir que la formación y estabilidad de las gotas, y por ende de la emulsión, depende de dos factores competitivos:

- a) La migración del surfactante en la superficie de las gotas (proceso de estabilización).
- b) La coalescencia de las gotas (proceso de desestabilización). Hay que considerar que la fase caracterizada por la mayor velocidad de coalescencia será la fase continua.

La formación de emulsiones y la estabilidad se ven afectadas también por la secuencia y metodología usada para la mezcla de los componentes de la emulsión. Por ejemplo, podemos disolver el emulsionante o en el aceite o en la fase acuosa; la emulsificación puede ser llevada a cabo simplemente mezclando todos los componentes juntos o añadiendo despacio un fluido sobre el otro, etc. Se puede decir incluso que el diámetro medio de gota depende de la intensidad y la cantidad de energía introducida por la técnica de preparación empleada.

La energía química puede ser usada para obtener emulsiones. Hay varias maneras de hacerlo así, como, por ejemplo, usando gradientes de concentración o de presión osmótica para formar pequeñas gotas en la región interfacial.

Se revisarán a continuación los métodos más usados para preparación de emulsiones.

### **1.3.2.1 Método de micronización**

En primer lugar trataremos el método de micronización. El camino más simple para la obtención de una emulsión es proporcionar energía mecánica al sistema. Este propósito puede ser fácilmente alcanzado usando agitadores mecánicos, homogeneizadores o por efectos de cavitación por ultrasonidos. La dispersión mecánica puede llegar a ser difícil cuando los fluidos a emulsionar tienen muy diferentes viscosidades. Se ha observado que no es posible dispersar un líquido A en un líquido B cuando la viscosidad de A es casi cuatro veces la viscosidad de B, así ocurre, por ejemplo, con sustancias resinosas en agua. En este caso una metodología alternativa es la producción de una emulsión B/A

seguida de una inversión de fases, obteniendo la emulsión A/B [52,53].

Por una parte, una emulsión puede ser obtenida simplemente por la agitación de dos fluidos junto con el emulsionante.

Además, se puede recurrir al proceso de emulsificación por ultrasonidos que usa la producción súbita y el consecuente colapso de las gotas de aire en el líquido. Este colapso, que produce un gran incremento de la presión local, es capaz de destruir una gota. La emulsificación por “sonicación” presenta problemas en términos de reproducibilidad debido a la dificultad de controlar los núcleos de cavitación (dominios donde la presión del líquido es menor que la presión del vapor). La ley de Laplace regula la forma de las gotas. Esta ley establece que la presión en la interfase, dirigida hacia el centro de la gota, puede ser calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_{Laplace} = 2 \cdot \gamma \cdot A \cdot d$$

Se puede calcular la presión necesaria para dividir una gota en dos más pequeñas (obviamente presiones mayores son necesarias para obtener gotas más pequeñas). También es posible demostrar que el radio medio de la gota depende de la energía introducida por unidad de volumen.

### **1.3.2.2 Método de inversión de fase**

Otro método para la obtención de emulsiones es el método de inversión de fase. En esta estrategia, una emulsión O/W se prepara a partir de una emulsión W/O y una inversión de fase obtenida usando un mecanismo similar al que conduce a las microemulsiones bicontinuas [54]. Con un bajo contenido en agua, en función de cada surfactante, la emulsión W/O no es conductora y el sistema está constituido por gotas de agua en aceite. Valorando esta emulsión con agua, se aprecia que la conductividad aumenta, alcanza un máximo y finalmente decrece. La adición de agua crea un medio continuo que desarrolla la formación de una dispersión de gotas de aceite en agua.

En este procedimiento, el surfactante debe estabilizar, incluso temporalmente, tanto la emulsión directa como la inversa. Hablando de manera general, la naturaleza anfifílica del surfactante hace posible esta estabilización transitoria. La fuerza conductora para el proceso de inversión completa está relacionada con la migración masiva del surfactante desde el aceite hasta la fase acuosa. La principal ventaja de esta metodología es que la

emulsión puede ser obtenida sin trabajo mecánico.

Para producir una emulsión O/W el emulsionante es solubilizado en aceite y el agua es añadida lentamente bajo agitación continua. De esta manera se obtiene una emulsión W/O. Manteniendo la adición de agua, la viscosidad del sistema disminuye hasta que la concentración de agua alcanza el 50-70 % en peso. Con una mayor adición de agua la emulsión atraviesa el punto de inversión de fases (de W/O a O/W); fenómeno que va acompañado de una fuerte disminución de la viscosidad.

### **1.3.2.3 Método de la temperatura de inversión de fase**

Se pueden obtener pequeñas gotas al emulsionar dos fluidos a una temperatura unos grados por debajo del punto PIT del surfactante. En el punto PIT, la tensión interfacial decrece muchísimo haciendo posible la formación de gotas muy pequeñas. Realizando un rápido enfriamiento de 25-30 °C de emulsiones preparadas a la temperatura HLB se obtienen emulsiones con estabilidad cinética. Una vez terminado el proceso de “fragmentación” la temperatura se disminuye poco a poco. Las emulsiones así preparadas son realmente muy estables, en muchos casos son nanoemulsiones que no se ven afectadas por la coalescencia o la floculación [55,56].

### **1.3.3 Caracterización básica de emulsiones**

En lo referente a la clasificación de emulsiones, una usada ampliamente está basada en la polaridad de la fase continua comparada con la de la fase dispersa. En casi todas las aplicaciones el agua es uno de los dos fluidos, mientras que el otro fluido se caracteriza por tener una baja constante dieléctrica y, normalmente, es llamada aceite. Las dispersiones de gotas de agua en aceite o gotas de aceite en agua se conocen como emulsiones de agua en aceite (W/O) y emulsiones de aceite en agua (O/W) respectivamente.

El método más simple para establecer la naturaleza de una emulsión (O/W ó W/O) es verificar la miscibilidad con disolventes acuosos y apolares. Una emulsión constituida por una dispersión de gotas de aceite en agua puede ser fácilmente diluida con agua, y, viceversa, una emulsión constituida por gotas de agua en aceite puede ser fácilmente diluida con aceite, sin separaciones de fase detectables en un período de tiempo suficientemente corto. Esta prueba puede ser realizada con un microscopio óptico.



### 1.3.4 Aplicaciones de las emulsiones

Las aplicaciones de las emulsiones en sus distintas formas son extremadamente variadas en el campo industrial y tecnológico. Las emulsiones no sólo mejoran, simplifican o abaratan métodos convencionales sino que en muchas ocasiones posibilitan el desarrollo de nuevas tecnologías. Los emulsionantes empleados son de particular interés ya que sus efectos son conseguidos con pequeñas cantidades de los mismos. De todos modos, es frecuente que sea necesaria la adición de agentes humectantes, solubilizadores, espesantes o agentes que impidan la degradación química o microbiológica [57].

Se muestran a continuación un amplio ramillete de aplicaciones de las emulsiones:

a) Industria cosmética.

Como el caso de cremas (protectoras, limpiadoras, de noche, ...) y emulsiones de grasas y aceites basadas en emulsiones del tipo W/O. Igualmente, emulsiones de aceites esenciales del tipo O/W, emulsiones de parafinas, de ácido esteárico, de lanolina, de silicona, pastas dentífricas, espumas de baño, lociones capilares, etc., todas ellas con emulsiones O/W.

b) Industria farmacéutica.

Caso de ungüentos, que son emulsiones W/O, supositorios basados en emulsiones W/O, liposomas activos, etc.

c) Industria agraria.

Productos para tratamiento de suelos, aditivos fertilizantes, agentes de limpieza para frutas y hortalizas, agentes de limpieza y otros tipos de limpiadores análogos.

d) Industria alimentaria.

Las aplicaciones son especialmente numerosas dentro de este campo. Se emplean emulsiones W/O en panadería y pastelería, en la preparación de margarinas, de chocolates, emulsiones O/W para prevenir el apelmazamiento de azúcar, emulsiones W/O con reblandecedores de caramelos y chicles, emulsiones W/O en aditivos para heladería, en la industria de bebidas, como solubilizadores de esencias y sabores, en salsas, emulsiones W/O como colorantes alimentarios, etc.

e) Industria química.

Se recurre a emulsiones tanto O/W como W/O para acelerar la cinética de algunas reacciones, en procesos de extracción o en procesos con catálisis micelar, entre otros. Es este un campo sobre el que se están focalizando grandes esfuerzos en investigación y que se quiere destacar en este trabajo por su importancia económica y medioambiental, fundamentalmente en lo que a procesos de síntesis y fabricación de productos orgánicos se refiere. [58, 59].

### **2. Objetivos.**

El objetivo principal de este trabajo fin de grado ha sido estudiar la formulación de emulsiones naturales de aceites y ceras en agua, utilizando unos novedosos emulsionantes naturales. Se ensayará como fase grasa un aceite vegetal líquido incoloro derivado de la oliva y una cera vegetal sólida, la cera carnauba. Esto va a permitir evaluar la viabilidad de estos emulsionantes en la elaboración de cremas naturales con certificado ecológico para la industria química y cosmética.

Para conseguir este objetivo se ha tenido que:

1. Caracterizar las propiedades más importantes de los surfactantes naturales empleados como son su concentración micelar crítica, temperatura de punto de nube o valor HLB (equilibrio hidrofílico-lipofílico). Estos valores se han comparado con otros emulsionantes artificiales de uso habitual en la industria cosmética.
2. Obtener emulsiones estables de un aceite natural en agua (aceite vegetal). Se determinará el valor de HLB de los aceites que se empleen, y se seleccionarán los mejores emulsionantes y métodos de emulsificación (ej: emulsificación directa/inversa, volúmenes de fase dispersa/continua, concentración de emulsionante, tipo de agitación). Se analizará y comparará la consistencia y estabilidad de las emulsiones conseguidas con dos productos comerciales, un gel de baño con aceite de oliva y una leche corporal.
3. Obtener emulsiones estables de cera carnauba en agua, utilizando los mejores emulsionantes y métodos de emulsificación obtenidos en los estudios con aceites.

### 3. Materiales y Métodos

#### 3.1. Equipos de agitación usados para emulsificación

##### 3.1.1 Agitador magnético

La agitación magnética es la más ampliamente utilizada en el laboratorio. Se basa en la rotación de un campo magnético externo que induce a girar un imán introducido en la disolución a mezclar. El campo magnético es variable a voluntad del operador, lo que da la posibilidad de tener diferentes velocidades de giro en la disolución del matraz a mezclar. Para tal fin se dispone dentro del matraz una varilla imantada (núcleo magnético) recubierta de teflón, polipropileno o vidrio Pyrex. Generalmente se utiliza la versión de recubrimiento de teflón, material inerte que evita la contaminación de la mezcla de reacción. Estas varillas, denominadas núcleos magnéticos, tienen diferentes medidas y formas con el fin de adaptarse a todas las necesidades de agitación: medida del matraz, tipo de matraz de fondo redondo o plano, diferentes viscosidades de las soluciones. Este tipo de agitación es adecuado para reacciones a pequeña y mediana escala. Pierde su efectividad en volúmenes grandes, generalmente superiores a 1 litro, o mezclas muy viscosas. Es por ello por lo que a lo largo de nuestros experimentos utilizaremos este tipo de agitación con mezclas poco viscosas ya que conforme vayamos aumentando la viscosidad será imposible utilizar este método de agitación. [60].



Figura 3.1 Núcleos magnéticos



Figura 3.2. Agitador magnético.

Los equipos utilizados en los experimentos fueron un Agitador Agimatic-N (Selecta, Barcelona, España), Agitador Multimatic 9-N sin calefacción (Selecta, Barcelona, España). El control de velocidad del multimatic es individual para cada uno de los nueve puestos disponibles. Velocidad máxima 1600 rpm. Para termostatar los vasos de precipitados (250 ml de volumen total) agitados se introduce el agitador multipuesto en una cámara de metacrilato con control de temperatura 25-60 °C, por aire caliente. Con ambos agitadores se han utilizado agitadores magnéticos teflonados 8 Ø x 40 mm de largo

### **3.1.2 Agitador de varilla**

La agitación de varilla es otro tipo de agitación que se ha utilizado para agitar fluidos de viscosidad media. Por tanto, haremos uso de este tipo de agitación en los casos que sea difícil agitar la mezcla con la agitación magnética. La agitación en varilla, a diferencia de la agitación magnética no necesita núcleos magnéticos, es decir, no existe un campo magnético para realizar dicha agitación. En este caso será necesaria la corriente eléctrica y el aparato consta de tres partes. Una primera parte que es el pie o sustento en el que va colocado el dispositivo que contiene el motor. La segunda parte es propio dispositivo, dentro del cual se coloca la varilla homogeneizadora, y en tercer lugar la varilla homogeneizadora que gracias al movimiento proporcionado por el motor, que transforma la energía eléctrica en energía mecánica es capaz de homogeneizar la mezcla que se desea. [61]

En nuestro caso el dispositivo utilizado es un agitador mecánico superior RZR 1 de la empresa Heidolph (Alemania), que tiene 10 niveles de velocidad. En un primer momento se iniciaba la agitación con un nivel de velocidad 1, y posteriormente en el caso de que la mezcla siguiera siendo viscosa y a niveles bajos de revolución siguiera siendo imposible agitar la mezcla se procedía a aumentar el nivel de velocidad hasta alcanzar una buena agitación. Además, a lo largo de los experimentos la varilla ha de quedarse sumergida en el vaso, un poco por encima del fondo para evitar el choque contra el cristal del vaso. El equipo utilizado en los diferentes experimentos se encuentra en la “Figura 3.3”.



Figura 3.3. Agitador de varilla utilizado en laboratorio.

### 3.1.3 Homogeneizador Ultraturrax T-25

El método de agitación del homogeneizador Ultraturrax es similar al de la agitación por varilla, donde se convierte energía eléctrica en energía mecánica. Sin embargo, este tipo de agitación difiere de la agitación por varilla en que aporta mucha más energía a la mezcla, pero no puede emplearse cuando el fluido posee una viscosidad alta. Estos dispositivos tienen un amplio margen de revoluciones, desde 500 hasta 10.000 revoluciones por minuto. En nuestro caso la medida de las revoluciones se medía cualitativamente ya que el dispositivo cuenta con tres colores. Cuando se ajusta al color amarillo nos encontramos en el menor margen de revoluciones, para el color verde en el caso intermedio y si queremos que nuestro agitador ultraturrax funcione a unas velocidades aún mayores ajustaremos el color a rojo. El dispositivo mencionado se encuentra en la “Figura 3.4”. El modelo del equipo utilizado es un Ultraturrax T-25 con un accesorio de dispersión SN25-25F (Ika-Werke GmbH, Staufen, Alemania).



Figura 3.4. Agitador ultraturrax.

## 3.2 Productos químicos utilizados

### 3.2.1 SDS

El SDS es un surfactante aniónico. Su peso molecular es de 288.5 g/mol. La fórmula química del SDS es  $C_{12}H_{22}SO_4Na$ . A lo largo de los experimentos utilizaremos un SDS al 95% de pureza y este surfactante se encuentra en forma de polvo. El producto químico utilizado fue aportado por la empresa SIGMA (Madrid, España). (Figura 3.5).

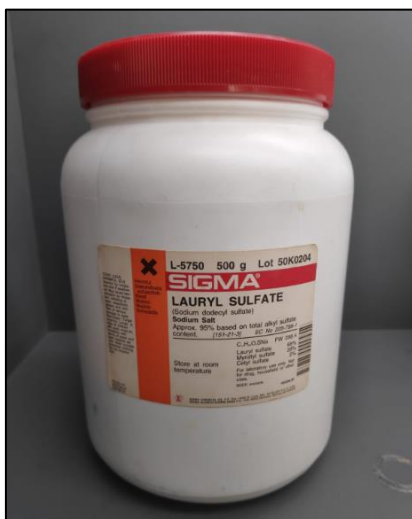


Figura 3.5. SDS utilizado en laboratorio.

### 3.2.2 SDBS

El SDBS se trata de un surfactante aniónico. La fórmula química del SDBS es  $C_{18}H_{29}NaO_3S$ . Su peso molecular es de 348.48 g/mol y el producto utilizado en el laboratorio se encuentra en estado líquido.

El producto químico utilizado en el laboratorio fue aportado por la empresa ALDRICH (Madrid, España).



Figura 3.6. SDBS utilizado en el laboratorio

### 3.2.3 Tween 80

El Tween 80 es un surfactante no iónico. Su fórmula molecular es  $C_{64}H_{124}O_{26}$  y su peso molecular es de 1309,7 g/mol, su densidad es de 1,06-1,09 g/ml y dicho producto tiene un aspecto fluido. Las características de dicho compuesto utilizado en el laboratorio se encuentran en su etiqueta de especificaciones (Figura 3.7). Dicho producto fue suministrado por PanReac AppliChem (Barcelona, España).

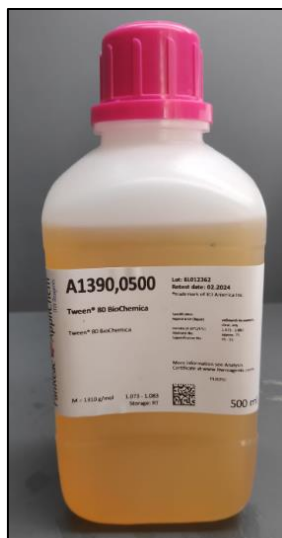


Figura 3.7. Tween 80 utilizado en laboratorio.

### 3.2.4 Tween 20

El Tween 20, al igual que el Tween 80 es un surfactante no iónico. Su fórmula molecular es  $C_{58}H_{114}O_{26}$ , su peso molecular es de 1227,5 g/mol y su densidad de 1,10 g/ml. Dicho producto fue aportado por la empresa SIGMA (Madrid, España) y el producto tiene un aspecto fluido. El Tween 20 usado a lo largo de los experimentos se encuentra en la “Figura 3.8”.

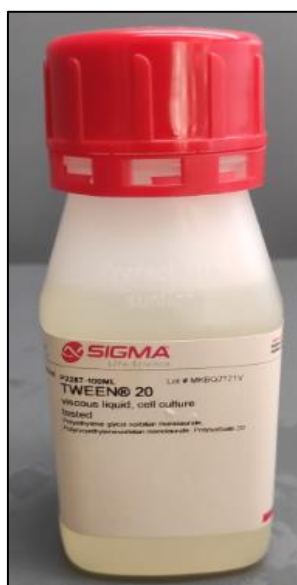


Figura 3.8. Tween 20 utilizado en laboratorio.



### 3.2.5 Span 80

El Span 80 es un surfactante no iónico. Su fórmula química es de  $C_{24}H_{44}O_6$  y su peso molecular de 428,6 g/mol. Este fue aportado por la empresa SIGMA (Madrid, España). El Span 80 utilizado a lo largo de los experimentos se encuentra en la “Figura 3.9”.



Figura 3.9. Span 80 utilizado en el laboratorio.

### 3.2.6 Emulsionante natural EN 8

Además de emulsionantes artificiales también se hacen uso de emulsionantes naturales. Estos emulsionantes naturales se van a nombrar en función de su HLB. De esta forma el emulsionante natural de HLB 8 se denominará EN8. Este emulsionante al igual que todos los emulsionantes naturales fueron muestras de ensayo suministradas por una empresa y se trata de un surfactante no iónico.

Más concretamente el EN8 tiene un aspecto sólido en forma de polvo y este emulsionante posee un fácil manejo para su pesada y manipulación.

### 3.2.7 Emulsionante natural EN 11

El EN11 es un emulsionante natural de valor de HLB 11 además de ser no iónico. Este emulsionante natural presenta un aspecto sólido en forma de perlas.

### 3.2.8 Emulsionante natural EN 14

El EN14 es un surfactante natural no iónico cuyo valor de HLB es de 14. Este emulsionante natural posee un aspecto fluido con una elevada viscosidad. Debido a esto su manejo resulta complicado.

### 3.2.9 Colorante azul E-133.

El colorante azul E-133, como su propio nombre indica aporta una pigmentación de color azul al fluido sobre el que se adicione. Es un colorante muy soluble en agua por lo que a lo largo de nuestros experimentos lo utilizaremos para poder distinguir la fase acuosa una vez que se produce la rotura de las emulsiones. El colorante se preparó a una concentración del 0,1% para su uso y es el que utilizamos a lo largo de nuestros experimentos (Figura 3.10).



Figura 3.10. Colorante azul E-133.

### 3.2.10 Colorante Luteína E-161b.

El colorante luteína (Figura 3.11) es un colorante de color amarillo que aporta una pigmentación de dicho color al fluido sobre el que se adiciona. Se trata de un colorante soluble en aceite por lo que se añade sobre esta fase para poder distinguir la fase aceite una vez que se haya producido la rotura de la emulsión y consigo la separación de fases. En nuestro caso, el colorante ha sido disuelto 10 veces, es decir, tomamos 1 ml y enrasamos hasta 10 ml con la fase aceite a utilizar. El colorante fue suministrado por la casa comercial Sancolor S.A. (Barcelona, España).



Figura 3.11. Colorante Luteína.

### 3.2.11 Cera de carnauba.

La cera de carnauba, tal como se ha explicado en la introducción es un tipo de cera natural vegetal con un punto de fusión de unos 90 °C por lo que para nuestro trabajo en el laboratorio con dicha cera resulta necesario la utilización de una placa calefactora. La cera Carnuba utilizada a lo largo de los experimentos se encuentra en la “Figura 3.12”.



Figura 3.12. Cera de carnauba.

### 3.2.12 Aceite de vaselina.

El aceite de vaselina utilizado se trata de un aceite artificial derivado del petróleo. La etiqueta de especificaciones junto a la referencia del producto se encuentra en la “Figura 3.13”. El producto utilizado fue suministrado por PanReac AppliChem (Barcelona, España).

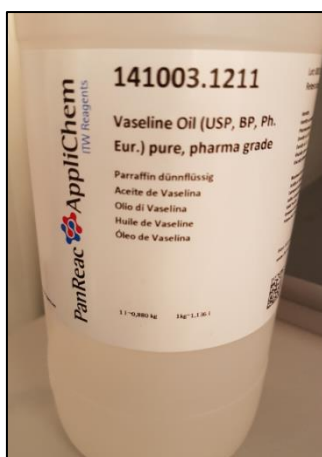


Figura 3.13. Aceite de vaselina

### 3.2.13 Aceite vegetal.

El aceite vegetal utilizado es un tipo de aceite natural obtenido del aceite de oliva y con aplicaciones cosméticas. Este aceite va a ser utilizado para la formulación de emulsiones con emulsionantes naturales para la obtención de muestras totalmente naturales. Su valor de HLB se desconoce y tiene un aspecto transparente.

### 3.2.14. Gel de baño con aceite de oliva

Este producto se adquirió en un supermercado Mercadona (Tabernes Blanques, Valencia) y ha sido elaborado por la empresa Laboratorios Maverick S.L.U (Tarragona, España).



Figura 3.15. Gel de baño con aceite de oliva.

### 3.2.15 Leche corporal Nivea con aceite de oliva

Este producto denominado Leche Corporal Nivea se adquirió en un supermercado Mercadona y ha sido elaborado por la empresa Beiersdorf AG (Hamburgo, Alemania).



Figura 3.16. Leche corporal con aceite de oliva

### 3.3. Métodos de análisis

#### 3.3.1 Determinación del CMC de surfactantes.

En primer lugar comenzaremos con la determinación del CMC de un surfactante iónico. Para la determinación del CMC de dicho surfactante haremos uso de las medidas de tensión superficial y de conductividad.

Debido a las propiedades conductoras del surfactante iónico el CMC puede determinarse a través de medidas de conductividad. La determinación de la conductividad de los surfactantes iónicos la realizaremos a través de un conductímetro. Para ello será necesario sumergir el detector del conductímetro en el interior de la disolución que queremos analizar y la medida de dicha propiedad aparecerá digitalizada en la pantalla del mismo. Una vez obtenida la medida de conductividad representaremos la conductividad en función de la concentración y el CMC se determinará al observar un cambio en la recta que une los diferentes valores. El conductímetro utilizado se muestra en la “Figura 3.17”. Además, este aparato debe de limpiarse con agua destilada al cambiar de disolución para que los datos de medida no sean erróneos.



Figura 3.17. Conductímetro. [62]

Además de medidas de conductividad, el CMC de un surfactante iónico también puede determinarse a través de la medida de tensión superficial y en nuestro caso para conocerla haremos uso del anillo Du Nouy. El anillo utilizado en nuestro caso se encuentra en la “Figura 3.18”:



Figura 3.18. Anillo de Du Nouy utilizado en el laboratorio.

Este método permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza necesaria para retirar un anillo de platino. El procedimiento a realizar es el siguiente. El anillo se sumerge en el líquido que queremos conocer su tensión superficial y se hace ascender lentamente. A medida que el mismo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido del anillo y volviendo a su posición original. Las etapas del desprendimiento del anillo del

líquido se encuentran en la “Figura 3.19”. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero. La relación que existe entre la fuerza medida y la tensión superficial calculada es la siguiente:

$$\sigma = \frac{F}{4\pi \cdot r}$$

siendo F la fuerza aplicada al anillo, el término  $\sigma$  se refiere a la tensión superficial y r hace referencia al radio medio del anillo. [63, 64].

Una vez que hemos obtenido dichos valores a las diferentes concentraciones de surfactante representaremos el valor de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración para posteriormente unir los diferentes puntos. El CMC del surfactante se determinará al observar un cambio en la pendiente de la recta que une los puntos.

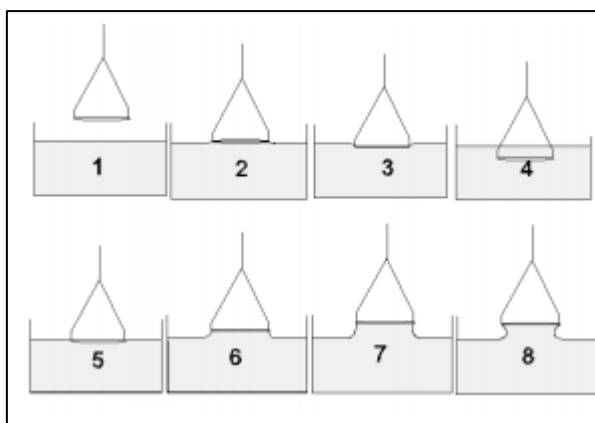


Figura 3.19. Etapas en la determinación de tensión superficial.

En el caso de la determinación del CMC de un surfactante no iónico el único método para dicha determinación será el método de tensión superficial. El método de conductividad no será posible aplicarlo debido a que al tratarse de un surfactante no iónico no posee propiedades conductoras.

Para la determinación de tensión superficial, de la misma forma que para el surfactante iónico utilizamos el anillo Du Nouy, y realizando para cada una de las concentraciones se obtiene el CMC del surfactante no iónico en cuestión.

Una vez que hemos obtenido los valores de tensión superficial a las diferentes concentraciones del surfactante que se vayan a ensayar representaremos el valor de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración para posteriormente

unir los diferentes puntos. El CMC del surfactante se determinará al observar un cambio en la pendiente de la recta que une los puntos.

### **3.3.2 Estimación de valores de HLB de surfactantes por turbidez**

Para conocer y contrastar la información teórica se procede a la determinación del HLB de diferentes surfactantes, tanto iónicos como no iónicos. Para su determinación teórica el procedimiento a seguir será la disolución de una cantidad de emulsionante en agua (1 g en 100 ml) y posteriormente se agita dicha disolución con agitación magnética. Una vez que se ha agitado durante 5 minutos se detiene la agitación y se observa el estado de las disoluciones. En este caso los surfactantes que tengan valores de HLB más elevados deben de ser solubles en agua por lo que obtendremos disoluciones casi transparentes mientras que los surfactantes con valores de HLB bajos serán poco solubles en la fase acuosa por lo que obtendremos disoluciones turbias o disoluciones en las que el surfactante permanece insoluble en la fase acuosa.

### **3.3.3 Determinación del punto de nube de surfactantes no iónicos**

Para la determinación del punto de nube de los surfactantes que deseemos se sigue siempre el mismo procedimiento. Para ello preparamos una disolución a una concentración 2 g/l en un volumen lo suficientemente grande para poder realizar el experimento (150 ml). Posteriormente se introduce en dicha disolución un agitador magnético y la mezcla junto al agitador la dispondremos encima de un agitador con placa calefactora. De esta manera utilizando un termómetro se medirá la temperatura a diferentes tiempos hasta conseguir el punto de nube, momento en el que la disolución pasa de ser totalmente transparente a una mezcla con aspecto turbio. No se analiza el punto de nube de los surfactantes iónicos, pues dichos surfactantes no muestran punto de nube, si no que en su caso muestran temperatura de Krafft.

### **3.3.4 Método de medida de viscosidad.**

La viscosidad de los fluidos se medirá con el viscosímetro rotacional. El viscosímetro puede usarse con varios rotores en forma de disco (husillos) que giran a velocidades diferentes entre 0.3 y 100 rpm. El principio de operación del viscosímetro consiste en sumergir un rotor en el fluido en estudio el cual va acoplado, por medio de un resorte calibrado, a un motor de velocidad variable. Cuando el rotor gira la deformación del



resorte es proporcional al torque necesario para vencer la resistencia viscosa del fluido al movimiento; dicha deformación se indica en un visor digital y es proporcional a la viscosidad del fluido. Para un fluido de determinada viscosidad, la resistencia al movimiento será mayor a mayor velocidad o mayor tamaño del rotor. Por lo tanto el rango mínimo de viscosidades se medirá con el rotor más grande girando a la máxima velocidad (100 rpm); e inversamente, el rango máximo de viscosidades se medirá con el rotor más pequeño a la velocidad mínima (0.5 rpm).[63, 64]. El viscosímetro rotacional utilizado en el laboratorio se encuentra en la “Figura 3.20”. El viscosímetro utilizado fue aportado por Fungilab (Barcelona, España) con modelo ALPHA SERIES.



Figura 3.20. Viscosímetro rotacional

Durante la medida de la viscosidad de las diferentes muestras el procedimiento a seguir será siempre el mismo. Se sumergirá en el interior del fluido el husillo que haya sido elegido con precaución para evitar la formación de burbujas que puedan alterar los resultados. Posteriormente se programa en el viscosímetro rotacional la velocidad de giro y el husillo elegido. Una vez realizado esto se comienza con el análisis de viscosidad a la velocidad de rotación elegida y se toma la medida de viscosidad en el momento que dicha medida se haya estabilizado. Posteriormente se elige una velocidad de giro diferente y se vuelve a realizar el mismo procedimiento. Se elegirán diferentes velocidades para un mismo fluido con la finalidad de determinar si el fluido a analizar se trata de un fluido newtoniano o no newtoniano.

### **3.4. Método de emulsificación**

El método de emulsificación es el método común que se utilizará a lo largo de los diferentes experimentos en los que el objetivo final será obtener diferentes emulsiones modificando diferentes parámetros.

Para la formulación de emulsiones se utilizará el mismo procedimiento en los diferentes experimentos. En primer lugar se pesarán las cantidades de agua, aceite (o cera) y emulsionante requeridas en cada caso. Posteriormente se añadirá en vaso de precipitados de 250 ml la cantidad de colorante necesaria manteniendo la misma proporción en todas las mezclas para obtener una homogeneidad en todas ellas (20 µl de la Luteína y 10 µl de E-133 anteriormente mencionados para 50 g de mezcla totales). Posteriormente se añaden las cantidades de cada uno de los productos y se agitan el tiempo necesario a la temperatura requerida de trabajo utilizando el método de agitación adecuado. Posteriormente se detendrá la agitación con el objetivo de observar el estado de las emulsiones y obtener conclusiones para determinar cuáles son los parámetros con los que se obtienen emulsiones más estables.

A lo largo de los experimentos se variará la fase orgánica (aceite o cera), los emulsionantes, el orden de adición aceite-agua, el orden de adición de los emulsionantes, la agitación utilizada en la emulsión, y la proporción de fase orgánica y emulsionante utilizada.

## 4. Resultados

### 4.1 CMC de surfactantes

#### 4.1.1 CMC de un surfactante iónico

Se selecciona el SDS, un surfactante iónico de características bien conocidas, para poner a punto el método de medida de CMC. Tal y como se ha indicado en el apartado de métodos, para la determinación del CMC del surfactante aniónico realizaremos medidas de tensión superficial y de conductividad. Para ello preparamos diferentes disoluciones desde 4 g/l hasta 0 g/l. Una vez colocadas las disoluciones en el vaso de 200 ml se toman medidas de fuerza para el cálculo de la tensión superficial obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 1).

Tabla 1. Valores para la determinación de CMC del SDS.

Concentración(mg/l)	Log Concentración(mg/l)	F(N)	$\gamma$ (mN/m)
0		0,074	76,391
250	2,398	0,068	57,302
500	2,699	0,064	44,561
1000	3,000	0,062	38,202
1500	3,176	0,060	31,834
2000	3,301	0,059	28,653
2500	3,398	0,059	28,650
3000	3,477	0,059	28,651
3500	3,544	0,059	28,654
4000	3,602	0,059	28,650

Para obtener la tensión superficial se hace uso de la fórmula que relaciona tensión superficial, radio y fuerza mencionada anteriormente, siendo  $\Delta F$  la diferencia entre la fuerza medida justo antes de romperse la lámina y la fuerza que ejerce el anillo en el aire y  $r$  el radio de nuestro anillo utilizado. De esta forma y según las mediciones realizadas la fuerza que ejerce el anillo en el aire es de  $F_0 = 0,05 N$  y el radio del anillo tiene un valor de  $r = 0,025 m$ .

De esta forma y representando dichos valores de tensión superficial (mN/m) vs Log concentración (mg/l) (Figura 4.1) podemos obtener el CMC para dicho surfactante.

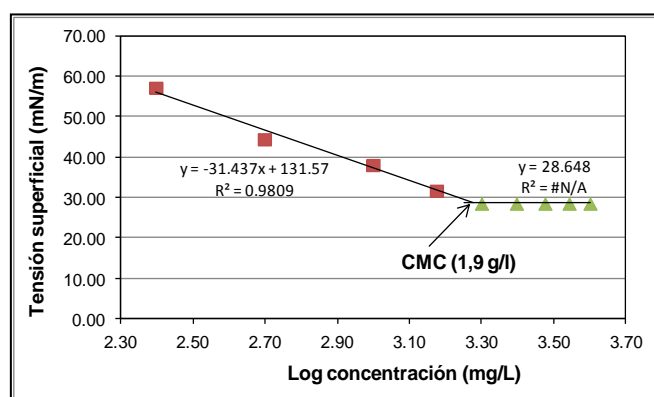


Figura 4.1. Representación de tensión superficial (mN/m) vs Logconcentración (mg/l) para la determinación gráfica del CMC del SDS.

De esta forma podemos concluir que el CMC experimental determinado por nosotros a través de medidas de tensión superficial es de 1,9 g/l. Además, conociendo que el peso molecular de este surfactante es de Mw: 288,37 g/mol obtenemos que el CMC= 6,4 mM.

Además de con medidas de tensión superficial al tratarse de un surfactante iónico, es decir que posee propiedades conductoras también se puede determinar dicho valor a través de medidas de conductividad. Para ello tomamos medidas de conductividad a diferentes concentraciones. Los valores medidos se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de concentración y conductividad para surfactante SDS.

Concentración (g/l)	Conductividad (µS/cm)
0	2
0,25	65
0,5	122
1	230
1,5	305
2	392
2,5	458
3	518
3,5	570
4	620

Una vez que conocemos los valores de conductividad procedemos a la representación de los valores de concentración frente a estos con el objetivo de determinar a través de medidas de conductividad el CMC del surfactante en cuestión. La representación de conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) vs Concentración (g/l) se encuentra en la “Figura 4.2”.

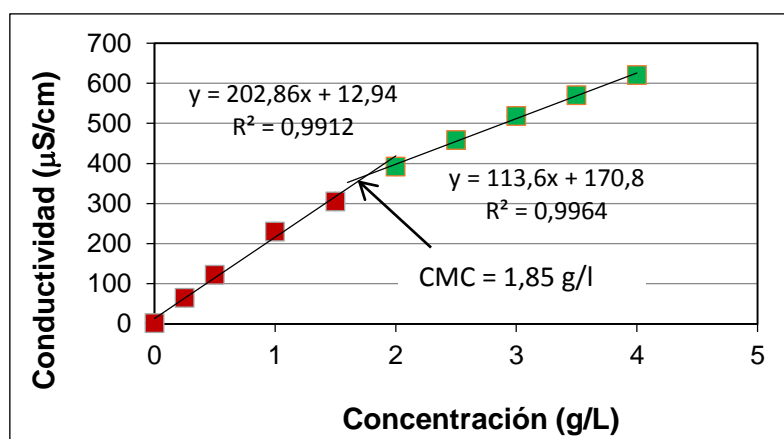


Figura 4.2. Representación de conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) vs Concentración (g/l) para la determinación gráfica del CMC del SDS.

Analizando los resultados obtenidos observamos que mediante medidas de conductividad obtenemos un CMC de valor de 1,85 g/l. Lo que significa que haciendo uso del peso molecular del SDS  $M_w$ : 288,37 g/mol obtenemos que el valor del CMC de este surfactante es 6,4 mM.

#### 4.1.2 CMC de un surfactante no iónico

Analizaremos el CMC del surfactante EN 14 el cual es soluble en agua. En este caso para la determinación de un surfactante no iónico no será posible realizar medidas de conductividad pues este tipo de surfactantes no poseen propiedades conductoras por lo que si midiéramos la conductividad de estos obtendríamos un valor nulo.

Para conocer el CMC del surfactante EN 14 preparamos una disolución de 0,35 g/l y se diluye hasta 0 g/l analizando la tensión superficial a diferentes concentraciones. Al igual que para un surfactante iónico colocamos las disoluciones en un vaso de 200 ml. Los resultados se encuentran en la “Tabla 3”.

Tabla 3. Valores medidos y calculados para la determinación del CMC de EN 14.

Concentración(mg/l)	Log Concentración(mg/l)	F(N)	$\gamma$ (mN/m)
0	-	0,074	76,391
1	0	0,071	66,847
2	0,301	0,070	63,664
5	0,699	0,069	60,481
10	1,000	0,066	50,931
15	1,176	0,064	44,561
20	1,301	0,062	38,202
30	1,478	0,060	31,834
50	1,699	0,059	28,649
100	2,000	0,058	25,466
200	2,301	0,058	25,466
250	2,398	0,058	25,466
300	2,477	0,058	25,466
350	2,544	0,058	25,466

Al igual que en el caso anterior los valores de tensión superficial se han calculado a través de la expresión que relaciona fuerza con tensión superficial. Utilizando un anillo de igual radio y la misma fuerza ejercida por el anillo sobre el aire. Una vez calculados los valores de tensión superficial ya se puede calcular gráficamente el valor del CMC de dicho surfactante. Para ello se representa los distintos valores de tensión superficial (mN/m) vs Log Concentración (mg/l) (Figura 4.3).

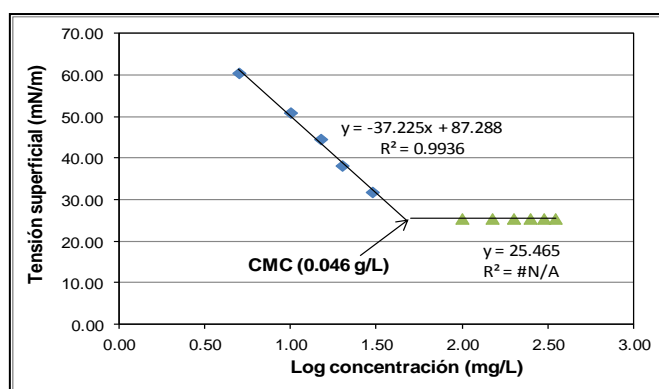


Figura 4.3. Obtención gráfica del CMC para surfactante EN 14.

CMC = 0,0046% (0,046 g/l), sabiendo que el peso molecular es de 454,3 g/mol se obtiene que el valor del CMC es de 0,1mM. Por tanto atendiendo al valor de CMC obtenido para este surfactante EN14 se puede concluir que el surfactante natural es más efectivo que el SDS, el surfactante iónico analizado anteriormente, pues se forman micelas a menores concentraciones.

#### 4.2 Estimación de valores de HLB de surfactantes por turbidez

Como se ha mencionado anteriormente en la sección de materiales y métodos para realizar este experimento se dispersan/solubilizan distintos surfactantes en agua (1%) (1 g en 100 ml) que cubren el rango de HLB 4-40 y se observa su turbidez. Los experimentos se realizaron para los surfactantes el SPAN 80, EN 8, EN 11, EN 14, Tween 80, Tween 20, SDBS y SDS. La turbidez en agua de cada uno de los surfactantes citados se encuentra en la “Figura 4.4”. La agitación utilizada fue agitación magnética al 50% al igual que en los experimentos anteriores.

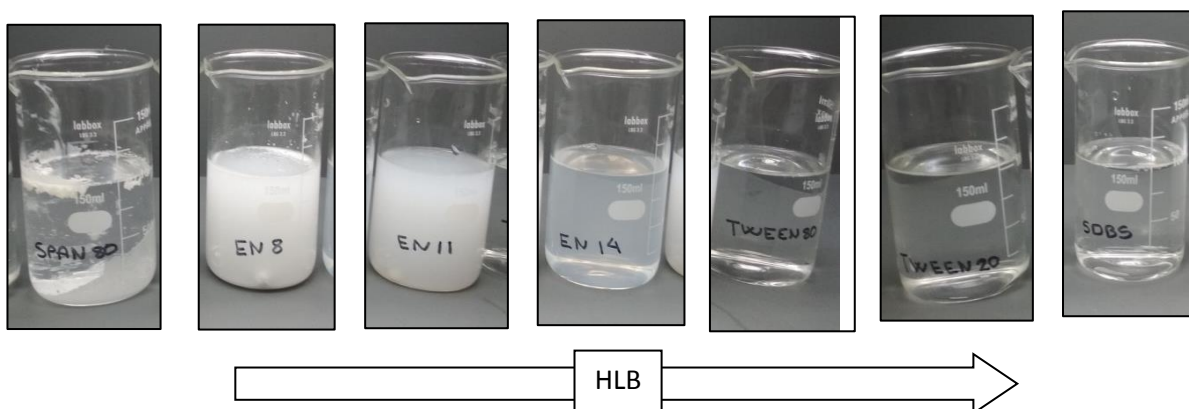


Figura 4.4. Variación de la turbidez en función del HLB de cada surfactante.

Las variaciones en la turbidez ponen de manifiesto que cada surfactante posee una afinidad por el agua distinta. Por ejemplo el SPAN 80, el cual ni se disuelve, tiene una muy baja afinidad por la fase acuosa, lo que le traslada a valores de HLB bajos. Lo mismo ocurre con el EN 8 y con el EN 11. Estos surfactantes aunque sí que son algo solubles presentan una turbidez bastante elevada lo que indica que al igual que en el caso del SPAN 80 su afinidad será escasa por la fase acuosa y poseerán valores de HLB bajos.

En el caso del EN 14 la situación cambia ya que en este caso observamos una disolución casi transparente, lo que nos hace ver que su afinidad por el agua es buena y

que este surfactante poseerá un valor de HLB más elevado que en los casos anteriores.

En el caso del Tween 80, Tween 20 y SDBS observamos disoluciones transparentes. Esto indica que la afinidad de estos surfactantes por el agua es elevada y que de la misma forma el valor del HLB de cada uno de ellos es elevado.

A modo de resumen y utilizando datos teóricos como referencia, realizamos una tabla (Tabla 4) con el objetivo de corroborar que tal y como se ha comprobado experimentalmente los valores de HLB teóricos coinciden en orden creciente desde el SPAN 80 hasta el SDBS.

Tabla 4. HLB de literatura y observaciones realizadas experimentalmente.

<b>Emulsionante</b>	<b>Estado</b>	<b>HLB literatura</b>	<b>Observación</b>
Span 80	liquido	4,3	No se disuelve o dispersa
EN 8	sólido	8,0	Dispersión turbia
EN 11	sólido	11,0	Dispersión algo turbia
EN 14	liquido	14,0	Disolución casi transparente
Tween 80	liquido	15,0	Disolución transparente
Tween 20	liquido	16,7	Disolución transparente
SDBS	sólido	31,0	Disolución transparente
SDS	sólido	40,0	Disolución transparente

### 4.3 Punto de nube de surfactantes

Para la determinación del punto de nube de los surfactantes se ensayan los no iónicos que son solubles en agua y se preparan al 0,2% (se pesan 0,2 g en 100 ml). Se utiliza una rampa de temperatura de 5 °C/min de 20 a 100 °C (calentamiento placa 75%, 100 ml). Se lleva hasta este volumen ya que los vasos utilizados para la realización de dicho experimento se tratan de vasos cuya medida alcanza hasta 150 ml. Para realizar el ensayo correspondiente el procedimiento a seguir consistirá en preparar la disolución anteriormente mencionada y posteriormente introduciremos en esta disolución un agitador magnético. La mezcla junto al agitador la dispondremos encima de una placa calefactora y de esta manera utilizando un termómetro se mide la temperatura a



diferentes tiempos hasta conseguir el punto de nube, momento en el que la disolución pasa de ser totalmente soluble a una mezcla con aspecto turbio.

En nuestro caso se midió el punto de nube para el surfactante no iónico Tween 20 y para el EN14 ya que como se ha mostrado en el apartado anterior son solubles en agua. Además de ello, los surfactantes iónicos no presentan punto de nube, por lo que no se muestran turbidez incluso sobrepasados los 100°C.

En primer lugar se ensaya el surfactante Tween 20 con el objetivo de determinar a la temperatura a la que se obtiene una disolución turbia. (Figura 4.5)

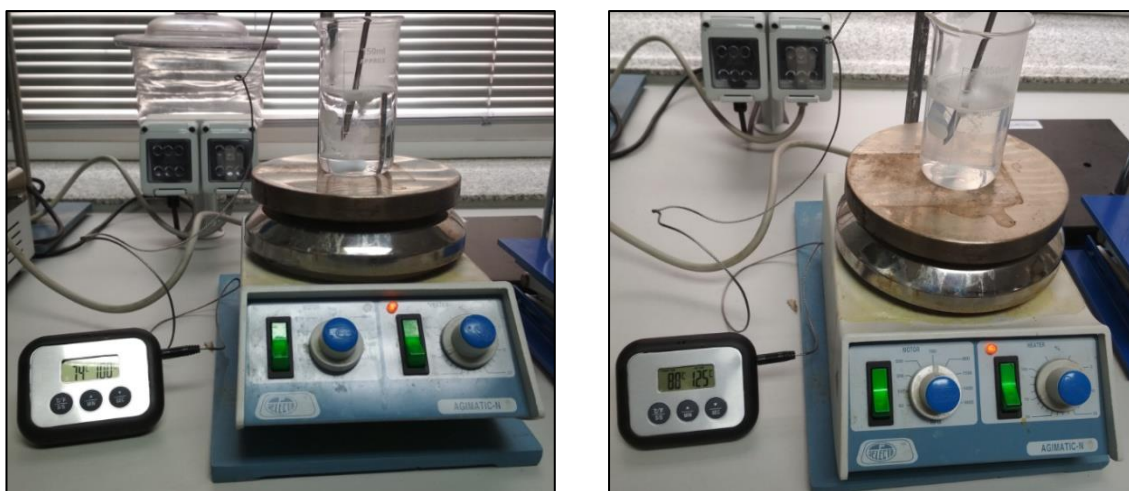


Figura 4.5. Punto de nube para el surfactante Tween 20.

De la imagen anterior podemos concluir que a una temperatura de 74°C aún se obtiene una disolución transparente. Sin embargo a una temperatura de 88°C se empezó a observar una disolución con un aspecto blanquecino lo que indica que se ha alcanzado el punto de nube del surfactante obteniéndose una disolución de aspecto turbio.

Misma situación ocurre con el emulsionante natural EN 14. Donde se puede observar que a una temperatura de 65°C se obtiene una disolución transparente mientras que a 77°C se observa una disolución turbia lo que indica que se ha alcanzado el punto de nube (Figura 4.6).



Figura 4.6. Punto de nube del emulsionante EN14.

El valor del punto de nube obtenido en comparación con el visualizado en la bibliografía se encuentra en la “Tabla 5”.

Tabla 5. Punto de nube teórico y experimental del surfactante Tween 20.

Surfactante no iónico	Punto de nube experimental	Punto de nube teórico
Tween 20	86 °C	75,6 °C
EN 14	77°C	Se desconoce

#### 4.4. Determinación de valores de HLB de aceites

##### 4.4.1 Determinación HLB con emulsionantes Span 80/Tween 80

Se propone conocer el valor de HLB de aceite de parafina, un aceite del que se conocen bien sus propiedades, y del aceite vegetal objeto de estudio. En el caso del Span 80, al tener un valor de HLB bajo, será muy soluble en la fase orgánica, es decir en el aceite e insoluble en la fase acuosa. Lo contrario ocurre con el Tween 80, el cual al poseer un valor de HLB más elevado presenta solubilidad en la fase acuosa y en la fase orgánica permanece insoluble. Para la determinación del HLB realizaremos los experimentos a temperatura ambiente. No resulta necesario aumentar la temperatura, ya que ninguno de los dos emulsionantes se encuentra turbio en ninguna de las dos fases a temperatura ambiente. Se ensayaron la mezcla de aceite de vaselina con Span 80, y con Tween 80 (Figura 4.7) para comprobar lo anteriormente mencionado.



Figura 4.7. Tween 80 y Span 80 en aceite de vaselina.

Como se puede observar en la imagen anterior, en el caso del Span 80 obtenemos una disolución homogénea lo que significa que dicho surfactante se disuelve en el aceite de vaselina. Sin embargo, en el caso del Tween 80, podemos observar que la fase orgánica al tener menor densidad que el emulsionante queda en la parte superior mientras que el emulsionante en la fase inferior.

Por tanto mediante este experimento corroboramos que trabajaremos a temperatura ambiente para la determinación del HLB con emulsionantes Span 80 y Tween 80.

Se determinó el HLB con emulsionantes Span 80 y Tween 80 utilizando tanto aceite de vaselina como aceite vegetal, empleando agitación magnética y a temperatura ambiente. El valor del HLB del aceite de vaselina es 9,0, teóricamente más elevado que el del aceite vegetal. Es por ello por lo que en el caso de las emulsiones a realizar con aceite de vaselina se estudiarán valores de HLB mas bajos por lo que al disponer únicamente de 7 vasos de mezcla en el laboratorio ensayaremos valores de HLB desde 7 hasta 13. En el caso del aceite vegetal nos encontramos con la situación contraria, el valor de HLB de este aceite es menor que el del aceite de parafina por lo que ensayaremos emulsiones de valor de HLB desde 5 hasta 11.

Las cantidades a añadir de cada uno de los aceites, surfactantes y de agua se encuentran en la “Tabla 6”.

Tabla 6. Cantidades de agua, aceite y emulsionantes para diferentes HLB.

HLB	Span 80	Tween 80	Aceite (g)	Span 80 (g)	Tween 80 (g)	Agua (g)
5	93,5%	6,5	20	1,87	0,13	28
6	84,1%	15,9%	20	1,68	0,32	28
7	74,8%	25,2%	20	1,50	0,50	28
8	65,4%	34,6%	20	1,30	0,70	28
9	56,1%	43,9%	20	1,12	0,88	28
10	46,7%	53,3%	20	0,94	1,06	28
11	37,4%	62,6%	20	0,74	1,26	28
12	28%	72%	20	0,56	1,44	28
13	18,7%	81,3%	20	0,38	1,62	28

En primer lugar pesamos los 20 g de aceite junto a los 2 g de emulsionante en cada caso. Posteriormente añadimos a este aceite la Luteína anteriormente preparada (siempre añadiremos 20 µl de este colorante para 50 g de mezcla total para mantener una homogeneidad de color en todas las mezclas) y agitaremos mediante agitación magnética múltiple. Posteriormente añadiremos los 28 g de agua, a los cuales previamente debe añadirse el azul brillante (siempre añadiremos 10 µl de este colorante para 50 g de mezcla total para mantener una homogeneidad en todas ellas) y se agitará durante 10 minutos.

En primer lugar se realiza la determinación del HLB del aceite de vaselina. Para ello se añaden las cantidades de aceite, Span 80, Tween 80 y agua y se deja agitar a la temperatura ambiente. El inicio y la coloración inicial se observan en la “Figura 4.8”.



Figura 4.8. Agitación inicial de mezcla con aceite de vaselina.

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

Las emulsiones se dejan agitar durante 10 minutos y posteriormente se detiene la agitación para observar el estado de las emulsiones a diferentes tiempos.

Una vez que transcurrieron 10 minutos desde que se detuvo la agitación se tomó una imagen del estado de las emulsiones en ese momento (Figura 4.9).

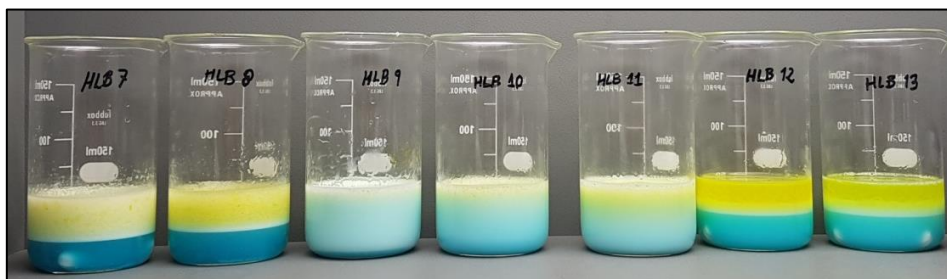


Figura 4.9. Estado de las emulsiones a los 10 minutos tras la detención de la agitación y a temperatura ambiente.

Finalmente para predecir el valor del HLB se deja dejen transcurrir 20 minutos, y ya se puede concluir que el valor de HLB es 9,0, pues la fase aceite está mejor emulsionada. Tras 16 horas la conclusión es la misma. Los resultados a los 20 min y a las 16 horas se encuentran en la “Figura 4.10” y “Figura 4.11”.

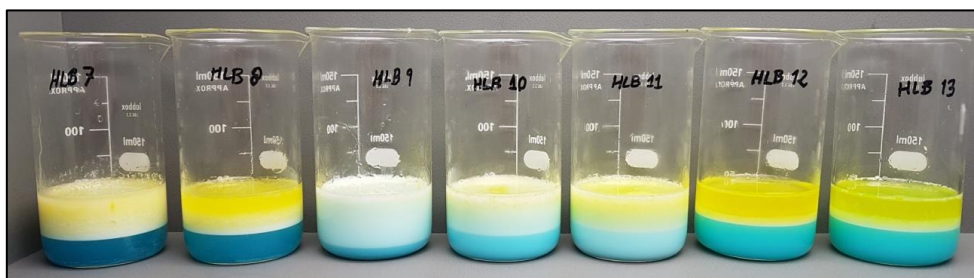


Figura 4.10. Estado de las emulsiones a los 20 minutos tras la detención de la agitación y temperatura ambiente.

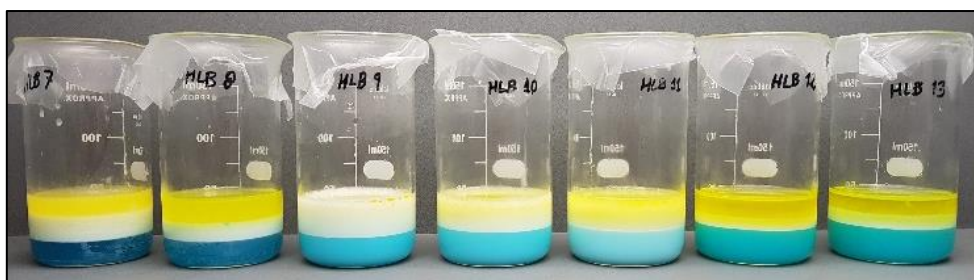


Figura 4.11. Estado de las emulsiones a las 16 horas tras la detención de la agitación y temperatura ambiente.

De igual forma que se ensaya de aceite vegetal. Utilizando los mismos procedimientos de operación el inicio y la coloración inicial se encuentran en la “Figura 4.12”.

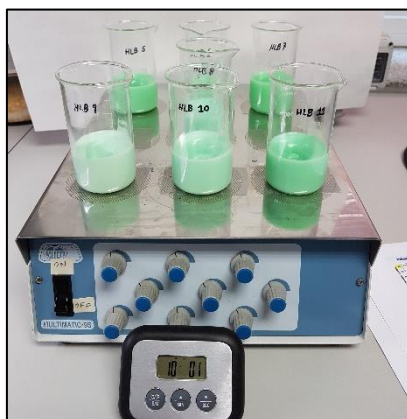


Figura 4.12. Agitación inicial de mezcla con aceite vegetal.

De la misma forma que en el caso anterior se dejan agitar las emulsiones durante 10 minutos y se toman fotografías a los diferentes tiempos una vez que se ha detenido la agitación y manteniendo la temperatura ambiente. La primera fotografía tomada fue a los 10 minutos tras la detención de la agitación. (Figura 4.13).

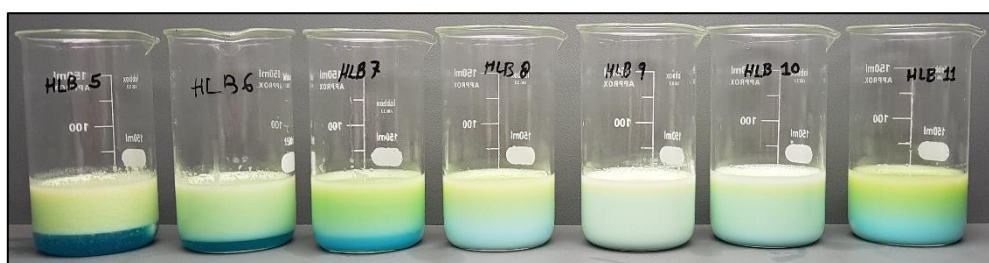


Figura 4.13. Estado de las emulsiones a los 10 minutos tras la detención de la agitación con aceite vegetal y temperatura ambiente.

Finalmente para predecir el valor de HLB de la mezcla dejamos transcurrir 20 minutos, momento en el que analizamos el estado de las mezclas con el objetivo de determinar con cuál de ellas obtenemos una emulsión más estable (Figura 4.14).

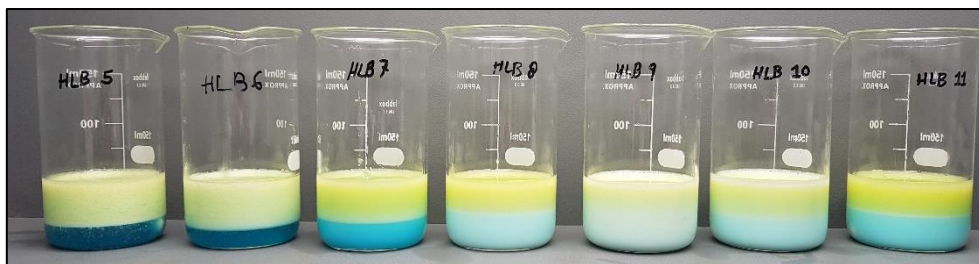


Figura 4.14. Estado de las mezclas a los 20 minutos tras la detención de la agitación con aceite vegetal y temperatura ambiente.

De esta imagen y al igual que en el caso del aceite de vaselina se puede observar que el HLB de la mezcla es 9. Esto se determina al observar que en las mezclas de HLB 5, HLB 6, HLB 7 y HLB 11 las fases se encuentran totalmente separadas, es decir la fase acuosa por un lado la cual la conocemos por el color azulado del colorante E-133 y la fase orgánica por otro lado con su color amarillo característico del colorante cúrcuma.

La situación se complica en las mezclas que poseen un HLB 8, HLB 9 y HLB 10. Sin embargo observamos que en el caso del HLB 8, las fases orgánica y acuosa aunque no sea claramente sí que se separan. Lo mismo ocurre con la mezcla con un HLB de valor 10. Sin embargo en la mezcla de HLB 9, aún las fases no se encuentran separadas totalmente lo que nos hace conocer que dicha emulsión es la más estable. El HLB coincide en ambos aceites en el valor de 9,0.

#### 4.4.2 Determinación de HLB con emulsionantes naturales.

En este caso se determinará solamente el HLB del aceite vegetal. Para la determinación de HLB con emulsionantes naturales se utilizarán los emulsionantes EN 8, EN 11 y EN 14. En este caso debemos de comprobar a la temperatura a la que estos emulsionantes son solubles en el aceite, en este caso aceite vegetal para obtener una emulsión con emulsionantes naturales y aceite vegetal. Se realiza una serie de experimentos para los emulsionantes EN 8 y EN 11 donde ha de medirse la solubilidad de ambos emulsionantes en aceite vegetal a diferentes temperaturas con el objetivo de conocer a qué temperatura dichos emulsionantes pasaban de tener un aspecto turbio a ser totalmente solubles en dicho aceite. (Figura 4.15, Figura 4.16).



Figura 4.15. Disoluciones turbias de EN 11 y EN 8 a 38°C y 36°C respectivamente.



Figura 4.16. Disoluciones transparentes de EN 11 y EN8 a 49°C y 45°C respectivamente.

Por lo observado en estas imágenes podemos concluir que tendremos que trabajar a una temperatura superior a unos 45°C con el objetivo de que los emulsionantes naturales utilizados se disuelvan totalmente en el aceite vegetal. Es por ello que en nuestro caso trabajaremos a 50 °C utilizando la cámara calefactora de aire anteriormente mencionada.

Atendiendo al valor de HLB 9,0 obtenido en el apartado anterior, determinaremos el HLB de mezclas de valor de HLB de 8, 9, 10 y 11. Realizaremos dos experimentos diferentes, en un primer experimento se hará uso de una mezcla de emulsionantes EN 8 y EN 11 y en un segundo experimento se utilizarán los emulsionantes EN 11 y EN 14.

Para la identificación de las emulsiones en los vasos utilizados indicaremos el HLB de cada mezcla y los surfactantes, ya sea el EN 8 y EN 11 o el EN 8 y EN 14. Por ello, en el caso de que hagamos una mezcla de HLB 9 utilizando los surfactantes EN 8 y EN 11 la denominación será HLB 9, EN8\_EN11.



## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

Dichos experimentos se realizan utilizando las cantidades necesarias de agua, aceite y surfactante para cada mezcla. (Tabla 7, Tabla 8).

Tabla 7. Cantidades de aceite, agua y emulsionantes EN8 y EN11 para obtener mezclas de HLB 8, 9, 10 y 11.

HLB	EN 8	EN 11	A/E	Aceite (g)	EN 8 (g)	EN 11 (g)	Agua (g)
8	100%	0%	10	20	2	0	28
9	67%	33%	10	20	1,34	0,66	28
10	33%	67%	10	20	0,66	1,34	28
11	0%	100%	10	20	0	2	28

Tabla 8. Cantidades de aceite, agua y emulsionantes EN8 y EN14 para obtener mezclas de HLB 8, 9, 10 y 11.

HLB	EN 8	EN 14	A/E	Aceite (g)	EN 8 (g)	EN 14 (g)	Agua (g)
8	100%	0%	10	20	2	0	28
9	83%	17%	10	20	1,66	0,34	28
10	67%	33%	10	20	1,34	0,66	28
11	50%	50%	10	20	1	1	28

En primer lugar pesamos los 20 g de aceite junto a los 2 g de emulsionante en cada caso. Posteriormente añadimos a este aceite la Luteína (20  $\mu$ l) y agitaremos mediante agitación magnética y en la cámara calefactora de aire las diferentes mezclas hasta alcanzar 50 °C. Posteriormente añadiremos los 28 g de agua junto con el azul brillante (10  $\mu$ l).

Una vez que se han preparado las mezclas de aceite y emulsionante tomamos fotos para un análisis inicial (Figura 4.17, Figura 4.18).

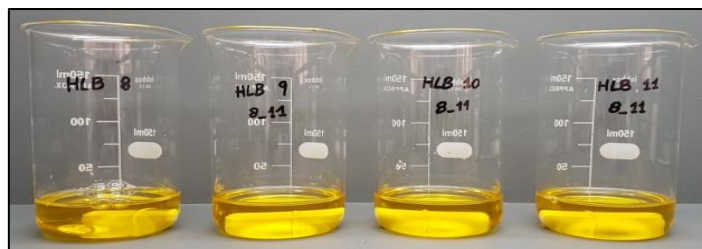


Figura 4.17. Disolución inicial con aceite de oliva y surfactantes EN 8 y EN 11 a 50°C.

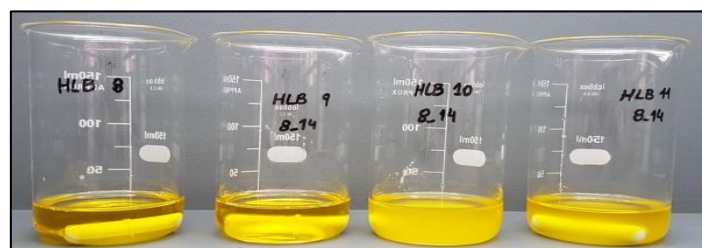


Figura 4.18. Disolución inicial con aceite de oliva y surfactantes EN 8 y EN 14 a 50°C.

En las imágenes se puede observar que a 50°C EN 11 y EN 8 dan disoluciones casi transparentes mientras que con la utilización de los surfactantes EN 8 y EN 14 se obtiene una dispersión turbia debida a que la foto se tomó antes de la completa disolución.

Una vez que se añaden las cantidades totales de agua se dejan las muestras agitándose durante 10 minutos. Posteriormente se detiene la agitación y se toman fotografías del estado de las emulsiones a diferentes tiempos.

Tras 1 minuto de la detención de la agitación se obtienen los resultados que se observan en la “Figura 4.19” y “Figura 4.20”.



Figura 4.19. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 11 tras un minuto de la detención de la agitación a 50°C.

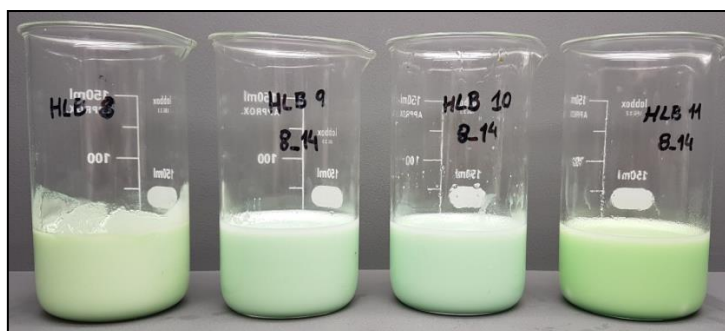


Figura 4.20. Estado de las mezclas con surfactante EN 8 y EN 14 tras un minuto de la detención de la agitación a 50 °C.

De esta imagen se puede concluir que tras un minuto de la detención de la agitación no se observan diferencias significativas.

Para ello se deben dejar las mezclas reposar durante más tiempo, momento en el que una vez transcurridos 10 minutos se observa el estado de las emulsiones y se toman fotos de estas. (Figura 4.21 y Figura 4.22).



Figura 4.21. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 11 tras 10 minutos de la detención de la agitación a 50°C.

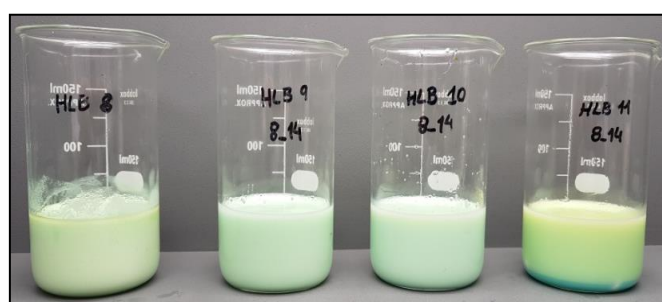


Figura 4.22. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 14 tras 10 minutos de la detención de la agitación a 50 °C.

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

En esta imagen ya se pueden observar diferencias notorias ya que si nos fijamos en la “Figura 4.21” se puede observar que con la utilización de estos surfactantes (EN 8 y EN 11) las emulsiones de HLB 9, HLB 10 y HLB 11 se encuentran ya parcialmente rotas pues se pueden observar cómo la fase orgánica (amarilla) se empieza a separar de la fase acuosa (azul). Sin embargo para el segundo caso (Figura 4.22) podemos observar que la única emulsión cuyas fases se encuentran separadas es la mezcla de HLB 11, sin embargo las demás mezclas aún se encuentran estables lo que nos hace pensar que con la utilización de los surfactantes EN 8 y EN 14 obtendremos emulsiones más estables. Para asegurarnos de ello dejamos transcurrir 30 minutos y posteriormente analizamos el estado de las emulsiones. (Figura 4.23, Figura 4.24).

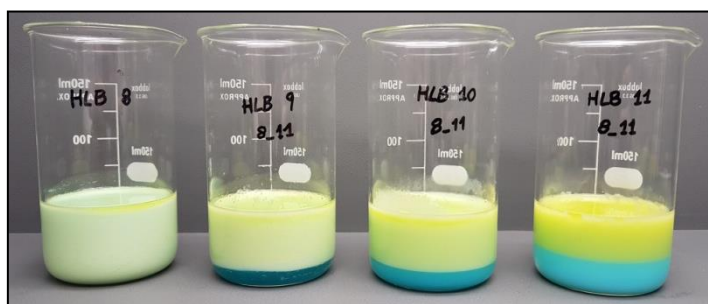


Figura 4.23. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 11 tras 30 minutos de la detención de agitación a 50 °C.

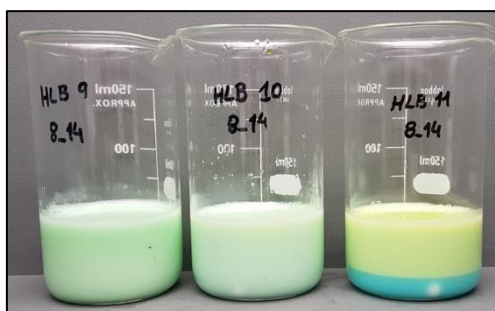


Figura 4.24. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 14 tras 30 minutos de la detención de la agitación a 50 °C.

Definitivamente en el caso de los surfactantes EN 8 y EN 11 las fases de dicha emulsión se encuentran separadas. En el caso del HLB 8, debido a que únicamente posee cantidades de EN 8 no se encuentra en la “Figura 4.24”, pues es la misma mezcla. Esta emulsión de HLB 8 aún no se ha roto por lo que deberemos de dejar aún más tiempo para analizar sus fases. Lo mismo ocurre con las mezclas de HLB 9 y HLB 10

utilizando los surfactantes EN 8 y EN 14, ya que a simple vista aún se obtiene una emulsión estable y no se aprecia separación de fases.

Dejamos pasar horas y analizamos las muestras una vez que ha pasado una hora y media, tiempo suficiente para que podamos ver el estado de las emulsiones. (Figura 4.25, Figura 4.26).



Figura 4.25. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 11 tras una hora y media de la detención de la agitación a 50 °C.

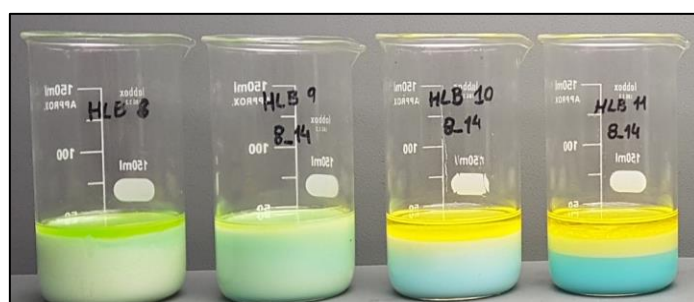


Figura 4.26. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 14 tras una hora y media de la detención de la agitación a 50 °C.

Las diferencias en este caso empiezan a ser ya notables. En el caso de la “Figura 4.25” podemos observar como a valores de HLB 8 aunque aún no se haya roto totalmente la emulsión pues no hay una distinción clara de las fases sí que empieza a colorearse la parte superior de un tono verdoso, lo que nos indica que la emulsión ya ha comenzado a romperse. Por otro lado y en la misma figura observamos que para valores de HLB 10 y HLB 11 las emulsiones están totalmente rotas pero la mezcla de HLB 9 es más estable que estas dos anteriores ya que las fases han comenzado a separarse pero no con la misma claridad. En el caso de la “Figura 4.26”, la mezcla de HLB 8 es la misma que en la Figura 4.0. En este caso las fases de las mezclas de HLB 10 y HLB 11 sí que se han separado. Sin embargo la emulsión de HLB 9 parece la más estable.

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

Una vez que ya conocemos todo lo anterior, sacamos las muestras que estaban a 50 °C en el calentador de aire y tomamos dos fotos diferentes, una a tiempo inicial a 50°C y otra a las tres horas y media de estar a temperatura ambiente (Figura 4.27, Figura 4.28).



Figura 4.27. Emulsiones a tiempo inicial a 50°C recién sacadas de la cámara calefactora.

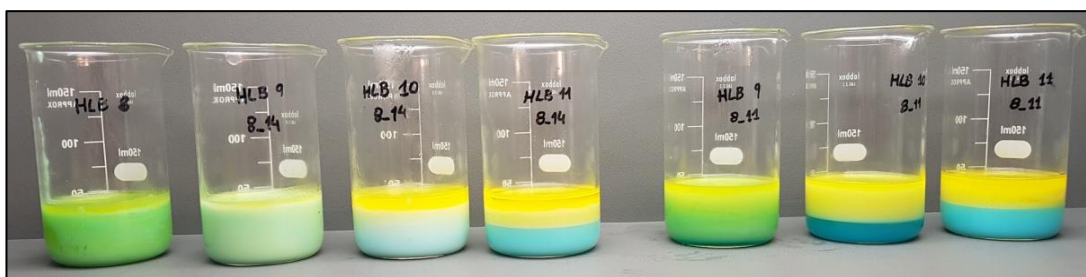


Figura 4.28. Emulsiones a las tres horas y media y temperatura ambiente.

Al bajar la temperatura las emulsiones de HLB 8 y HLB 9 (8\_11) se ponen verdes (parece que se rompe la emulsión), y la emulsión que casi no varía es la HLB 9 (8\_14).

Se concluye que HLB 9 da mejor emulsión que HLB 8 y más concretamente la emulsión más estable obtenida es la de HLB 9 (8\_14).

Así, se puede comprobar que el valor de HLB 9,0 del aceite vegetal coincide independientemente de los surfactantes utilizados en su determinación (Tween 20/Tween 80; EN 8/EN 11; EN 8/EN 14).

## 4.5 Formulaci3n de emulsiones naturales de aceite vegetal en agua.

### 4.5.1. Efecto del orden de adici3n aceite-agua en la emulsificaci3n

Se estudiar3 el aceite vegetal al tratarse de emulsionantes naturales, con la intenci3n de obtener emulsiones naturales. El an3lisis del orden de adici3n aceite-agua lo ensayamos inicialmente con aceite vegetal y con el valor de HLB 8 pues de esta manera hay un 3nico emulsionante (EN 8) el cual se pone en fase grasa. Las proporciones a utilizar del emulsionante EN 8, de aceite y de agua para preparar la mezcla de 50 g se encuentran en la “Tabla 9”.

Tabla 9. Cantidades de aceite, EN8 y agua para obtener mezcla de HLB 8 y una relaci3n de Aceite/Emulsionante de 10.

HLB	EN8	A/E	Aceite (g)	EN 8 (g)	Agua (g)
8	100%	10	20	2	28

Preparamos dos experimentos, el primero de ellos con emulsificaci3n en fase directa donde se a3ade el aceite junto al emulsionante y la Luteína (22 g) sobre el agua. La t3cnica de adici3n consistir3 en a3adir 7 g en primer lugar, dejar que la mezcla de 28 g de agua y 7 g de aceite con emulsionante. Posteriormente a3adir otros 7 g de aceite y emulsionante sobre la mezcla de 35 g sin detener la agitaci3n en ning3n momento y finalmente a3adir los 8 g restantes de aceite y emulsionante para alcanzar los 50 g finales.

El segundo m3todo es una emulsificaci3n en fase inversa. Esto consiste en a3adir el agua sobre la fase aceite la cual posee el emulsionante. El m3todo de adici3n del agua, al igual que en el primer experimento con la fase aceite no se realiza de una 3nica adici3n. Inicialmente se a3aden 10 ml de agua sobre la fase aceite, posteriormente otros 9 ml y finalmente el volumen restante de agua (9 ml).

Una vez preparadas las disoluciones se a3aden las primeras cantidades de aceite y agua con emulsificaci3n en fase directa y en fase inversa respectivamente. La situaci3n de las emulsiones durante los 5 primeros minutos de agitaci3n se encuentra en la “Figura 4.29”.

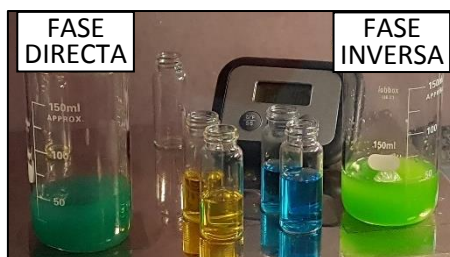


Figura 4.29. Situación de las emulsiones durante los primeros 5 minutos de agitación.

Durante los primeros 5 primeros minutos de agitación únicamente hemos añadido 7 g de aceite por lo que la proporción de Aceite/Agua es de 7/28. En el caso de la emulsificación inversa ocurre el caso contrario, a los 5 minutos de agitación únicamente hemos añadido 10 ml de agua por lo que la relación Aceite/Agua es de 22/10.

Seguimos con la agitación y tomamos una foto a los 10 minutos de agitación una vez añadidos los segundos 7 g de aceite y los siguientes 9 ml de agua. (Figura 4.30).

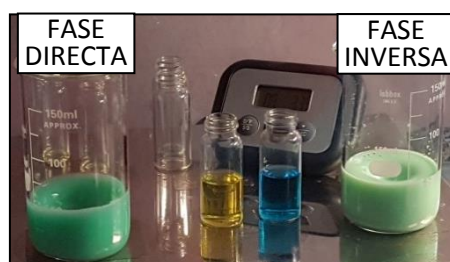


Figura 4.30. Situación de las emulsiones tras 10 minutos de agitación.

En este caso en la emulsificación en fase directa ya se han añadido los siguientes 7 g de aceite por lo que la proporción Aceite/Agua en este caso es de 14/28. En el caso de la emulsificación inversa ocurre el caso contrario, a los 10 minutos de agitación añadimos los siguientes 9 ml de agua por lo que la relación Aceite/Agua es de 22/19.

Finalmente se agita durante 5 minutos más y se analiza el estado de las emulsiones en ese momento (Figura 4.31).





Figura 4.31. Situación de las emulsiones tras 15 minutos de agitación.

En este caso en la emulsificación en fase directa ya se han añadido los últimos 8 g de aceite por lo que la proporción Aceite/Agua en este caso es de 22/28. En el caso de la emulsificación inversa, a los 15 minutos se añaden los últimos 9 ml de agua por lo que la relación Aceite/Agua es de 22/28.

Posteriormente a esto dejamos que la agitación transcurra durante 5 minutos más hasta que finalmente se detiene la agitación.

Justo en el momento de la detención de la detención de la agitación se analiza el estado de las emulsiones a 50°C. (Figura 4.32).

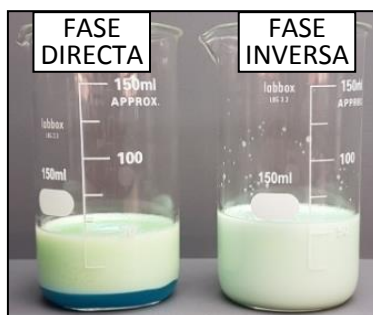


Figura 4.32. Emulsiones en fase directa e inversa a tiempo inicial a 50°C.

Con la anterior imagen ya podemos deducir que la mejor emulsión es la emulsión en fase inversa pues la emulsión en fase directa ya se encuentra rota y sus fases separadas. A pesar de ello seguimos analizando las emulsiones a los 6 minutos tras la detención de la agitación (Figura 4.33) a los 10 minutos (Figura 4.34) y a las 2 horas de sacarlas de tras la detención de la agitación (Figura 4.35). Todas ellas se han tomado a la temperatura de trabajo de 50°C.

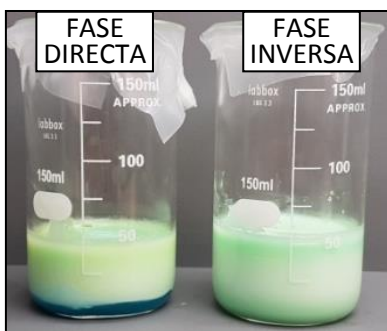


Figura 4.33. Estado de las emulsiones a los 6 minutos a 50°C.

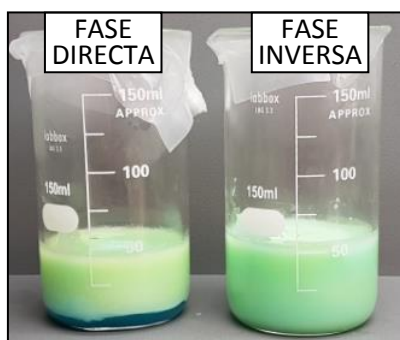


Figura 4.34. Estado de las emulsiones a los 10 minutos tras la detención de la agitación y 50°C.

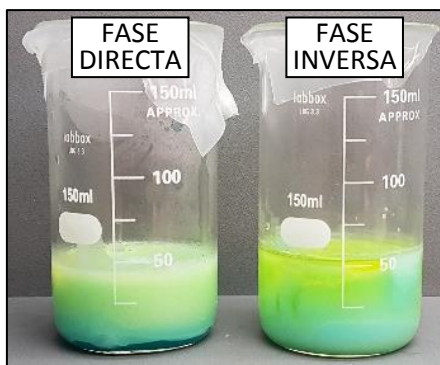


Figura 4.35. Estado de las emulsiones a las 2 horas tras la detención de la agitación y 50°C.

De las imágenes anteriores podemos concluir en todas ellas que la emulsión que se ha realizado de aceite sobre agua (emulsificación directa) es menos estable que aquella que hemos realizado de agua sobre aceite (emulsificación inversa). Esto se puede poner de manifiesto ya que en la primera de ellas las fases se separan con facilidad desde el principio, por un lado la fase orgánica y por otro lado la fase acuosa.

Sin embargo en el caso de la emulsión obtenida por emulsificación inversa esta

emulsión permanece estable durante los 10 primeros minutos de reposo. No es hasta las 2 horas cuando ambas fases parecen empezar a separarse tal y como se muestra en la “Figura 4.35”. Por ello podemos concluir que se selecciona la emulsificación inversa.

#### 4.5.2. Efecto de la localización del emulsionante en la emulsificación

Una vez que hemos determinado cuál es el HLB de la emulsión con el que se obtiene una emulsión más estable (HLB 9) y conociendo cuál es el mejor orden de adición (emulsificación en fase inversa) procedemos a conocer el efecto de la localización del emulsionante en la emulsificación. Para ello utilizamos dos emulsionantes, el EN8 y EN 14, los cuales, tal y como se ha comprobado anteriormente eran los emulsionantes con los que obteníamos emulsiones más estables por delante de la emulsión realizada con los emulsionantes EN 8 y EN 11 para el mismo valor de HLB 9. Además para la realización de este experimento utilizamos aceite vegetal.

Para ello las cantidades de emulsionante, agua y aceite vegetal se encuentran en la “Tabla 10”.

Tabla 10. Cantidades de EN8, EN 14, aceite y agua para analizar el efecto de la localización del emulsionante.

HLB	EN 8	EN 14	Aceite (g)	EN 8 (g)	EN 14 (g)	Agua (g)
9	83%	17%	20	1,66	0,34	28

Realizamos dos experimentos diferentes. En el primero de ellos añadimos a la fase aceite los dos emulsionantes y posteriormente se adiciona agua (10/9/9 ml). En el segundo experimento añadimos sobre la fase aceite el emulsionante más hidrófobo (EN 8) y sobre la fase acuosa el emulsionante más hidrofílico (EN 14) el cual se adiciona con el agua (10/9/9 ml).

Para ello la denominación que utilizaremos en los vasos para distinguir ambos experimentos será diferente. En el primero de los experimentos donde añadimos a la fase aceite los dos emulsionantes, al encontrarse estos emulsionantes juntos la denominación que haremos será: EN 8 + EN 14 Juntos. Sin embargo en el segundo experimento al añadir sobre la fase aceite el emulsionante más hidrófobo y sobre la fase acuosa el emulsionante más hidrofílico, es decir que los emulsionantes se encuentran

separados en un primer momento lo denominaremos: EN 8 + EN 14 Separados.

Para cada experimento añadimos las cantidades de agua, aceite y emulsionante descritas anteriormente. Tras añadir las cantidades totales de cada uno de los compuestos se deja un tiempo de agitación de 10 minutos y posteriormente se detiene la agitación. Una vez que ambas muestras se encuentran en reposo se toma una imagen del estado de las emulsiones (Figura 4.36):

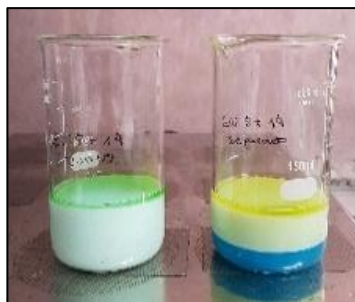


Figura 4.36. Estado inicial de las emulsiones tras la detención de la agitación a 50°C.

Podemos observar que se empieza con la emulsión de la derecha rota. Esta emulsión es la que hemos realizado al añadir el emulsionante más hidrófobo sobre la fase aceite y el más hidrofílico sobre la fase acuosa. Dicha rotura a tiempo inicial nos indica que esta emulsión es muy poco estable y que la mejor forma de adición de los emulsionantes es de manera conjunta sobre la fase aceite.

Posteriormente se dejan reposar las muestras y se toma una fotografía del estado de las emulsiones a los 30 minutos posteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la “Figura 4.37”.



Figura 4.37. Estado de las emulsiones a los 30 minutos tras la detención de la agitación y 50°C.

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

En esta imagen podemos corroborar la hipótesis anterior. En el experimento en el que hemos añadido los emulsionantes por separado la emulsión está totalmente rota con las dos fases claramente diferenciadas. Sin embargo en el experimento en el que los emulsionantes se han añadido de forma conjunta sobre la fase de aceite se empieza a observar una distinción del color con la formación de un verde un poco más oscuro en la parte superior de la emulsión pero aún no se ha producido una rotura total de las fases por lo que dicha emulsión resulta más estable que la anterior.

Para seguir estudiando el comportamiento de la emulsión obtenida con los dos emulsionantes añadidos sobre la fase aceite tomamos más fotos a diferentes tiempos (Figura 4.38, Figura 4.39 y Figura 4.40) para conocer el momento en el que dicha emulsión deja de ser estable y se produce la rotura de fases.



Figura 4.38. Estado de las emulsiones tras una hora y media de la detención de la agitación y 50°C.

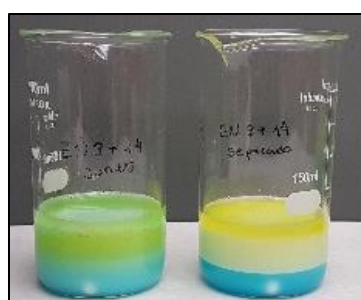


Figura 4.39. Estado de las emulsiones tras dos horas de la detención de la agitación y 50°C.

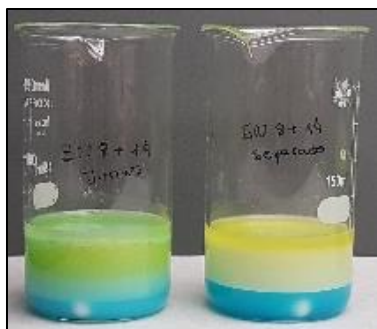


Figura 4.40. Estado de las emulsiones tras cuatro horas a temperatura ambiente.

Podemos observar que tras una hora y media de reposo la emulsión en la que los emulsionantes se han añadido de manera conjunta empieza a romperse aunque la separación de las fases aún no es total. Sin embargo a las dos horas la separación de fases es evidente. A las cuatro horas las fases prácticamente se encuentran igual de separadas aunque en comparación con la emulsión realizada añadiendo los emulsionantes de forma separada la separación de fases no es tan evidente ya que en la primera emulsión aún podemos apreciar un color verdoso, esto significa que en ese momento aún coexisten fase acuosa y fase orgánica, sin embargo en la segunda se pueden apreciar un color amarillo el cual es el indicador de la fase aceite y un color azul indicador de la fase acuosa.

Se concluye que se debe poner el emulsionante HLB 14 preferiblemente sobre la fase aceite, atendiendo a la facilidad con la que se rompe la emulsión.

#### 4.5.3. Efecto del método de agitación en la emulsificación

En primer lugar ensayamos la comparación de agitación magnética con la agitación de varilla. Para ello prepararemos una mezcla de 100 g, siendo el 40% aceite, 56% agua y el 4% emulsionante. Prepararemos una mezcla de HLB 9, los emulsionantes utilizados serán el EN 8 y el EN 14. Los emulsionantes tal y como se ha comprobado previamente serán vertidos juntos sobre la fase aceite y la fase acuosa se verterá sobre la fase orgánica. La mezcla de aceite y emulsionantes la calentamos en la cámara calefactora y primeramente se vierten los primeros 28 ml de agua los cuales han de estar también a 50 °C para que no se produzca una disminución de la temperatura. Una vez que hayamos añadido los primeros 28 ml de agua y se haya estabilizado la temperatura añadiremos la cantidad restante de agua (28 ml). El modo de operación de la agitación con varilla será

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

similar al de la agitación magnética, sin embargo el calentamiento tendremos que realizarlo en la placa calefactora y el agua ha sido calentada en la cámara de aire a 50°C. La agitación de varilla se establecía en el nivel de velocidad 3. Una vez que se vertió la cantidad total de agua se tomó una fotografía del estado de las emulsiones en el momento justo de la detención de la agitación (Figura 4.41).



Figura 4.41. Estado inicial de las emulsiones al detener la agitación y a 50°C.

Podemos observar que utilizando la agitación magnética parece que las fases empiezan a separarse ya que se produce una fase de color marrón-amarillo en la parte superior de la mezcla lo que indica que empieza a romperse la emulsión con la separación de la fase orgánica y acuosa.

Transcurridos 20 minutos en la cámara calefactora de aire a 50°C las fases continúan separándose (Figura 4.42).

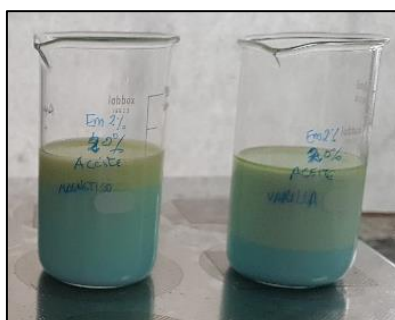


Figura 4.42. Estado de las emulsiones a los 20 minutos y 50°C.

Podemos observar que a los 20 minutos de agitación la mezcla agitada con varilla también deja de ser estable manifestándose en una separación de las fases.

Finalmente para observar el estado de las emulsiones a temperatura ambiente y valorar cuál de las dos emulsiones es más estable sacamos ambas mezclas de la cámara y las dejamos en el exterior observando su estado a las 2 horas (Figura 4.43).

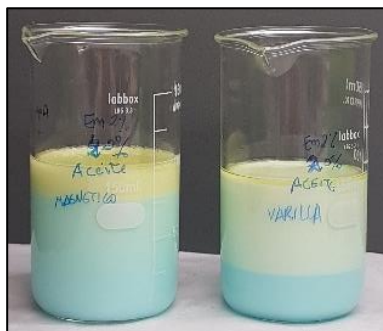


Figura 4.43. Estado de las emulsiones a las 2 horas y temperatura ambiente.

A temperatura ambiente se puede observar que obtenemos una emulsión más estable con la agitación de varilla. Esto se debe a que en el caso de la agitación magnética toda o casi toda la emulsión se encuentra rota, pues la fase acuosa ocupa la mayor cantidad del volumen total de la mezcla y la fase orgánica ocupa un pequeño volumen. Sin embargo utilizando la agitación de varilla ya se han comenzado a separar las fases pero aún no se ha producido una rotura total, pues aún observamos una gran cantidad de volumen de un color amarillento el cual indica que en ese volumen aún coexisten fase acuosa y orgánica. Por tanto la agitación de varilla es preferible a la agitación magnética.

Para las mismas condiciones de operación también ensayamos la homogeneización con ultraturrax. Para ello agitaremos la mezcla y elevaremos su temperatura mediante una placa calefactora a 50 °C. La adición de agua la haremos de igual forma en dos adiciones diferentes, primero añadimos 28 ml y dejamos que se estabilice la temperatura y una vez se ha estabilizado añadimos la cantidad restante de agua. Una vez que se vertió la cantidad total de agua se tomaron fotografías del estado de la emulsión en el momento justo de la detención de la agitación, a los 20 min y a las 2 horas (Figura 4.44).



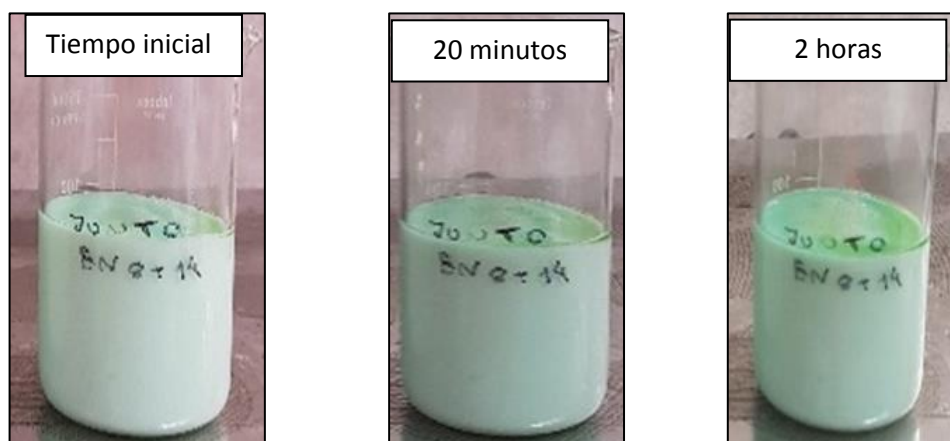


Figura 4.44. Estado de la emulsión a tiempo inicial, a los 20 minutos y a las 2 horas con homogeneización ultraturrax.

Podemos observar que utilizando agitación ultraturrax obtenemos una emulsión muy estable donde las fases no se separan. Sin embargo durante la agitación con este tipo de agitador se observó que conforme la mezcla se volvía más viscosa dicho agitador presentaba problemas para la agitación de la mezcla y la parte superior de la mezcla no era agitada. Por tanto este tipo de agitación será efectiva cuando se trate con mezclas de una viscosidad menor, sin embargo en nuestro caso al trabajar con mezclas más viscosas no será práctica su utilización.

Por tanto a lo largo de los experimentos una vez analizado el efecto del método de agitación se realizarán utilizando agitación de varilla.

#### **4.5.4. Efecto de la concentración de aceite y de emulsionante en la emulsificación**

Una vez que hemos determinado el HLB al que se obtenía una mezcla más estable, la combinación de emulsionantes utilizada para obtener una mezcla estable a dicho valor de HLB, el efecto de adición del aceite y del agua en la emulsificación, el efecto del orden de adición de los emulsionantes en la emulsificación y el método de agitación más adecuado se procede a realizar diferentes experimentos modificando la concentración de aceite, manteniendo constante la concentración de emulsionante con el objetivo de conocer cuál es la relación  $[\text{Aceite}]/[\text{Emulsionante}]$  con la que se obtienen mezclas más estables. Como hemos dicho y a partir de los experimentos anteriores concluimos que este experimento lo realizaremos a HLB 9, utilizando los emulsionantes

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

EN 8 y EN 14, emulsificación inversa, adición de ambos emulsionantes sobre la fase orgánica y agitación de varilla, además de como en todos los experimentos trabajar a una temperatura de 50°C.

Hasta el momento y en los experimentos anteriores siempre se ha utilizado una concentración de aceite del 40% y una concentración de emulsionante del 4%. A continuación se modificarán dichas proporciones para ensayar además del utilizado hasta ahora, un experimento con una concentración de 10% de aceite y 4% de emulsionante y otro experimento con una concentración del 20% de aceite y 4% de emulsionante. Las cantidades a añadir de cada emulsionante, de aceite y de agua se encuentran en la “Tabla 11”.

Tabla 11. Cantidades de aceite, EN 8, EN 14 y agua para la formulación de emulsiones.

Exp	HLB	EN 8	EN 14	A/E	Aceite (g)	EN 8 (g)	EN 14 (g)	Agua (g)
1	9	83%	17%	2,5	10	3,32	0,68	86
2	9	83%	17%	5,0	40	6,64	1,36	152
3	9	83%	17%	10	80	6,64	1,36	112

Obtendremos tres tipos de emulsiones diferentes. En la primera emulsión con una cantidad de aceite de 10% se obtiene una emulsión menos viscosa que en los otros dos tipos ya que la viscosidad variará en función de la cantidad de aceite de la mezcla, siendo más viscosa cuanto mayor sea la cantidad de aceite presente en la emulsión.

Las cantidades de agua para cada uno de los tres experimentos se añadieron de forma progresiva. En el primer experimento se añadieron 22 ml inicialmente hasta que se establezca la temperatura con agitación de varilla. Posteriormente los siguientes 22 ml, a continuación otros 22 ml y finalmente se añadieron los 20 ml restantes de agua (22/22/22/20 ml). En el segundo experimento también se añadió el agua de forma progresiva (36/40/40/36 ml). Lo mismo ocurre con el tercer experimento (36/40/36 ml).

## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

Una vez que se añadieron las cantidades totales de agua se tomaron tres fotografías diferentes (Figura 4.45) con el objetivo de comparar el estado de las emulsiones transcurrida una hora desde la detención de la agitación. Todas ellas se analizan directamente a temperatura ambiente.



Figura 4.45. Emulsiones con 10%, 20% y 40% de aceite tras una hora de reposo.

De la anterior imagen podemos concluir que la emulsión que hemos realizado hasta este momento en los experimentos anteriores (40% de aceite, 4% de emulsionante y 56% de agua) es la emulsión menos estable de las tres ensayadas pues sus fases se encuentran claramente separadas.

Sin embargo en las otras dos emulsiones tras una hora de reposo se puede observar que en ninguna de ellas se ha producido una rotura de la emulsión. El color verde de la emulsión realizada con un 20% de aceite parece indicar que esta podría ser menos estable que la emulsión realizada con un 10% de aceite. Sin embargo para corroborar esta hipótesis dejamos ambas emulsiones a temperatura ambiente durante una semana y volvemos a tomar una fotografía de estas dos mezclas (Figura 4.46).

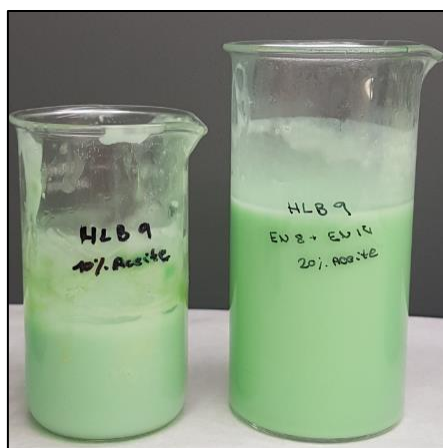


Figura 4.46. Comparativa de las emulsiones con 10% y 20% de aceite tras una semana de reposo.

Con esta imagen podemos concluir que ambas emulsiones al menos durante una semana permanecen estables y que al no apreciar diferencias significativas entre una y otra no podemos concluir cuál de ellas es más estable.

Una vez que hemos determinado las emulsiones que permanecen estables procedemos a medir la viscosidad de ambas mezclas comparando el valor de esta con otras emulsiones de productos cosméticos comerciales. Como se ha dicho anteriormente la emulsión con una menor cantidad de aceite debe de poseer una viscosidad menor que aquella que posee una mayor cantidad de aceite. Para medir el valor de viscosidad como se ha dicho anteriormente se utiliza el viscosímetro rotacional.

Los productos comerciales adquiridos fueron un gel de baño con aceite de oliva y una leche corporal Nivea con aceite de oliva. Realizamos mediciones de viscosidad tanto para los productos comerciales como para las muestras obtenidas en el laboratorio. Posteriormente representamos los resultados con el objetivo de determinar si los fluidos estudiados se tratan de fluidos newtonianos o no newtonianos además de establecer una comparativa entre los valores de viscosidad obtenidos en las muestras comerciales frente a las ensayadas en el laboratorio. En primer lugar medimos la viscosidad de la leche corporal (Figura 4.47) y del gel de baño (Figura 4.48).

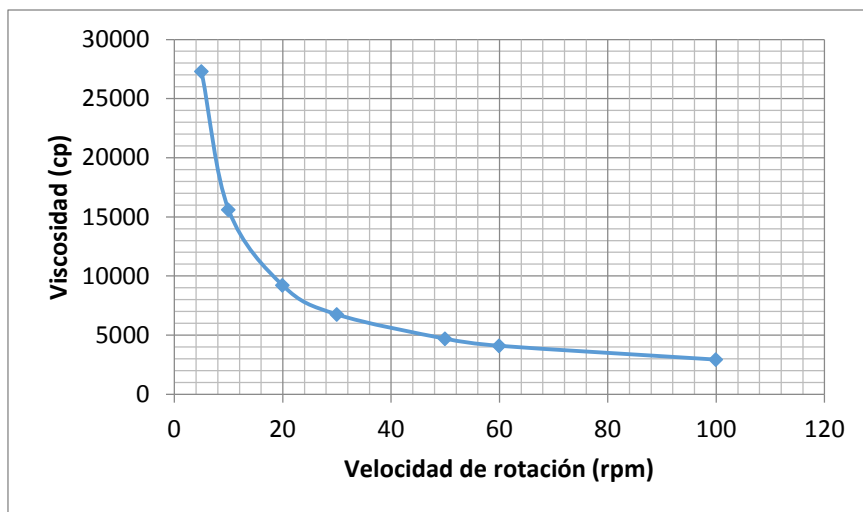


Figura 4.47. Medidas de viscosidad para la leche corporal Nivea.

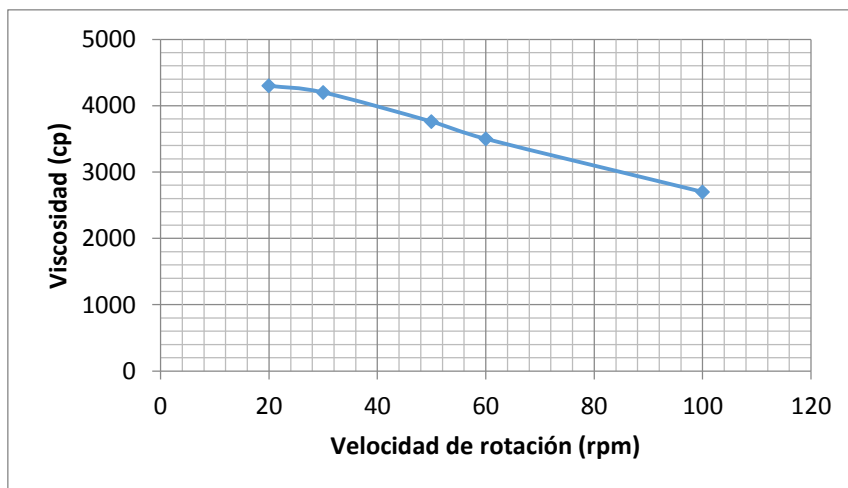


Figura 4.48. Medidas de viscosidad para el gel de baño.

De estas gráficas podemos concluir que debido a que existe una variación de la viscosidad de los fluidos en función de la velocidad de rotación se tratan de fluidos no newtonianos. Posteriormente se mide la viscosidad de las emulsiones realizadas en el laboratorio que al detener la agitación permanecieron estables al enfriarse (Figura 4.49, Figura 4.50).

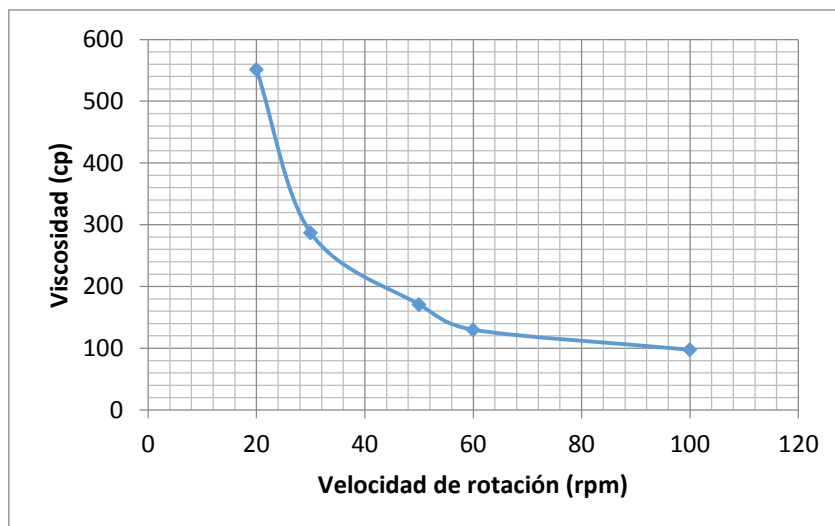


Figura 4.49. Medidas de viscosidad para emulsión de 20% de aceite.

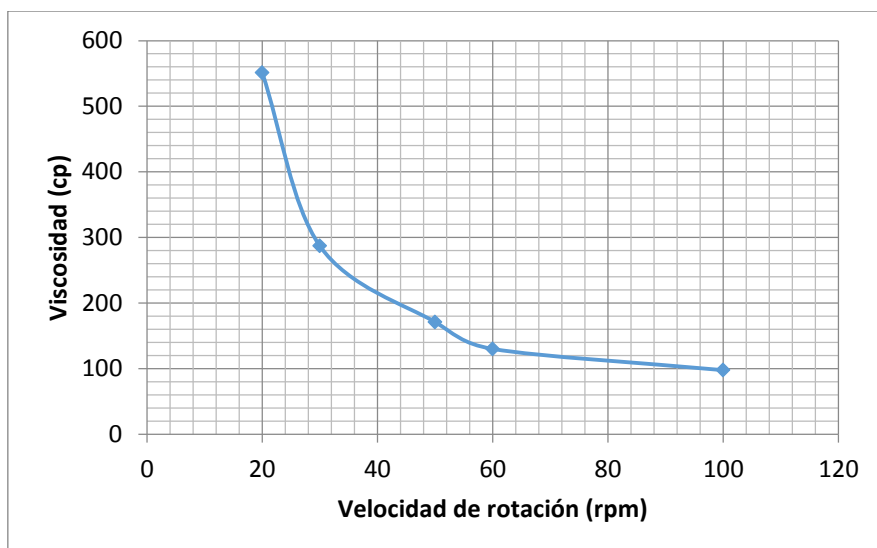


Figura 4.50. Medidas de viscosidad para emulsión de 10% de aceite.

De las figuras anteriores podemos concluir que las emulsiones realizadas en el laboratorio, al igual que los productos comerciales, son fluidos no newtonianos ya que en función de la velocidad de rotación utilizada se obtienen diferentes valores de viscosidad.

A modo de resumen y para comparar las viscosidades de los fluidos experimentados se elabora una tabla en el que se añade un valor de viscosidad para cada fluido. El valor de viscosidad seleccionado será el medido a una velocidad de rotación de 100 rpm ya que si observamos las gráficas se observa que los valores de viscosidad empiezan a estabilizarse a velocidades de rotación mayores. Debido a que el viscosímetro utilizado

no mide viscosidades a velocidades mayores a 100 rpm, se selecciona el valor de viscosidad a dicha velocidad para la comparativa. (Tabla 12, Tabla 13).

Tabla 12. Viscosidad de las emulsiones obtenidas en el laboratorio.

<b>Experimento</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Consistencia</b>
10% aceite/4% emulsionante	75,5	Emulsión líquida
20% aceite/4% emulsionante	160	Emulsión fluida

Tabla 13. Viscosidad de los productos comerciales.

<b>Muestra</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Consistencia</b>
Gel de baño con aceite de oliva	2700	Crema fluida
Leche corporal con aceite de oliva	2930	Crema

De las medidas de viscosidad en primer lugar podemos concluir que como hemos dicho anteriormente la emulsión obtenida en el laboratorio con una menor cantidad de aceite posee una menor viscosidad que aquella que se ha realizado con una cantidad superior de aceite. Además, comparando la viscosidad de las muestras obtenidas con aquellas que se han adquirido comercialmente, en el caso de la leche corporal con aceite de oliva podemos observar una gran diferencia de viscosidad. Los productos adquiridos comercialmente poseen una serie de aditivos que hacen que aumente la viscosidad de estas mezclas, sin embargo, en nuestro caso únicamente hemos utilizado aceite, agua y emulsionante. Si quisiéramos aumentar la viscosidad de nuestras emulsiones deberíamos mejorar su composición.

De los experimentos realizados con aceite, agua y los emulsionantes EN 8 y EN 14 podemos concluir que además de todos los parámetros estudiados para obtener emulsiones más estables entre los que se encuentran método de agitación, HLB de la mezcla, la combinación de emulsionantes utilizada para obtener una mezcla estable, el efecto de adición del aceite y del agua en la emulsificación, el efecto del orden de adición de los emulsionantes en la emulsificación hemos de tener en cuenta la relación de aceite/emulsionante. En nuestro caso se obtuvieron emulsiones estables con una

relación de aceite/emulsionante de 5/1 y de 2,5/1.

### **4.6 Formulación de emulsiones naturales de cera carnauba en agua.**

Además del estudio de emulsiones con emulsionantes naturales utilizando aceite vegetal como fase orgánica también se va a estudiar la obtención de emulsiones con cera carnauba. Así, se utilizan los mismos emulsionantes pero se sustituye el aceite vegetal por la cera carnauba. Para realizar dicho experimento asumiremos una proporción de cera del 20%, pues como se ha visto en el apartado anterior con el aceite vegetal obteníamos las emulsiones más estables con una proporción de aceite del 20% y del 10% y en nuestro caso realizamos el experimento con una proporción de cera del 20% pues así es posible que obtenga una emulsión estable y con una viscosidad mayor en comparación con una proporción de cera del 10%. Para la realización de este experimento se asume que la cera carnauba, atendiendo a los valores de la literatura, tiene un HLB de 12 y se ensayará un valor por encima y un valor por debajo.

En este caso ya no podremos realizar el calentamiento con la cámara de aire caliente, pues el punto de fusión de la cera carnauba está entre 83 y 86 °C por lo que nuestra temperatura de trabajo rondará entorno a los 90°C.

El volumen inicial mínimo para conseguir agitar debe ser de unos 50 ml, por lo que se preparan 100 g. Se selecciona una concentración final de cera a ensayar del 20%, y la de emulsionante 4%, significa que se ponen 20 g cera y 4 g de emulsionante. Para completar los 100 g faltan 76 g agua, es decir queda la relación cera/emulsionante de 5/1. Los experimentos se realizan en vasos de 250 ml ya que al trabajar a temperaturas elevadas debemos de tener precaución.

Para la utilización del colorante en agua E-133 hay que tener en cuenta que si en los experimentos anteriores en los que se utilizaba 50 g de mezcla se añadían 10 µl de colorante en este caso y al estar trabajando con 100 g de mezcla la cantidad de colorante que debemos de añadir es de 20 µl para mantener la homogeneización de colores a lo largo de todos los experimentos realizados en el laboratorio.

Como se ha determinado en los experimentos anteriores se utiliza una agitación de varilla, se añaden ambos emulsionantes sobre la fase orgánica y se vierte la fase acuosa sobre la fase orgánica.

Inicialmente se calienta la mezcla de cera carnauba y el emulsionante hasta que funden



## FORMULACIÓN DE EMULSIONES NATURALES DE ACEITES Y CERAS EN AGUA

y se adiciona el agua inicial a 90°C. El agua añadida debe de estar también a 90°C ya que si se añadiera el agua a temperatura ambiente la mezcla total (cera carnauba con emulsionante y agua) estaría a menor temperatura que la temperatura de fusión de la cera carnauba lo cual provocaría que obtuviéramos la cera sólida. Además la adición del agua se realizará en tres momentos diferentes, primeramente vertimos 25 ml de agua, posteriormente otros 25 ml y finalmente 26 ml. De la misma forma esto lo realizamos para que no pueda disminuir excesivamente la temperatura de la cera.

Debido a que se asume que tiene un valor de 12 se ensaya con un valor de HLB superior y otro inferior. Las cantidades de cera carnauba, agua y emulsionantes se encuentran en la “Tabla 14”.

Tabla 14. Cantidades de cera carnauba, agua y emulsionantes EN 8 y EN 14 para obtener mezclas de HLB 11, 12 y 13.

HLB	EN 8	EN 14	Cera (g)	EN 8 (g)	EN 14 (g)	Agua (g)
11	50%	50%	20	2	2	76
12	33%	67%	20	1,33	2,67	76
13	17%	83%	20	0,67	3,33	76

Como se ha mencionado anteriormente la agitación en este caso se realizará utilizando la agitación de varilla a un nivel de agitación de nivel 3 y la calefacción a través de la placa calefactora al 50% de su potencia total.

Los resultados obtenidos para el caso de EN8\_EN 14 se encuentran en la “Figura 4.51”.



Figura 4.51. Estado de las mezclas con surfactantes EN 8 y EN 14 y cera carnauba.

El HLB de la cera carnauba se estima en 13 pues viendo los resultados finales en la foto se observa que entre un HLB de 11, 12 y 13 la emulsión más estable se consigue a dicho valor de HLB.

En el caso de las ceras no se hizo el análisis de viscosidad con el viscosímetro rotacional ya que estas muestras preparadas con un 20% de cera presentaban un aspecto sólido al enfriarse por lo que no resulta posible realizar un análisis de la viscosidad.

### 5. Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden determinar varias conclusiones:

- 1) El CMC del surfactante natural EN 14 (0,1 mM) es menor que el del SDS (6,4 mM) lo que significa que es más efectivo que este último, ya que forma micelas a menores concentraciones.
- 2) Se puede determinar analíticamente el valor del HLB de surfactantes en función de la solubilidad de estos en agua con medidas de turbidez. Además, las conclusiones obtenidas están de acuerdo con los valores de HLB aportados por la literatura.
- 3) El surfactante natural no iónico EN14 presenta un punto de nube de 77°C mientras que el surfactante no iónico Tween 20 tiene un punto de nube de 88°C. Caso contrario ocurre con los surfactantes iónicos que no presentan punto de nube, debido a que la disolución de surfactante y agua aún aumentando la temperatura a 100°C no muestra turbidez.
- 4) El valor obtenido de HLB del aceite vegetal es de 9,0, tanto cuando se ensayó con emulsionantes naturales (EN8, EN 11 y EN 14) como con emulsionantes artificiales (Tween 20 y Tween 80). Las emulsiones deben realizarse a 50 °C para conseguir solubilizar los emulsionantes en la fase orgánica.
- 5) De las emulsiones realizadas se obtienen las emulsiones más estables utilizando los emulsionantes EN 8 y EN 14, utilizando una emulsificación directa, añadiendo ambos emulsionantes sobre la fase aceite, y utilizando la varilla como método de agitación. En las condiciones óptimas de trabajo se han obtenido dos emulsiones estables con diferentes concentraciones, por un lado una emulsión con una

concentración del 20% de aceite y 4% de emulsionante y por otro lado una emulsión utilizando una concentración de aceite del 10% y de emulsionante del 4%, siendo la primera de ellas la emulsión más viscosa (posterior análisis en el viscosímetro rotacional) debido a la concentración superior de aceite.

- 6) Realizando emulsiones a 90 °C con cera carnauba se concluye que su HLB es 13. Se ha ensayado solamente una alta concentración (20%), y se obtienen emulsiones estables de aspecto sólido por lo que no resulta posible realizar un análisis de viscosidad. Para poder realizarlo se deberían estudiar menores concentraciones de cera.

Como conclusión general destacar que se han obtenido emulsiones naturales con aceite vegetal y emulsionantes naturales estables durante al menos una semana, y que han presentado valores de viscosidad de unos 160 cP con una consistencia de emulsión fluida. Un estudio más completo permitiría conseguir cremas naturales para su aplicación en la industria cosmética.

## 6. Bibliografía

- [1] Y. Nakama, in *Cosmetic Science and Technology* (2017)
- [2] Stoyanov S.D., Rehage H. y Paunov V.N. (2003). Novel surface tension isotherm for surfactants based on local density functional theory.
- [3] Liu Z., Laha S. y Luthy R.G. (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions.
- [4] Perfumo A., Banat I.M., Canganella F. y Marchant R. (2006). Rhamnolipid production by a novel thermophilic hydrocarbon-degrading *Pseudomonas aeruginosa*.
- [5] Nitschke M., Costa S.G.V., Haddad R., Gonçalves L.A.G., Eberlin M.N. y Contiero J. (2005). Oil wastes as unconventional substrates for rhamnolipid biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* LBI. *Biotechnol. Prog.* 21, 1562-1566.
- [6] Gautam K.K. y Tyagi V.K. (2006). Microbial surfactants: a review. *J. Oleo Sci.* 55, 155-166.
- [7] <http://webdelprofesor.ula.ve> (Visitada 15/08/2019)
- [8] <https://www.chemicalbook.com> (Visitada 15/08/2019)
- [9] Makkar R.S. y Cameotra S.S. (1998). Production of biosurfactant at mesophilic and thermophilic conditions by a strain of *Bacillus subtilis*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*
- [10] Griffin, W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.* (1949).
- [11] Brown M.J. (1991). Biosurfactants for cosmetic applications.
- [12] Costa S.G., Nitschke M., Haddad R., Eberlin M.N. y Contiero J. (2006). Production of *Pseudomonas aeruginosa* LBI rhamnolipids following growth on Brazilian native oils. *Process Biochem.*
- [13] Liu Z., Laha S. y Luthy R.G. (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions.
- [14] Adair D.A.W., Hicks J.R., Jobe D.J. y Reinsborough V.C. (1983). Micellar aggregation numbers of short-chained ionic surfactants through viscosity

measurements.

- [15] Chu W. (2003). Remediation of contaminated soil by surfactant-aided soil washing. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management.
- [16] Timar-Balazsy A. e Eastop D. (1998). Chemical principles of textile conservation. Butterworth-Heinemann.
- [17] Kim E.J. y Shah D.O. (2002). Cloud point phenomenon in amphiphilic drug solutions.
- [18] Kim H. S., Jeon J.W., Kim B.H., Ahn C.H., Oh C.H. y Yoon B.D. (2006). Extracellular production of a glycolipid biosurfactant, mannosylerythritol lipid.
- [19] Van Os N.M., Haak J.R. y Rupert L.A.M. (1993). Physicochemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants. Elsevier, Amsterdam, 608 p.
- [20] Kissa E. (2001). Fluorinated surfactants and repellents.
- [21] S. E. Özdil, H. Akbas, M. Boz, J. Chem. Eng (2016).
- [22] K. Heckmann, R. Schwarz, J. Strnad, J. Colloid Interface (1987).
- [23] A. Di Michele, L. Brinchi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, G. Onori, J. Colloid Interface (2011).
- [24] V. E. Belskii, Russian Chem. Bull (2003).
- [25] T. Davey, W. A. Ducker, A. R. Hayman, J. Simpson, Langmuir, 14, 3210 (1998).
- [26] Salager, J (1998) Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos FIRP S210A. Universidad de los Andes. Venezuela.
- [27] Salager, J (1999) Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A. FIRP S747A. Universidad de los Andes. Venezuela.
- [28] Solans,C.; Uson,N.; García-Celma, M.J.; Azemar, N.; Esquena, J. (2004). Procedimiento de Preparación de nano-emulsiones de tipo agua-en-aceite (w/o) por métodos de emulsificación de condensación..
- [29] Knothe, G, et al. Editor. The Biodiesel Handbook. (2005)

- [30] Narváez, PC, SM Rincón, and FJ Sanchez, Kinetics of Palm Oil Methanolysis. Journal of American Oil Chemical Society (2007).
- [31] DGF Einheitsmethodem, Abteilung M: Wachse and Wachproducte (1975).
- [32] Wax. An Introduction E.W.F. R. Sayers (1983).
- [33] The Chemistry and Technology of Waxes. Albin H. Warth (1947).
- [34] Ensaio sobre a Carnaubeira J.B. de Moraes (1942).
- [35] Technologie et Analyse Chimiques des Huiles, Graisses et Cires J.Lewkowitsch, 1906erization, Performance and Additives. Tappi (1963).
- [36] E. Chrisman, V. Lima, P. Menechini, Crude Oil Emulsion- Composition Stability and Characterization, in: M.E.-S. Abdel-Raouf (Ed.), InTech, 3rd ed., InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, Egypt (2012).
- [37] E. Chrisman, V. Lima, P. Menechini, Crude Oil Emulsion- Composition Stability and Characterization, in: M.E.-S. Abdel-Raouf (Ed.), InTech, 3rd ed., InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, Egypt (2012).
- [38] R. Pal, Novel shear modulus equations for concentrated emulsions of two immiscible elastic liquids with interfacial tension (2002).
- [39] H. Zhu, Z. Guo, Understanding the Separations of Oil / Water Mixtures from Immiscible to Emulsions on Super-wettable Surfaces, J. Bionic Eng (2016)
- [40] Hoshyargar, A. Marjani, F. Fadaei, S. Shirazian, Prediction of flow behavior of crude oil-in-water emulsion through the pipe by using rheological properties, Orient. J. Chem (2012).
- [41] I.H. Auflem, Influence of asphaltene aggregation and pressure on crude oil emulsion stability, Norwegian University of Science and Technology (2002).
- [42] J.T. Foley, P. Forest, R.H. Rogers, United States Patent (1966).
- [43] M.F.Ali, M.H. Alqam, Role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields (2000).
- [44] B.B. Filippini, John J, Deborah A, Water-in-Oil- Emulsion (2004).

- [45] E.O. Fridjonsson, B.F. Graham, M. Akhfash, E.F. May, M.L. Johns, Optimized Droplet Sizing of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Nuclear Magnetic Resonance, *Energy & Fuels* (2014).
- [46] M. Fingas, B. Fieldhouse, Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling., *J. Hazard. Mater* (2004).
- [47] M.E.-S. Abdel-Raouf, Factors affecting the stability of crude oil emulsions, in: Manar El-Sayed Abdul-Raouf (Ed.), *Crude Oil Emuls. Stab. Charact* (2012).
- [48] A.Y. Khan, S. Talegaonkar, Z. Iqbal, F.J. Ahmed, R.K. Khar, Multiple emulsions: an overview., *Curr. Drug Deliv* (2006).
- [49] G. Muschiolik, Multiple emulsions for food use, *Curr. Opin. Colloid Interface* (2007).
- [50] R. Pal, Rheology of simple and multiple emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface* (2011).
- [51] J. Jiao, D.J. Burgess, Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsions containing Span 83 and Tween 80. *AAPS PharmSci* (2003)
- [52] Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., and Gourdon, C. (1999) Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability *Ultrasonics Sonochemistry*.
- [53] Canselier, J. P., Poux, M., Wilhelm, A. M., Xuereb, C. (2001) Emulsion characterization and emulsification processes en Comunicaciones presentadas a las 31 Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Editado por el Comité Español de la Detergencia, Barcelona.
- [54] Solans, C., Esquena, J., Azemar, N. y García Celma, M. J. (2001) Sistemas surfactantes coloidales: microemulsiones y sus aplicaciones como medios de solubilización y reacción *Química e Industria*.
- [55] Solans, C., Pinazo, A., Caldero, G., Infante, M. (2001) Highly concentrated emulsions as novel reaction media *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect*.

- [56] Shinoda, K., Saito, H. J. (1968) The effect of Temperature on the Phase Equilibria and the types of Dispersions of the Ternary System composed of Water, Cyclohexane and Nonionic Surfactant Colloid Interface.
- [57] Heusch, R., Reizlein, K. (2002) Disperse systems and dispersants in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [58] Hoffmann, U., Gao, Y., Pandey, B., Klinge, S., Warzecha, K.D., Krueger, C., Roth, H.D., Demuth, M. (1993) Light-induced polyene cyclizations via radical cations in micellar medium Journal of the American Chemical Society.
- [59] Mckay, R. B., Iqbal, A., Medinger, B. (1994) Organic pigments. Surfactant Science Series.
- [60]. <http://www.ub.edu/talq/es/node/288> (Visita 20/09/2019)
- [61] <https://www.labcomercial.com> (Visita 20/09/2019)
- [62] [www.zwei-ingenieria.com.ar](http://www.zwei-ingenieria.com.ar) (Visita 20/09/2019)
- [63] GALAN GARCIA, J.L. Sistemas de Unidades Físicas. Ed. Reverté (1987).
- [64] PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. y O'CONNEL, J.P. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill International (2000).