

Universidad de Granada
Facultad de Ciencias
Departamento de Ingeniería Química



Tesis Doctoral:

**Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y
microemulsiones O/W.**

Alejandro Fernández Arteaga

Dirigida por

**Doctora Dña. Encarnación Jurado Alameda,
Doctor D. Vicente Rodríguez Bravo
y Doctor D. José María Vicaria Rivillas**

Granada, Septiembre de 2006.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES Y MICROEMULSIONES O/W.

(Preparation, characterization and stability of O/W emulsions and microemulsions)

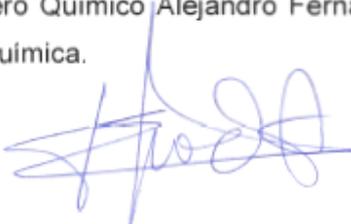
Memoria que presenta el Ingeniero Químico Alejandro Fernández Arteaga para aspirar el Grado de Doctor en Ingeniería Química. En Granada, septiembre de 2006.



Fdo. Alejandro Fernández Arteaga

Dña. **ENCARNACIÓN JURADO ALAMEDA**, Catedrática de Ingeniería Química y Directora del Departamento del mismo nombre

CERTIFICA: Que el presente trabajo "Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W" ha sido realizado en este Departamento bajo la dirección de la Dra. Encarnación Jurado Alameda, el Dr. Vicente Rodríguez Bravo y el Dr. José María Vicaria Rivillas por el Ingeniero Químico Alejandro Fernández Arteaga para aspirar el grado de Doctor en Ingeniería Química.



Fdo. Encarnación Jurado Alameda

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



Fdo. Encarnación Jurado Alameda
Catedrática de Ingeniería Química



Fdo. Vicente Bravo Rodríguez
Catedrático de Ingeniería Química



Fdo. José María Vicaria Rivillas
Profesor Contratado Doctor de Ingeniería Química

Algunos de los resultados obtenidos en la realización de este trabajo han sido incluidos en las siguientes publicaciones:

- *Estimation of the distribution of droplet size, interfacial area and volume in emulsions*. Encarnación Jurado, Vicente Bravo, Fernando Camacho, José M. Vicaria & Alejandro Fernández-Arteaga. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (aceptado en Agosto de 2006).
- *Enzyme-Based Detergent Formulas for Fatty Soils and Hard Surfaces in a Continuous-Flow Device*. (2006) E. Jurado, V. Bravo, J. Núñez-Olea, R. Bailón, D. Altmajer-Vaz, M. García-Román & A. Fernández-Arteaga. *Journal of Surfactants and Detergents* 9(1): 83-90.
- *Dye solubilization in microemulsions* (2005) P. Izquierdo, A. F. Arteaga, C. Domínguez, R. Paul, P. Erra & C. Solans.; (pp. 57-61) Libro: "Coloides e interfases" Editores: Mercedes Velázquez Salicio y María Dolores Merchán (ISBN: 84-7800-524-2); Salamanca (España).
- *Application of the Statistical Design of Experiments and the Bath-Substrate-Flow Method in Formulating Detergents for Hard Surfaces*. (2004) E. Jurado, V. Bravo, R. Bailón, J. Núñez-Olea, D. Altmajer-Vaz, M. García-Román & A. Fernández-Arteaga (pp. 270-272). Libro: *Surface and Colloid Science* (de la Serie: *Progress in Colloid and Polymer Science* 128). ISBN: 3-540-21247-7.

Agradecimientos

Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento:

A mis directores de tesis, Dña. Encarnación Jurado Alameda, D. Jose María Vicaria Rivillas y D. Vicente Bravo Rodríguez todo el apoyo, dedicación e interés dispensados en la realización de este trabajo. Agradezco igualmente el haberme aceptado como doctorando.

A mis compañeros de laboratorio y amigos Miguel García Román, Nela Lechuga Villena, Juanfra Martínez Gallegos, Deisi Altmajer y Nadia Sabahi por estar siempre disponibles, por toda la ayuda y el ánimo que de ellos he recibido y, sobre todo, por tantas cosas compartidas. Al resto de miembros del Departamento de Ingeniería Química por hacer tan agradable tanto tiempo que hemos compartido y porque me han prestado su desinteresada ayuda cuando la he necesitado.

A la Dra. Conxita Solans Marsá por acogerme en su laboratorio y por todas las atenciones prestadas, así como por el ejemplo que he recibido de su ilusión y dedicación por la investigación. Al resto de miembros del grupo de Química Coloidal e Interfacial por su cálido acogimiento y su paciencia conmigo al dar mis primeros pasos con los diagramas de fase; en especial a la Dra. Paqui Izquierdo.

Al Profesor Dr. Werner Kunz por recibirme en su grupo de investigación de Química de las Disoluciones (Instituto de Química Física y Teórica de la Universidad de Ratisbona) y permitirme realizar una fructífera estancia y por su entusiasmo en compartir y discutir sus extensos conocimientos cada día. Al Dr. Didier Toraud por su sencillez, sus enseñanzas y hacerme más fácil el día a día. Al resto de miembros del grupo que de alguna u otra forma me han ayudado durante mi estancia en Regensburg, especialmente a Regina Klein y Stefan Tomaier.

Al Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno de España por la concesión de la beca del Programa F.P.U. (Beca AP 2002-2131) para la realización de este trabajo.

A todos mis amigos por los ánimos, por su alegría y por todo lo que compartimos.

A María del Mar por todo su apoyo y por su cariño y por su honestidad y fidelidad, y a José por haberme echado una mano cuando me ha hecho falta y por sus palabras de aliento.

A Marta por todo el ánimo y apoyo que me ha dado, por su ejemplo de esfuerzo y perseverancia, por su alegría y por haberme hecho crecer como persona.

A mi hermano Jesús por todo lo que me ha enseñado en su vida y por haber estado siempre a mi lado cuando lo he necesitado y, por supuesto, por todo lo que hemos disfrutado juntos.

A mis padres, Pilar y Alejandro, por todo lo que han dado por mí a lo largo de sus vidas, por la educación, los consejos y el cariño que de ellos siempre he recibido y por ser para mí un ejemplo diario de trabajo, respeto, honestidad, paciencia, nobleza y tantas y tantas cosas que no cabrían aquí. Porque sin ellos esta Tesis no hubiese sido posible.

Y sobre todo gracias a Dios, por haberme regalado esta preciosa vida, por estar a mi lado en todo momento y por darme su aliento por medio de tanta gente.

A mis padres, Pilar y Alejandro

ÍNDICE

RESUMEN / ABSTRACT**OBJETIVOS / OBJECTIVES****1. INTRODUCCIÓN**

1.1. TENSIOACTIVOS	I.1
1.1.1. ANFÍFILOS Y TENSIOACTIVOS	I.1
1.1.2. EVOLUCIÓN HISTÓRICA E IMPORTANCIA DE LOS TENSIOACTIVOS	I.3
1.1.3. TIPOS DE TENSIOACTIVOS	I.7
1.1.4. ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS	I.11
1.1.5. PROPIEDADES DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS	I.16
1.1.5.1. Concentración micelar crítica.	I.18
1.1.5.2. Temperatura de Krafft (tensioactivos iónicos).	I.20
1.1.5.3. Punto de turbidez de los tensioactivos no iónicos.	I.21
1.1.5.4. Agregación de tensioactivos.	I.22
1.1.5.5. Parámetro de empaquetamiento.	I.24
1.1.5.6. Cristales líquidos.	I.25
1.1.6. APLICACIONES DE LOS TENSIOACTIVOS	I.27
1.1.7. EVOLUCIÓN Y TENDENCIA EN LA UTILIZACIÓN DE TENSIOACTIVOS INDUSTRIALES	I.30
1.2. DIAGRAMAS DE FASES.	I.34
1.2.1. CONCEPTOS GENERALES EN DIAGRAMAS DE FASES.	I.34
1.2.2. DIAGRAMAS DE FASES EN SISTEMAS CON TENSIOACTIVO.	I.38
1.2.2.1. Métodos de estudio de los diagramas.	I.38
1.2.2.2. Determinación de las fases presentes.	I.40
1.2.2.3. Nomenclatura de las fases.	I.42
1.3. EMULSIONES. CONCEPTOS GENERALES.	I.43
1.3.1. INTRODUCCIÓN A LOS SISTEMAS DISPERSOS.	I.43
1.3.2. DEFINICIONES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES.	I.44
1.3.3. LA REGLA DE BANCROFT.	I.48

1.3.4. LA ESCALA HLB.	1.48
1.3.5. LA TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE O PUNTO PIT.	1.50
1.3.6. PREPARACIÓN DE EMULSIONES.	1.51
Métodos de micronización.	1.53
Método de inversión de fase.	1.54
Método de la temperatura de inversión de fase.	1.54
Rotura de emulsiones.	1.55
1.3.7. APLICACIONES DE LAS EMULSIONES.	1.56
1.3.8. HIDROCOLOIDES EMULSIONANTES.	1.59
1.3.8.1. Hidrocoloides en interfase y su influencia en las propiedades de sistemas dispersos.	1.59
1.3.8.2. La goma arábica. Ejemplo de un hidrocoloide con actividad superficial y propiedades de emulsificación.	1.61
1.4. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES.	1.65
1.4.1. TAMAÑOS DE GOTA DE EMULSIONES Y DISTRIBUCION DE TAMAÑOS.	1.65
1.4.2. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.	1.68
1.4.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA CARACTERIZAR EMULSIONES.	1.70
1.4.3.1. Métodos Globales	1.71
1.4.3.2. Métodos Individuales: Microscopía y análisis de imágenes, Sedimentación, Contadores de orificio, Difracción de luz láser.	1.72
1.4.4 DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE LUZ LÁSER.	1.77
1.4.4.1. Difracción de ondas	1.77
1.4.4.2. Aplicación de la difracción de luz láser	1.77
1.5. ESTABILIDAD DE EMULSIONES.	1.79
1.5.1. PRINCIPALES MECANISMOS DE RUPTURA DE EMULSIONES.	1.79
1.5.2. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES.	1.82
1.5.3. LA TEORÍA DLVO.	1.83
1.6. INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	1.88

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. PRODUCTOS UTILIZADOS.	II.1
2.1.1. COMPONENTES GRASOS.	II.1
2.1.2. FASE ACUOSA.	II.3
2.1.3. EMULSIONANTES.	II.3
2.1.3.1. Agente emulsionante con goma arábica.	II.3
2.1.3.2. Tensioactivos.	II.3
2.2. PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES ESTUDIADAS.	II.6
2.2.1. PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES.	II.6
2.2.2. PROCEDIMIENTO PREPARATIVO DEFINITIVO. REPRODUCIBILIDAD DE LAS EMULSIONES.	II.8
Comparación con la preparación por ultrasonidos.	II.13
2.2.3. TABLA RESUMEN DE TODAS LAS EMULSIONES PREPARADAS.	II.15
2.3. DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES.	II.17
2.3.1. ENVEJECIMIENTO.	II.17
2.3.2. DESESTABILIZACIÓN CON LA TEMPERATURA.	II.17
2.3.3. DESESTABILIZACIÓN MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN.	II.17
2.4. DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE GOTA EN EMULSIONES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE LUZ LÁSER.	II.19
2.4.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN LÁSER.	II.20
2.4.2. PROCEDIMIENTO OPERATORIO.	II.22
2.4.3. ANÁLISIS DE POSIBLES EFECTOS DE LA BOMBA DEL CIRCUITO SOBRE LAS MEDIDAS REALIZADAS.	II.23
2.5. EQUIPAMIENTO ÓPTICO EMPLEADO.	II.27
2.6. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE GRASA EMULSIONADA.	II.28
2.7. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.	II.29
2.7.1. INTRODUCCIÓN Y MÉTODO EMPLEADO.	II.29
2.7.2. TENSIONES SUPERFICIALES DE EMULSIONANTES Y GRASAS ESTUDIADOS	II.31

2.8. PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE.	II.39
2.8.1. SOLUBILIZACIÓN DE PIGMENTO EN MICROEMULSIÓN.	II.39
Determinación de la solubilidad del pigmento en distintos disolventes.	II.39
Diagramas de fase ternarios de los tensioactivos elegidos a 25°C	II.39
Comportamiento fásico con la temperatura. Diagramas de fases pseudobinarios.	II.39
2.8.2. SOLUBILIZACIÓN DE GRASAS CON TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS.	II.40
Sistemas binarios.	II.40
Sistemas ternarios.	II.40
2.8.3. COMPORTAMIENTO FÁSICO EN MEZCLAS CATANIÓNICAS ACUOSAS.	II.41
Determinación de las temperaturas de solubilidad.	II.41
Evolución del tamaño de los agregados con el tiempo.	II.41
Evolución de la turbidez de los sistemas con el tiempo.	II.41
2.9. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	II.42
Programas informáticos para el diseño estadístico de experimentos	II.43
<u>3. RESULTADOS</u>	
3.1. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES. VARIACIÓN DEL DIÁMETRO DE SAUTER Y VARIACIÓN DEL NÚMERO DE GOTAS ACUMULADO EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE GOTA RESPECTO DEL TIEMPO.	III.1
3.1.1. TRIOLEÍNA.	III.1
3.1.2. TRIBUTIRINA.	III.29
<u>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES FORMADAS.	IV.1
4.1.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE LAS EMULSIONES PREPARADAS.	IV.1
4.1.2. ESTABILIDAD EN EL ALMACENAMIENTO.	IV.8

4.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTAS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO.	IV.11
4.1.4. MODELOS PARA LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES.	IV.16
4.2. ESTUDIO MEDIANTE LA METODOLOGÍA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE TENSIOACTIVO Y DE LA FASE GRASA TRIOLEÍNA SOBRE EL TAMAÑO DE GOTA DE UNA EMULSIÓN O/W.	IV.24
4.3. MODELO DE DOS PARÁMETROS PARA EL AJUSTE DE LA VARIACIÓN DE $D_{3,2}/D_0$ CON EL TIEMPO.	IV.33
4.3.1. MODELO APLICADO AL ENVEJECIMIENTO DE EMULSIONES.	IV.33
4.3.2. MODELO APLICADO A LOS DATOS DE CENTRIFUGACIÓN DE EMULSIONES. CORRELACIÓN ENTRE EL ENVEJECIMIENTO Y LA CENTRIFUGACIÓN.	IV.41
4.3.3. MODELO APLICADO A LOS DATOS DE DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES CON LA TEMPERATURA.	IV.49
4.4. APLICACIÓN DE UN MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA PARA ESTIMAR LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.	IV.52
4.4.1. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.	IV.52
4.4.2. MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA EN EMULSIONES.	IV.53
4.4.3. APLICACIÓN DEL MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA AL ENVEJECIMIENTO DE EMULSIONES	IV.66
4.5. ESTUDIO DE FASES CON TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS.	IV.94
4.5.1. SISTEMAS BINARIOS CON GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 A 25 °C.	IV.94
4.5.1.1. Alquilpoliglucósido ($C_{11}G_{1,4}$): Glucocon 650	IV.95
4.5.1.2. Alcohol graso etoxilado ($C_{13,1}E_{10,9}$): Findet 1214N23	IV.97
4.5.1.3. Alquilpoliglucósido alcohol graso etoxilado	IV.98
4.5.2. SISTEMAS BINARIOS CON GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.	IV.100
4.5.2.1. Sistema Findet 1214N23 -agua.	IV.100
4.5.2.2. Sistema Glucocon 650 -agua.	IV.103
4.5.3. SISTEMAS TERNARIOS CON GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 A 30 °C.	IV.108
4.5.3.1. Comportamiento fásico a 30 °C del sistema agua /Findet 1214N23 /trioleína.	IV.110
4.5.3.2. Comportamiento fásico a 30 °C del sistema agua / Glucocon 650 /trioleína.	IV.113

4.6. SOLUBILIZACIÓN DE UN PIGMENTO EN MICROEMULSIONES O/W	IV.117
4.6.1. ELECCIÓN DEL DISOLVENTE ADECUADO PARA LA FASE GRASA.	IV.117
4.6.2. SELECCIÓN DE LOS TENSIOACTIVOS POR SU PUNTO DE ENTURBIAMIENTO.	IV.118
4.6.3. COMPORTAMIENTO FÁSICO A 25 °C DEL SISTEMA AGUA / SYNPERONIC A11 / ALCOHOL BENCÍLICO.	IV.118
4.6.4. COMPORTAMIENTO FÁSICO A 25 °C DEL SISTEMA AGUA / SYNPERONIC A20 / ALCOHOL BENCÍLICO.	IV.121
4.6.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO FÁSICO DE ESTOS SISTEMAS.	IV.123
4.6.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA PRESENCIA DE ÁCIDO ACÉTICO EN EL COMPORTAMIENTO FÁSICO.	IV.126
4.6.7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA PRESENCIA DEL PIGMENTO, 0.1 %, EN EL COMPORTAMIENTO FÁSICO.	IV.128
4.7. COMPORTAMIENTO FÁSICO DE VARIOS SISTEMAS CATANIÓNICOS ACUOSOS. FASE VESICULAR, TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD Y DEPENDENCIA DEL TIEMPO.	IV.133
4.7.1. DISOLUCIONES CATANIÓNICAS.	IV.133
4.7.2. COMPORTAMIENTO FÁSICO DE MEZCLAS CATANIÓNICAS. TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD.	IV.136
4.7.3. VARIACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FÁSICO CON EL TIEMPO. APROXIMACIÓN A LA CINÉTICA DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS.	IV.143

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

INDEX

ABSTRACT**OBJECTIVES****1. INTRODUCTION**

1.1. SURFACTANTS	I.1
1.1.1. AMPHOTERIC COMPOUNDS AND SURFACTANTS	I.1
1.1.2. HISTORICAL EVOLUTION AND IMPORTANCE OF SURFACTANTS	I.3
1.1.3. KINDS OF SURFACTANTS	I.7
1.1.4. ETHOXYLATED FATTY ALCOHOLS AND ALKYL POLYGLUCOSIDES	I.11
1.1.5. PROPERTIES OF SURFACTANTS	I.16
1.1.5.1. Critical micellar concentration.	I.18
1.1.5.2. Krafft point (ionic surfactants).	I.20
1.1.5.3. Cloud point of non-ionic surfactants.	I.21
1.1.5.4. Surfactant aggregation.	I.22
1.1.5.5. Packing parameter.	I.24
1.1.5.6. Liquid crystal.	I.25
1.1.6. APPLICATIONS OF SURFACTANTS.	I.27
1.1.7. EVOLUTION AND FUTURE TENDENCIES IN THE USE OF INDUSTRIAL SURFACTANTS.	I.30
1.2. PHASE DIAGRAMS.	I.34
1.2.1. GENERAL CONCEPTS IN PHASE DIAGRAMS.	I.34
1.2.2. PHASE DIAGRAMS IN SYSTEMS CONTAINING SURFACTANTS.	I.38
1.2.2.1. Methods to study the diagrams.	I.38
1.2.2.2. Determination of the existing phases.	I.40
1.2.2.3. Nomenclature/terminology of phases.	I.42
1.3. EMULSIONS. GENERAL CONCEPTS.	I.43
1.3.1. INTRODUCTION TO THE DISPERSED SYSTEMS.	I.43
1.3.2. DEFINITIONS AND CHARACTERISTICS OF EMULSIONS.	I.44
1.3.3. BANCROFT RULE.	I.48
1.3.4. HLB SCALE.	I.48

1.3.5. PHASE INVERSION TEMPERATURE OR PIT.	1.50
1.3.6. PREPARATION OF THE EMULSIONS.	1.51
Micronization methods.	1.53
Phase inversion method.	1.54
PIT method.	1.54
Breakdown of emulsions.	1.55
1.3.7. APPLICATIONS OF EMULSIONES.	1.56
1.3.8. HYDROCOLLOIDS-EMULSIFIERS.	1.59
1.3.8.1. Hydrocolloids in interfaces and its influence on the properties of dispersed systems.	1.59
1.3.8.2. Gum arabic. An example of a hydrocolloid with interfacial activity and its properties as emulsifier.	1.61
1.4. CHARACTERIZATION OF EMULSIONS.	1.65
1.4.1. DROPLET SIZE OF EMULSIONS AND SIZE DISTRIBUTION.	1.65
1.4.2. DISTRIBUTION FUNCTIONS.	1.68
1.4.3. EXPERIMENTAL METHODS TO CHARACTERIZE EMULSIONS.	1.70
1.4.3.1. Global methods	1.71
1.4.3.2. Individual methods: Microscopy and image analysis, Sedimentation, Counters, Laser diffraction.	1.72
1.4.4 DETERMINATION OF THE DROPLET SIZE DISTRIBUTION BY USING LASER DIFFRACTION.	1.77
1.4.4.1. Waves diffraction.	1.77
1.4.4.2. Laser diffraction application.	1.77
1.5. ESTABILITY OF EMULSIONS.	1.79
1.5.1. MAIN MECHANISMS OF EMULSION BREAKDOWN.	1.79
1.5.2. WAYS TO DETERMINE THE STABILITY OF EMULSIONS.	1.82
1.5.3. DLVO THEORY.	1.83
1.6. INTRODUCTION TO DESIGN OF EXPERIMENT.	1.88

2. MATERIALS AND MHEOTDS

2.1. PRODUCTS.	II.1
2.1.1. OILS.	II.1
2.1.2. AQUEOUS PHASE.	II.3
2.1.3. EMULSIFIERS.	II.3
2.1.3.1. Emulsifier mixture containing Gum arabic.	II.3
2.1.3.2. Surfactants.	II.3
2.2. PREPARATION OF THE STUDIED EMULSIONS.	II.6
2.2.1. TUNING OF THE PROCEDURE TO PREPARE EMULSIONS.	II.6
2.2.2. FINAL PROCEDURE TO PREPARE THE EMULSIONS. REPRODUCIBILITY OF THE EMULSIONS.	II.8
Comparison con la preparation by ultrasounds.	II.13
2.2.3. LIST CONTAINING ALL THE PREPARED EMULSIONS.	II.15
2.3. DESTABILIZATION OF EMULSIONS.	II.17
2.3.1. AGING.	II.17
2.3.2. DESTABILIZATION AT SEVERAL TEMPERATURES.	II.17
2.3.3. DESTABILIZATION BECAUSE OF CENTRIFUGATION.	II.17
2.4. DETERMINATION OF THE DROPLET SIZE DISTRIBUTION BY USING LASER DIFFRACTION.	II.19
2.4.1. EXPLANATION OVER THE EQUIPMENT.	II.20
2.4.2. PROCEDURE TO MEASURE.	II.22
2.4.3. ANALYSIS OF THE EFFECT OF THE CIRCUIT PUMP ON THE MEASUREMENTS.	II.23
2.5. OPTICAL INSTRUMENTS.	II.27
2.6. DETERMINATION OF THE AMOUNT OF EMULSIFIED OIL.	II.28
2.7. DETERMINATION OF THE SUPERFICIAL TENSION.	II.29
2.7.1. INTRODUCTION AND METHOD.	II.29
2.7.2. SUPERFICIAL TENSIONS OF THE STUDIED EMULSIFIERS AND OILS.	II.31

2.8. USED PROCEDURES TO STUDY PHASE DIAGRAMS.	II.39
2.8.1. DYE SOLUBILIZATION IN MICROEMULSION.	II.39
Dye solubility in several solvents.	II.39
Ternary phase diagrams of the selected surfactants at 25 °C.	II.39
Phase behaviour as a function of the temperature. Pseudobinary phase diagrams.	II.39
2.8.2. OIL SOLUBILIZATION USING NON IONIC SURFACTANTS.	II.40
Binary systems.	II.40
Ternary systems.	II.40
2.8.3. PHASE BEHAVIOUR OF CATIONIC AQUEOUS MIXTURES.	II.41
Determination of the solubility temperature.	II.41
Evolution of the aggregate over time.	II.41
Evolution of the turbidity of the systems over time.	II.41
2.9. DESIGN OF EXPERIMENTS. SOFTWARE.	II.42
Software used in statistical design of experiments.	II.43

3. RESULTS

3.1. CHARACTERIZATION OF EMULSIONS. VARIATION OF THE SAUTER DIAMETER AND VARIATION OF THE ACUMULATED DROPLET NUMBER OVER TIME.	III.1
3.1.1. TRIOLEIN.	III.1
3.1.2. TRIBUTYRIN.	III.29

4. DISCUSSION

4.1. CHARACTERIZATION OF EMULSIONS.	IV.1
4.1.1. SIZE DISTRIBUTION OF THE PREPARED EMULSIONS.	IV.1
4.1.2. STABILITY AT STORAGE CONDITIONS.	IV.8
4.1.3. VARIATION OF THE DROPLET SIZE DISTRIBUTION WITH AGING TIME.	IV.11
4.1.4. DESTABILIZATION MODELS.	IV.16

4.2. USE OF THE STATISTICAL DESIGN OF EXPERIMENTS TO STUDY OF THE INFLUENCE OF THE SURFACTANT AND OIL CONCENTRATION ON THE SAUTER DIAMETER OF O/W EMULSIONS.	IV.24
4.3. USE OF A TWO PARAMETERS MODEL TO FIT THE VARIATION OF $D_{3,2}/D_0$ OVER TIME.	IV.33
4.3.1. MODEL APPLICATION TO THE AGING OF EMULSIONS.	IV.33
4.3.2. MODEL APPLICATION TO THE CENTRIFUGATION OF EMULSIONS. AGING AND CENTRIFUGATION DATA CORRELATION.	IV.41
4.3.3. MODEL APPLICATION TO THERMAL DESTABILIZATION OF EMULSIONS.	IV.49
4.4. USE OF A DISTRIBUTION MODEL TO ESTIMATE THE PROPERTIES OF EMULSIONS.	IV.52
4.4.1. DISTRIBUTION FUNCTIONS.	IV.52
4.4.2. DROPLET SIZE DISTRIBUTION MODEL FOR EMULSIONS.	IV.53
4.4.3. DROPLET SIZE DISTRIBUTION MODEL APPLICATION TO THE AGING OF EMULSIONS.	IV.66
4.5. STUDY OF THE PHASES IN SYSTEMS CONTAINING NON IONIC SURFACTANTS.	IV.94
4.5.1. BINARY SYSTEMS WITH GLUCOPON 650 AND FINDET 1214N/23 AT 25 °C.	IV.94
4.5.1.1. Alkylpolyglucoside ($C_{11}G_{1,4}$): Glucocon 650.	IV.95
4.5.1.2. Ethoxylated fatty alcohol ($C_{13,1}E_{10,9}$): Findet 1214N/23.	IV.97
4.5.1.3. Alkylpolyglucoside + Ethoxylated fatty alcohol.	IV.98
4.5.2. BINARY SYSTEMS WITH GLUCOPON 650 AND FINDET 1214N/23 AS A FUNCTION OF THE TEMPERATURE.	IV.100
4.5.2.1. System: Findet 1214N/23 – water.	IV.100
4.5.2.2. System: Glucocon 650 – water.	IV.103
4.5.3. TERNARY SYSTEMS WITH GLUCOPON 650 AND FINDET 1214N/23 AT 30 °C.	IV.108
4.5.3.1. Phase behaviour at 30 °C of the system water / Findet 1214N/23 / triolein.	IV.110
4.5.3.2. Phase behaviour at 30 °C of the system water /Glucocon 650 / triolein.	IV.113
4.6. DYE SOLUBILIZATION IN O/W MICROEMULSIONS.	IV.117
4.6.1. SELECTION OF AN APPROPRIATE SOLVENT FOR THE OIL PHASE.	IV.117

4.6.2. SELECTION OF THE SURFACTANTS CONSIDERING ITS CLOUD POINTS	IV.118
4.6.3. PHASE BEHAVIOUR AT 25 °C OF THE SYSTEM WATER / SYNPERONIC A11 / BENZYL ALCOHOL.	IV.118
4.6.4. PHASE BEHAVIOUR AT 25 °C OF THE SYSTEM WATER / SYNPERONIC A20 / BENZYL ALCOHOL	IV.121
4.6.5. TEMPERATURE INFLUENCE ON THE PHASE BEHAVIOUR OF THESE SYSTEMS.	IV.123
4.6.6. TEMPERATURE AND ACETIC ACID INFLUENCE ON THE PHASE BEHAVIOUR OF THESE SYSTEMS.	IV.126
4.6.7. TEMPERATURE AND DYE (0.1 %wt) INFLUENCE ON THE PHASE BEHAVIOUR OF THESE SYSTEMS.	IV.128
4.7. PHASE BEHAVIOUR OF SEVERAL AQUEOUS CATIONIC MIXTURES. VESICLES PHASE, SOLUBILITY TEMPERATURE AND TIME DEPENDENCE.	IV.133
4.7.1. CATIONIC SOLUTIONS.	IV.133
4.7.2. PHASE BEHAVIOUR OF CATIONIC MIXTURES. SOLUBILITY TEMPERATURE.	IV.136
4.7.3. CHANGES IN THE PHASE BEHAVIOUR OVER TIME. KINETICS OF THE STUDIED SYSTEMS.	IV.143

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHY

TERMINOLOGY INDEX

RESUMEN

La primera parte de esta Tesis Doctoral se centra en la optimización del procedimiento de preparación de emulsiones O/W mediante agitación mecánica intentando obtener emulsiones reproducibles y con elevada homogeneidad para poder avanzar en el resto de objetivos. Se analiza el efecto del tipo de recipiente empleado (su volumen y su geometría) y la disposición del mismo respecto del agitador mecánico. Se comprueba que lo indicado por Abismail et al. (1998) se puede aplicar a las emulsiones estudiadas en el presente trabajo y se elimina así una posible fuente de variabilidad en los resultados al asegurar, con un elevado margen de confianza, la independencia respecto del tiempo y la velocidad de agitación de las propiedades de las emulsiones resultantes.

Para emulsiones con un 1 % en volumen de fase dispersa, se ha realizado la comparación entre la preparación por ultrasonidos y la preparación por agitación mecánica tanto para las distribuciones de tamaños de gota como para los valores medios del diámetro de Sauter, $D_{3,2}$, resultando que las correspondientes a la agitación mecánica presentan mayor grado de polidispersidad, manteniendo la forma gaussiana, y tienen un tamaño de gota algo mayor.

Las composiciones de las emulsiones estudiadas son similares a las existentes en el interior de un lavavajillas industrial o a las emulsiones usadas en ensayos cinéticos con enzimas lipasas, seleccionadas así con vistas a su aplicación en detergencia. Se han elegido dos suciedades grasas: tributirina y trioleína y distintos emulsionantes: goma arábica y dos tensioactivos no iónicos, un alcohol graso etoxilado FINDET 1214/23 y un alquilpoliglucósido GLUCOPON 650. El porcentaje de fase grasa varía desde un 1 hasta un 5 % en volumen, mientras que el de emulsionante varía desde 1 g/L hasta 5 g/L en el caso de la Goma arábica y desde 0.1 g/L hasta 0.3 g/L en el caso de los tensioactivos. El volumen total de las emulsiones preparadas es de 60 mL.

Por otra parte, se lleva a cabo la puesta a punto de un método basado en la difracción láser para caracterizar estas emulsiones, obteniendo la distribución de tamaños de gota (DSD). Se establecen las condiciones del procedimiento de medida, fijando un tiempo entre medidas y unos valores fijos para los parámetros del equipo de difracción láser, un difractómetro Coulter LS-230 (Beckman).

Se realizan también medidas de las tensiones superficiales de los componentes de las emulsiones y su variación con la temperatura, con el fin de poder comparar los valores obtenidos con las características de las emulsiones preparadas a

partir de ellos. Las tensiones menores las proporcionan los tensioactivos y las grasas estudiadas, mientras que las de la goma arábica son algo mayores.

Una vez establecidos los procedimientos de preparación y caracterización de las emulsiones se aborda la caracterización de las emulsiones determinando su diámetro medio de Sauter y su DSD, analizando la influencia de la concentración de grasa y emulsionante utilizado. Se obtiene que las emulsiones de trioleína y tributirina preparadas con goma arábica presentan una distribución del número de gotas en la que el mayor porcentaje corresponde a gotas cuyo diámetro está comprendido entre 0.5 y 1 μm . Las emulsiones de tributirina presentan un mayor porcentaje de gotas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 5 μm que las emulsiones de trioleína. En general las emulsiones preparadas con la grasa trioleína tienen un diámetro medio de Sauter menor y un porcentaje de gotas menores de 1 μm mayor que las emulsiones de tributirina preparadas en las mismas condiciones.

El incremento de la concentración desde 1 a 5 g/L de la goma arábica utilizada en la preparación de las emulsiones de trioleína supone una reducción del porcentaje de gotas de diámetro inferior a 1 μm y un incremento del porcentaje de gotas comprendido entre 1 y 5 μm , suponiendo también una mayor homogeneidad de las emulsiones formadas. A esto se le une que se ha determinado una reducción lineal del $D_{3,2}$ con la concentración de goma arábica utilizada.

El efecto de la concentración de grasa, tanto trioleína como tributirina, sobre las emulsiones formadas con una concentración de goma arábica de 1 g/L ha supuesto en todos los casos un incremento de las gotas menores de 1 μm y una disminución de las gotas cuyos diámetros están comprendidos entre 1 y 5 μm y o son mayores de 5 μm . El $D_{3,2}$ de las emulsiones crece linealmente en todos los casos, con la concentración de grasa utilizada en la preparación desde 1 al 5 %.

Las emulsiones de trioleína al 5 % preparadas con tensioactivos, 0.2 g/L de Glucopón 650 o 0.2 g/L de Findet 1214N/23, presentan un $D_{3,2}$ más pequeño que las obtenidas con goma arábica.

Ante este resultado se recurrió al diseño de experimentos para realizar un estudio de la variación del $D_{3,2}$ con la cantidad de grasa y la cantidad de tensioactivo, minimizando el número de experimentos a realizar para obtener la información requerida con unos valores de confianza adecuados.

Para los dos sistemas estudiados con Glucopon 650 y con Findet 1214N/23 se pueden obtener unas ecuaciones polinómicas capaces de reproducir el diámetro de Sauter a partir de las variables concentración de grasa (gr) y concentración de emulsionante (emu), tal y como demuestran los parámetros de ajuste obtenidos. Dichas ecuaciones son:

Figura 11 **Findet 1214N/23**

$$D_{3,2} = 1.10425 - 39.1557 \cdot \text{emu} + 0.215509 \cdot \text{gr} + 801.496 \cdot \text{emu}^2 + 0.0210374 \cdot \text{gr}^2 - 3.30251 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Figura 12 **Glucopon 650**

$$D_{3,2} = 1.31617 - 19.6874 \cdot \text{emu} + 0.0180419 \cdot \text{gr} - 3.3825 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Del análisis de los efectos se deduce que en ambos casos al aumentar la concentración de grasa y/o disminuir la concentración de tensioactivo el tamaño de gota aumenta. De modo que el $D_{3,2}$ más pequeño se obtendrá para las emulsiones preparadas con la concentración de tensioactivo más alta y la menor concentración de grasa.

A continuación se estudia la estabilidad de las emulsiones formadas respecto del tiempo (envejecimiento o "aging"), respecto a la temperatura y a la centrifugación, obteniéndose la variación de la DSD y el $D_{3,2}$ con el tiempo. Se ha intentado dilucidar los mecanismos de desestabilización que actúan sobre las emulsiones estudiadas.

Se ha abordado el estudio de la variación con el tiempo del diámetro normalizado, definido como el cociente entre el $D_{3,2}$ a un tiempo determinado y su valor inicial, D_0 . De este modo se elimina la pequeña variación que se introduce al estudiar conjuntamente datos procedentes de emulsiones preparadas en las mismas condiciones pero con tamaños iniciales algo distintos. A partir de este diámetro normalizado se han definido y calculado las variables P, P', P'' y P''', cada una de las cuales indica la posible existencia y la importancia de cada uno de los diferentes mecanismos de desestabilización considerados: incremento lineal del $D_{3,2}$ con el tiempo, difusión por solubilización-transporte micelar, maduración de Ostwald y coalescencia, respectivamente.

Además se ha intentado desarrollar modelos que nos permitan predecir el diámetro medio de las emulsiones formadas y la distribución del tamaño de partículas

en función de las variables empleadas, así como su variación en función del tiempo de vida o de centrifugación y la temperatura.

Así, se ha planteado una ecuación empírica de ajuste para predecir el envejecimiento de las emulsiones de trioleína y tributirina en condiciones de almacenamiento, expresada por:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma + (1 - \gamma) \cdot e^{(-\beta \cdot t)}$$

Dicha ecuación ajusta los resultados con desviaciones menores al 10 % para la mayor parte de las emulsiones consideradas. A partir de los parámetros del modelo, gamma y beta es posible determinar el diámetro medio de Sauter de las emulsiones una vez estabilizadas, el tiempo mínimo necesario para considerar relativamente estable a la emulsión (t_m) y la velocidad inicial de desestabilización de las emulsiones formadas. Gamma representa el máximo valor del $D_{3,2}$ de las emulsiones, alcanzable una vez transcurrido un largo tiempo desde la preparación de la emulsión. Por su parte beta viene a representar el inverso del tiempo ($1/t_m$) al que la velocidad de desestabilización ha disminuido hasta el 37 % de su valor inicial.

Esta ecuación también ha sido aplicada con éxito a los datos de centrifugación y desestabilización a distintas temperaturas de las mismas emulsiones para las que se ha estudiado el envejecimiento. Se ha realizado un ajuste conjunto, con resultados satisfactorios, de los datos procedentes de la centrifugación y los del envejecimiento de emulsiones, comparándose los parámetros con los obtenidos separadamente. Se concluye que es posible predecir el efecto del envejecimiento sobre el $D_{3,2}$ en un amplio rango de tiempos, de casi un año, por medio de experimentos de centrifugación de sólo unos minutos de duración.

Por otra parte se ha intentado desarrollar modelos que permiten estimar el área interfacial específica de las emulsiones O/W formadas, y su variación en función del tiempo, considerando la gran importancia de este parámetro para el estudio de la cinética de la hidrólisis enzimática de triglicéridos en emulsiones. Todo lo cual es necesario para la posterior utilización de enzimas en detergentes.

Se ha desarrollado un modelo de dos parámetros, n y m, que permite reproducir la distribución de tamaño de gota en emulsiones O/W preparadas con diferentes tipos de grasas, concentraciones de fase grasa y concentraciones de

agente emulsionante. Este modelo se ha aplicado a distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones antes mencionadas, analizándose la influencia del tiempo de envejecimiento, tanto sobre los parámetros n y m como sobre el área interfacial (a_G). La distribución de tamaños de gota se evalúa a partir de la expresión:

$$f_{nl}(\delta) = n_B \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n e^{-k\delta^m}$$

donde k viene dado por la siguiente relación:

$$k = \frac{\left(\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)\right)^m}{\left(\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)\right)^m}$$

Se ha verificado que el modelo de distribución tiene también aplicabilidad para otras emulsiones preparadas por diferentes autores encontradas en bibliografía

Para completar el estudio sobre las emulsiones O/W mencionadas se llevó a cabo la determinación de los diagramas de fases binarios tensioactivo/agua en todo el rango de concentraciones de tensioactivo y en un rango de temperaturas entre 0 y 100°C, así como la realización de los diagramas de fase ternarios agua/tensioactivos no iónicos/triglicérido que permitirán decidir sobre las posibles aplicaciones de estos tensioactivos, así como situar en dicho diagrama las emulsiones estudiadas. Se presta especial atención a la búsqueda en los sistemas binarios agua/tensioactivo no iónico y triglicérido/tensioactivo no iónico y de los ternarios agua/tensioactivo no iónico/triglicérido de las zonas de mayor solubilización de grasa, que contengan reducidas proporciones de tensioactivo y sean estables termodinámicamente.

En el sistema binario agua/Findet1214N/23 existe una amplia zona de isotropismo para concentraciones de tensioactivo inferiores al 25 %, llegando incluso hasta el 40 % a temperaturas más altas. Existe una zona de isotropismo de viscosidad muy alta, que corresponde a cristal líquido cúbico (I). Entre el 35 % y el 70 % de tensioactivo aparece una zona de cristal líquido hexagonal (H_1). A concentraciones del 80 % de tensioactivo desaparece el cristal líquido para dar lugar a una disolución de micelas inversas de agua en el tensioactivo (L_2). A bajas temperaturas y altas concentraciones de tensioactivo aparece una zona de sólido hidratado y una pequeña

zona de coexistencia de sólido hidratado y disolución de micelas inversas. Se ha detectado un aumento de la viscosidad dentro de la zona de micelas directas al aumentar el porcentaje de tensioactivo, lo cual posiblemente, y basándonos en datos reológicos obtenidos para esas composiciones y temperaturas, indicaría que antes de alcanzarse la zona de cristal líquido cúbico se encontraría una fase micelar pero con micelas de mayor tamaño, que serían de tipo bastón, lo que estaría en concordancia con la aparición de la fase de cristal líquido hexagonal.

Por otra parte el sistema binario agua/Glucocon 650 presenta un complejo comportamiento fásico dado que el tensioactivo estudiado es una mezcla de alquilpoliglucósidos con amplias variaciones de las longitudes de cadena carbonada, del número de unidades de grupos polares y de conformaciones estereoquímicas. En un diagrama simplificado existiría una amplia región micelar (L_1) y dentro de ella una región bifásica a temperaturas por encima de 67 °C y en un rango de concentraciones de tensioactivo entre 4 y 20 %, cuyo origen está en la insolubilidad que se produce al cambiar la hidratación del tensioactivo por el efecto del aumento de la temperatura. Hay una zona donde coexisten un líquido isotrópico y cristal líquido hexagonal (H_1) y otra más extensa de cristal líquido hexagonal. En un estrecho rango se ha observado una mezcla de cristal líquido hexagonal y laminar (H_1+L_α). Existe también una fase de cristal líquido laminar que se extiende hasta el tensioactivo puro (L_α) y una zona en la que se haya mezclada con sólido ($S+L_\alpha$). A una temperatura ligeramente inferior a 20 °C el tensioactivo es insoluble en agua y aparece un precipitado.

En los sistemas ternarios agua/Glucocon650/trioleína y agua/Findet1214N/23/trioleína es posible lograr la solubilización de cantidades considerables de trioleína en sistemas ternarios con agua y un único tensioactivo, tanto en regiones de microemulsión O/W como en regiones multifásicas con alto contenido en microemulsión O/W o emulsiones O/W. De gran importancia es apuntar que todo ello se puede conseguir a una temperatura cercana a la ambiental y sin la necesidad de la presencia de un cotensioactivo.

El hecho de que uno de los tensioactivos sea un alquilpoliglucósido y otro un alcohol graso etoxilado, cuyos comportamientos fásicos se consideran independientes y dependientes de la temperatura respectivamente, abre la posibilidad de disponer de una zona de microemulsión O/W presumiblemente insensible a la temperatura en el caso del Glucocon 650 y otra sensible para el Findet 1214N/23, lo cual también amplía las posibilidades de aplicación de las zonas de microemulsión O/W determinadas.

Junto al trabajo anterior y en el seno del Grupo de Química Coloidal e Interfacial del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales del CSIC en Barcelona, bajo la dirección de la Dra. Conxita Solans Marsá, se planteó el estudio de sistemas acuosos con tensioactivos preferentemente no iónicos para la solubilización en microemulsión O/W de un pigmento textil de origen natural con vistas a optimizar los procesos de tinción en los que se aplica y se analizó la estabilidad de las microemulsiones formadas con la temperatura. Se estudió la solubilidad del pigmento en distintos solventes oleosos para seleccionar una óptima fase grasa.

Se han obtenido microemulsiones O/W a 25 °C en el sistema agua/SynperonicA11/alcohol bencílico en el rango de relaciones tensioactivo/agua de entre 0/100 y 36/64 y a concentraciones de alcohol inferiores al 8 % en peso. La temperatura de desestabilización de la microemulsión en las muestras con un 99 % en peso de agua varió entre 88 y 75 °C al aumentar la relación másica entre el alcohol y el tensioactivo. La presencia de ácido acético en dicho sistemas en lugar de agua no tiene influencia en el comportamiento fásico del sistema. La solubilización de un 0.1 % en peso del pigmento *Cl ~~11~~ 2* disminuyó considerablemente la temperatura de desestabilización de la emulsión. También se han obtenido microemulsiones O/W a 25 °C en el sistema agua/SynperonicA20/alcohol bencílico aunque en un rango de relaciones tensioactivo/agua distinto y con unas temperaturas de desestabilización más elevadas, alejadas de los valores requeridos para su aplicación en procesos de tinción.

Finalmente y durante la estancia en el grupo de Química de la Disolución del Instituto de Química Física y Teórica de la Universidad de Ratisbona en Alemania bajo la dirección del Profesor Dr. Werner Kunz se realizó la caracterización de sistemas acuosos catiónicos, formados por la disolución de un tensioactivo aniónico y otro catiónico y la evaluación de la temperatura de aparición de la fase isotrópica (que aparece en la literatura como *“fase isotrópica”*) de dichos sistemas en función de distintas relaciones molares. Además se realiza el análisis de la influencia del tiempo en el comportamiento fásico de los sistemas catiónicos anteriormente mencionados y de su estabilidad y se determinan las zonas de existencia de vesículas catiónicas en dichos sistemas. Se estudiaron diferentes tensioactivos aniónicos y catiónicos variando tanto el tipo de cabeza polar como la longitud de la cadena alquílica hidrofóbica. Así se usaron el dodecilsulfato sódico (SDS), laurato sódico (SLa) para estudiar la influencia del tipo de grupo polar. Para ver la influencia de la longitud de la cadena carbonada del tensioactivo aniónico se prepararon mezclas de bromuro

de dodeciltrimetilamonio (DTAB) con laurato sódico (SLa), miristato sódico (SMY), palmitato sódico (SPa) y estearato sódico (SSt). Para ver la influencia de la longitud de cadena del tensioactivo catiónico el SDS y el SLa se mezclaron con DTAB, con bromuro de tetradecilamonio (TTAB) y bromuro de hexadecil o cetilamonio (CTAB). Todos los sistemas fueron preparados con una concentración total de tensioactivo del 1% en peso y mezclando disoluciones de ambos tensioactivos de manera que se obtuvieran sistemas con diferentes fracciones molares de tensioactivo aniónico/catiónico.

En los sistemas SDS/DTAB, SLa/DTAB y SLa/CTAB se ha encontrado una región de alta solubilidad en la que las mezclas son isotrópicas incluso a temperaturas de 0 °C. Dicha región se sitúa en la zona de fracciones molares del tensioactivo aniónico en torno a 0.75. Además en los sistemas con SLa existen amplias zonas en las cuales las “temperaturas de solubilidad” de las mezclas catiónicas se encuentran por debajo de las “temperaturas de solubilidad” de los tensioactivos por separado, lo cual no ocurre de modo general en el caso de los sistemas con SDS. Existe por tanto una clara influencia del grupo polar del tensioactivo en el comportamiento fásico. La longitud de cadena tiene importancia en el comportamiento fásico de los sistemas estudiados, apareciendo las “temperaturas de solubilidad” más elevadas para los sistemas con TTAB. Posiblemente para esa longitud de cadena las interacciones sean más fuertes y la igualdad en la longitud de la cadena aniónica y catiónica dificulte el empaquetamiento en micelas.

Se ha determinado que la temperatura a la que aparece la fase isotrópica (*éptade hcd*) aumenta con el tiempo, poniendo de manifiesto la importancia de la cinética del proceso. Aparecen fases pseudoestables que podrían tener varias aplicaciones. La importancia de estos fenómenos es mayor en el caso en los sistemas con SDS respecto a los que contienen SLa.

En todas las mezclas catiónicas estudiadas se han encontrado regiones de existencia de vesículas estables en el tiempo y en un rango considerable de temperaturas, aunque dichas regiones resultan de diferente amplitud en función del sistema.

ABSTRACT

The first part of this Doctoral thesis is focused on the optimization of procedure of O/W emulsion preparation by mechanical stirring. It is necessary to obtain reproducible and homogeneous emulsions to accomplish the rest of the targets of this work. The effect of the kind, volume and geometry of the recipient in which the emulsions are prepared is analyzed. Besides it is possible to find a time of stirring and stirring power from which the properties of the emulsions are independent of this two parameters, as Abismäil et al. indicated (1998).

By analyzing the droplet size distribution (from now on DSD) and the Sauter diameter a comparison between emulsions which have been prepared by mechanical stirring or by sonication (ultrasound waves) have been carried out too. Sonication promotes smaller values of Sauter diameter and a reduced polydispersity in a gaussian-like distribution.

The composition of these emulsions is similar to those present in an industrial dishwashing machine or to those used in kinetic tests with lipases, in order to be used in deterative action processes. Two oils, namely tributyrin and triolein, different emulsifiers (Gum arabic), and two non-ionic surfactants such as the ethoxilated fatty alcohol FINDET 1214/23 and the alkylpolyglucoside GLUCOPON 650 have been chosen for the preparation of these emulsions. Total amount of prepared emulsions in each experiment is 60 mL, oil concentration varying from 1 to 5 %v, gum arabic concentration and surfactant concentration within the range from 1 to 5 g/L and 0.1 to 0.3 g/L, respectively.

Then the tuning of a method for the characterization of these emulsions via laser diffraction is carried out. Measurement procedure conditions have been established in which is referent to time between consecutive measurements and necessary parameters for the equipment, a Coulter LS230 (Beckman) diffractometer.

In addition a brief study about the surface tensions of all the component of the studied emulsions and its variation with the temperature has been done on order to compare the results with the characteristics and stability of the mentioned emulsions. Surfactants and oils have smaller surface tension values than Gum arabic.

Once the preparation and characterization procedures have been studied, the influence of the oil concentration and the type and concentration of the emulsifier on the variation of the DSD and the Sauter diameter is studied. Emulsions containing triolein and tributyrin prepared with Gum arabic show a droplets size distribution for which the highest percentage corresponds to droplets with a diameter between 0.5 and

1 µm. The emulsions containing tributyrin have a higher percentage of droplets with diameter between 1 and 5 µm than those containing triolein. In general emulsions prepared with triolein have a smaller Sauter diameter and a portion of droplets below 1 µm bigger than the portion of tributyrin emulsions prepared at the same conditions.

An increment of the concentration of Gum arabic from 1 to 5 g/L provokes a reduction of the percentage of droplet with a diameter smaller than 1 µm and an increase of the percentage of droplets between 1 and 5 µm. Furthermore the prepared emulsions have a better homogeneity. By increasing Gum arabic concentration a linear reduction of the Sauter diameter is found.

By increasing the oil concentration, both triolein and tributyrin, over the studied emulsions containing 1 g/L of Gum arabic the number of droplets smaller than 1 µm and bigger than 5 µm is increased and the number of droplets sized between 1 and 5 µm is decreased. In all the studied systems the emulsion Sauter diameter shows a linear correlation with the oil concentration in the range from 1 to 5 %wt.

Emulsions containing triolein 5 % w/w prepared with non-ionic surfactant (0.2 g/L of Glucopon 650 or 0.2 g/L of Findet 1214N/23) showed smaller Sauter diameter than those prepared with Gum arabic.

Considering this result the statistical design of experiments is used to study the influence of the surfactant and oil concentration on the Sauter diameter by minimizing the amount of experiments without losing confidence. For both the studied systems (with Glucopon 650 and Findet 1214N/23) it is possible to obtain polynomial equations that predict the variation of the Sauter diameter as a function of the concentrations of oil (gr) and emulsifier (emu), as the fitting parameters indicate. The corresponding equations are:

Polynomial Findet 1214N/23

$$D_{3,2} = 1.10425 - 39.1557 \cdot \text{emu} + 0.215509 \cdot \text{gr} + 801.496 \cdot \text{emu}^2 + 0.0210374 \cdot \text{gr}^2 - 3.30251 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Polynomial Gluco 650

$$D_{3,2} = 1.31617 - 19.6874 \cdot \text{emu} + 0.0180419 \cdot \text{gr} - 3.3825 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Droplet size increases when oil concentration is raised but it decreases if the emulsifier concentration is increased, as demonstrated by the analysis of the effect of both variables. The minimum Sauter diameter corresponds to emulsions prepared with the highest surfactant concentration and the lower oil concentration, within the concentration range used in the experiments.

The stability of the thus-originated emulsions with respect to the time (aging), temperature and centrifugation, as well as the analysis of the mechanisms of destabilization of these emulsions is done by analyzing the variation of the DSD and the Sauter diameter. The normalized diameter is defined as the relation between the Sauter diameter at time t and at the initial time. By using this normalized diameter the little variation that it is introduced by the data from different emulsions prepared at the same conditions is eliminated. The variation of the normalized diameter over time is studied by means of different variables (P , P' , P'' and P'''), which are connected with different destabilization mechanisms (a linear increment of diameter, diffusion by micellar solubilization, Ostwald ripening and coalescence, respectively).

In addition we try to develop models which allow us to predict the average diameter of the formed emulsions and the DSD depending on the employed variables, and finally, its variation on the basis of the life or centrifugation time and temperature.

So, an empirical equation has been deduced, which is capable to fit the aging of emulsions containing triolein or tributyrin as oil phase at storage conditions. This equation:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma + (1 - \gamma) \cdot e^{(-\beta \cdot t)}$$

fits the results with deviations smaller than 10 % for the majority of the fitted data. Once the emulsions are stabilized, by using the two parameters of the model, gamma and beta, it is possible to calculate the $D_{3,2}$ of those emulsions, the critical time necessary to consider emulsions as relatively stable (t_m) and the initial rate of emulsions destabilization. Besides gamma represents the maximum value of $D_{3,2}$ of the emulsions, a very long time after the preparation of the emulsion. Beta indicates the inverse of the time at which the rate of destabilization has decreased the 37 % of its initial value.

This equation has also been applied satisfactorily to experimental data from centrifugation and thermal destabilization of emulsions. Finally data from centrifugation and aging experiments have been fitted together and the calculated parameters compared with those obtained separately. As a result we conclude that it is possible to predict the effect of the aging for a long time on the Sauter diameter of the emulsions by means of short time (1 to 20 minutes) centrifugation experiment.

Afterwards we look for models which allow us to estimate the specific interfacial area of the O/W originated emulsions and its variation in relation to the time. This parameter, which possesses a high importance for the study of the enzymatic hydrolysis of triglycerides in emulsions, is ultimately necessary for the use of enzymes in detergents.

As a result a model has been developed and applied to predict the droplet number and size distribution as a function of the Sauter diameter and of two parameters, n and m. The model proved is valid for O/W emulsions of different oils, prepared with different concentrations of oil and emulsifier. Remarkably, the model we proposed enables a better fit to the experimental results when compared to previously proposed models. This fact was verified not only with our own data but with previously reported ones. The droplet size distribution is given by the following expression:

$$f_{nl}(\delta) = n_B \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n \exp(-k\delta^m)$$

where n and m are the model parameters, and k can be calculated with the next equation:

$$k = \frac{\left(\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)\right)^m}{\left(\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)\right)^m}$$

In order to perfect the study on the mentioned O/W emulsions we determine the binary phase diagrams surfactant-water in all the range of concentrations of the surfactant and in a range of temperatures between 0 and 100 °C. Performance of ternary phase diagrams water-non-ionic surfactant-triglyceride which will allow us to decide about the future applications of these surfactants. We put special attention on

the search of areas of higher solubilization, preferably thermodynamically stable ones, of the fat containing reduced proportions of surfactant via the study of the phases present in both the binary system surfactant-water and the ternary system water-non-ionic surfactant-triglyceride.

In the system water / Findet1214N/23 an extended zone of isotropism exists in the range of surfactant concentration from 0 % to 25 %, and from 0 % to 40 % w/w, at higher temperature. Below that phase there is an isotropic area with very high viscosity, which identify as cubic liquid crystal (I). Between 35 % and 70 % w/w hexagonal liquid crystal (H_1) appears. At surfactant concentrations higher than 80 % w/w there is no more liquid crystal and a solution reverse micelles of surfactant in water (L_2) takes place. At low temperatures and high surfactant concentrations a small area containing a hydrated solid has been detected. Along the micellar area the viscosity is increasing little by little when the surfactant concentration is higher. Taking into account the rheological data for the same system there are both an increment in the aggregation number and a change in the size and shape of the mentioned micelles. A change from globular to rod-like micelles is expected, which is normal considering the existence of a hexagonal liquid crystal phase.

In the other hand the system binary water / Glucocon 650 shows a very complex phase behaviour because of the commercial surfactant containing a mixture of compounds with different lengths of the carbon-chain, different number of polar heads (glucosidation number) and different stereochemistry. In a simplified phase diagram there is an extended micellar region (L_1) and a biphasic area (2ϕ) at temperatures higher than 67 °C and in a range of surfactant concentration from 4 % to 20 % w/w. This biphasic area is originated because of the change in the surfactant molecules hydration by increasing the temperature. A mixture of an isotropic liquid / hexagonal liquid crystal (L_1+H_1) region and other more extended one of hexagonal liquid crystal (H_1) are also found. In a narrow range of a mixture of hexagonal and (H_1+L_α) has been observed. At higher surfactant concentrations a lamellar liquid crystal phase (L_α) can be detected, being mixed with a portion of hydrated solid ($S+L_\alpha$) in the area of concentrations close to the 100 % w/w. At temperatures below 20 °C the surfactant is not longer soluble and a precipitate appears.

The two ternary phase diagrams water / Glucocon650 / triolein and water / Findet1214N/23 / triolein have been determined by visual observations and cross polarized microscopy. We conclude that it is possible to solubilize significant amounts

of triolein in the studied systems, both in O/W microemulsion regions and O/W emulsions regions, the latest containing a high percentage of microemulsion or nanoemulsions. It is remarkable that the solubilization is reached at conditions very close to the room temperature and being necessary only one surfactant without any kind of co-surfactant.

Phase behaviour of Glucocon 650, an alkylpolyglucoside, does not depend on the temperature but the phase behaviour of Findet 1214N/23, an ethoxylated fatty alcohol, depends on temperature strongly. This fact allows us to dispose of temperature-insensitive or temperature-sensitive O/W microemulsions by using Glucocon 650 or Findet 1214N/23, respectively; the possibilities of application of these phases being wider.

In addition to the previous work and during a stay in the Colloidal and Interfacial Chemistry Group of the "Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales" of the Spanish Council for Scientific Research in Barcelona under the guidance of Ph.D. Conxita Solans Marsá, the following targets were pursued: a) the study of aqueous systems with surfactants preferably non ionic for the solubilization in microemulsion of a natural dye in order to optimize the dyeing processes and b) the analysis of the stability of the originated microemulsions with the temperature. Previously the dye solubility in different solvents was studied in order to select the more appropriate oil phase for the system.

O/W microemulsions have been detected at 25 °C in the system water/SynperonicA11/benzyl alcohol in a range surfactant/water ratio between 0/100 and 36/64 and at alcohol concentration higher than 8 % w/w. Destabilization temperature of this microemulsion in simples containing 99 % w/w of water varied from 88 to 75 °C depending on the alcohol:surfactant weight ratio. A significant amount of acetic acid does not show any effect on the phase behaviour but the presence of 0.1 % w/w of the natural dye ~~Orange 2~~ makes the destabilization temperature getting considerably lower. O/W microemulsions have also been detected at 25 °C in the system water/SynperonicA12/benzyl alcohol but in a different range of surfactant/water ratios and showing an higher destabilization temperature, which it is not useful fot its application on dyeing process.

Finally during another stay in the Dissolution Chemistry Group of the Institute of Physical and Theoretical Chemistry in the University of Regensburg, under the guidance of the Professor Werner Kunz the characterization of catanionic aqueous

systems, originated by the dissolution of both a cationic and an anionic surfactant was studied, as well as the temperature at which the system has an isotropic aspect (*in the liquid state*) of those systems over all the range of molar ratios and the realms of existence of catanionic vesicles in the mentioned systems. The analysis of the influence of the time on the phase behaviour of the above-mentioned catanionic systems and the stability of those systems was also studied. Two different anionic surfactants, sodium dodecylsulfate (SDS) and sodium laurate (SLa) were first mixed with dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) as well as with hexadecyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) and tetradecyl trimethylammonium bromide (TTAB) in order to see the influences of the cation chain length and of the anionic polar heads. Then, to check the influence of the anion chain length DTAB was mixed with sodium myristate (SMy), sodium palmitate (SPa) and sodium stearate (SSt). Finally, some selected samples were analyzed with dynamic light scattering in order to see the aggregates, which are present in the system as well as the evolution over the time and over the temperature.

A phenomenon observed for all systems measured is that, around equimolarity of cationic and anionic surfactants, a maximum of "solubility temperatures" is reached. Thus, these "solubility temperatures" values around equimolarity are higher for catanionic mixtures than for the corresponding single ionic surfactants. This maximum lies within the zone of precipitation usually observed at room temperature. However, a very interesting result is the existence of a "solubility temperatures depression", that even remains after almost three months from the preparation of the samples, in the system of SLa with DTAB, TTAB and CTAB as well as in the system of SDS with DTAB. This depression is located in a range of a molar fraction of the anionic surfactant between 0.65-0.85. We conclude that both the carbon chain length and the polar head group of the surfactants have a big influence on the phase behaviour and on the solubility temperature.

Variations in the "solubility temperature" over time and pseudo-equilibrium phases have been observed. This fact indicates that the kinetics must be taken into account in these systems. This phenomenon is more important in systems with SDS than in those with SLa.

In all the studied catanionic systems vesicle phases have been found at a wide range of temperatures, showing different size in their realm of existence depending on the system.

OBJETIVOS

Los objetivos de esta Tesis Doctoral se enmarcan dentro de los proyectos de investigación “Formulaciones de detergentes líquidos específicos para el sector industrial agroalimentario y hostelería” (1FD97-0931), “Preparaciones enzimáticas para la degradación de residuos alimentarios” (PB98-1293) y “Formulaciones específicas de detergentes biodegradables de base enzimática” (Plan Andaluz de investigación 2003-2004), proyectos realizados en los grupos de investigación de la Junta de Andalucía “Tensioactivos, enzimas y emulsiones” (TEP-212) e “Ingeniería de interfases y tecnología bioquímica” (RNM-332).

La línea fundamental de estos proyectos va dirigida al desarrollo de formulaciones de detergentes líquidos industriales de base enzimática adecuadas desde el punto de vista medioambiental y específicas para diferentes suciedades alimentarias. Esta línea también incluye el análisis del proceso de detergencia.

Los objetivos específicos que se pretenden conseguir con el desarrollo de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

- La optimización del procedimiento de preparación de emulsiones O/W mediante agitación mecánica y la puesta a punto de un método mediante difracción láser para caracterizar estas emulsiones, con composiciones similares a las existentes en el interior de un lavavajillas industrial o a las emulsiones usadas en ensayos cinéticos con enzimas lipasas, con vistas a su aplicación en detergencia.
- La caracterización de estas emulsiones determinando su diámetro medio de Sauter y la distribución de tamaño de las gotas formadas, analizando la influencia de la concentración de grasa y emulsionante utilizado. Para la preparación de estas emulsiones se han elegido dos suciedades grasas: tributirina y trioleína y distintos emulsionantes: goma arábica y dos tensioactivos no iónicos, un alcohol graso etoxilado FINDET 1214/23 y un alquilpoliglucósido GLUCOPON 650.
- El estudio de la estabilidad de las emulsiones formadas respecto del tiempo, la temperatura y la centrifugación, y el análisis de los mecanismos de desestabilización de estas emulsiones.

- El desarrollo de modelos que permitan predecir el diámetro medio de las emulsiones formadas y la distribución del tamaño de partículas en función de las variables empleadas, así como su variación en función del tiempo de vida o de centrifugación y la temperatura.
- El desarrollo de modelos válidos para estimar el área interfacial específica de las emulsiones O/W formadas, y su variación en función del tiempo, considerando la gran importancia de este parámetro para el estudio de la cinética de la hidrólisis enzimática de triglicéridos en emulsiones. Todo lo cual es necesario para la posterior utilización de enzimas en detergentes.
- Realización de los diagramas de fases binarios tensioactivo-agua en todo el rango de concentraciones de tensioactivo y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C, así como la realización de los diagramas de fase ternarios agua-tensioactivos no iónicos-triglicérido que permitirán decidir sobre las posibles aplicaciones de estos tensioactivos.
- La búsqueda mediante el estudio de las fases presentes en los sistemas binarios agua-tensioactivo no iónico y triglicérido-tensioactivo no iónico y de los ternarios agua-tensioactivo no iónico-triglicérido de las zonas de mayor solubilización de grasa, que contengan reducidas proporciones de tensioactivo y sean estables termodinámicamente.

También se han recogido en esta Tesis Doctoral los trabajos desarrollados por el doctorando en los centros de investigación donde ha realizado estancias predoctorales.

En el Grupo de Química Coloidal e Interfacial del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales del CSIC en Barcelona y bajo la dirección de la Dra. Conxita Solans Marsá se planteó:

- El estudio de sistemas acuosos con tensioactivos preferentemente no iónicos para la solubilización en microemulsión de un pigmento textil de origen natural con vistas a optimizar los procesos de tinción en los que se aplica.
- El análisis de la estabilidad de las microemulsiones formadas con la temperatura.

En el grupo de Química de la Disolución del Instituto de Química Física y Teórica de la Universidad de Ratisbona en Alemania bajo la dirección del Profesor Dr. Werner Kunz se plantearon los siguientes objetivos:

- La caracterización de sistemas acuosos catiónicos, formados por la disolución de un tensioactivo aniónico y otro catiónico y la evaluación de la temperatura a la que aparece la fase isotrópica en dichos sistemas en función de distintas relaciones molares (esta temperatura es citada en bibliografía como *"critical micelle temperature"*)
- El análisis de la influencia del tiempo en el comportamiento físico de los sistemas catiónicos anteriormente mencionados y de su estabilidad.
- La determinación de zonas de existencia de vesículas catiónicas en dichos sistemas.

OBJECTIVES

The objectives of this Doctoral thesis are kept within the frame of the research projects “Formulations of liquid detergents specific of the agro alimentary sector and hotel and catering trade” (1FD97-0931), “Enzymatic preparations for the degradation of alimentary residues” (PB98-1293) and “Specific formulations of biodegradable detergents with an enzymatic base” (Andalusian Research Plan 2003-2004). The projects has been performed in the research groups of the Junta of Andalusia “Surfactants, enzymes and emulsions” (TEP-212) and “Engineering of interfaces and biochemical technology” (RNM-332).

The main target of these projects is the development of environmentally friendly formulations of industrial liquid detergents with an enzymatic base, and specific for different soils. This line also includes the analysis of the deterative action.

The specific targets which are expected to be achieved in the doctoral thesis are the following:

- The tuning of the procedure of preparation of emulsions O/W through mechanical stirring, and the tuning of a method for the characterization of these emulsions via laser diffraction. The composition of these emulsions is similar to that present in an industrial dishwashing machine or to that used in kinetic tests with lipases, in order to be used in deterative action processes.
- The characterization of these emulsions by determining their Sauter average diameter, $D_{3,2}$, and the distribution of the size of the originated droplets, and by analyzing the influence of both the fat concentration and the emulsifier used. Two oils, namely tributyrin and triolein, different emulsifiers (Gum arabic), and two non-ionic surfactants such as the ethoxilated fatty alcohol FINDET 1214/23 and the alkylpolyglucoside GLUCOPON 650 have been chosen for the preparation of these emulsions.
- The study of the stability of the thus-originated emulsions with respect to the time, temperature and centrifugation, as well as the analysis of the mechanisms of destabilization of these emulsions.
- The development of models which allow us to predict the average diameter of the formed emulsions and the droplet size distribution depending on the employed variables, and finally, its variation on the basis of the life or centrifugation time and temperature.

- The development of models which allow us to estimate the specific interfacial area of the O/W originated emulsions and its variation in relation to the time. This parameter, which possesses a high importance for the study of the enzymatic hydrolysis of triglycerides in emulsions, is ultimately necessary for the use of enzymes in detergents.
- Performance of binary phase diagrams surfactant-water in all the range of concentrations of the surfactant and in a range of temperatures between 0 and 100°C. Performance of ternary phase diagrams water-non-ionic surfactant-triglyceride which will allow us to decide about the future applications of these surfactants.
- The search of areas of higher solubilization, preferably thermodynamically stable ones, of the fat containing reduced proportions of surfactant via the study of the phases present in both the binary system surfactant-water and the ternary system water-non-ionic surfactant-triglyceride.

This doctoral thesis also includes the researches carried out by the applicant in the research centres where he has realized pre-doctoral stays:

In the stay in the Colloidal and Interfacial Chemistry Group of the Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales of Spanish CSIC in Barcelona under the guidance of Ph.D. Conxita Solans Marsá, the following targets were pursued:

- The study of aqueous systems with surfactants preferably non ionic for the solubilization in microemulsion of a natural dye in order to optimize the dyeing processes.
- The analysis of the stability of the originated microemulsions with the temperature.

In the stay in the Dissolution Chemistry Group of the Institute of Physical and Theoretical Chemistry in the University of Regensburg, under the guidance of the Professor Werner Kunz the following objectives were pursued:

- The characterization of catanionic aqueous systems, originated by the dissolution of both a cationic and an anionic surfactant, and the evaluation of the temperature at which the isotropic phase appears (referred also as *critical temperature*) in those systems over all the range of molar ratios.
- The analysis of the influence of the time in the phase behaviour of the above-mentioned catanionic systems as well as the study of the stability of those systems.
- The determination of areas of existence of catanionic vesicles in those systems.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. TENSIOACTIVOS.

1.1.1. ANFÍFILOS Y TENSIOACTIVOS

La palabra anfífilo hace su aparición en el título del texto de P. Winsor hace más de 30 años. Se constituyó a partir de dos raíces griegas. De un lado el prefijo "anfi" que significa "doble", de los dos lados, "alrededor". De otra parte la raíz "filo" que significa afinidad.

Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno.

La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica. La parte hidrofóbica es una cadena hidrocarbonada lineal (aunque en algunos casos es ramificada), mientras que la parte hidrofílica es un grupo iónico o un grupo fuertemente polar.

La estructura básica de un tensioactivo puede esquematizarse de la siguiente manera:



Figura I.1: Estructura básica de un tensioactivo

La ~~Fig 2~~ muestra la fórmula de un anfífilo clásico, muy utilizado en los champúes, el dodecil sulfato de sodio o SDS.

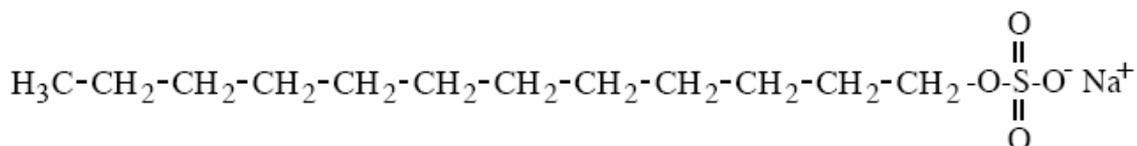


Figura I.2: Dodecil sulfato de sodio

Del hecho de su doble afinidad, la molécula de anfífilo "no se siente bien" en el seno de un solvente, sea este apolar o polar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Es por esto que las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie (se llamará superficie el límite entre una fase condensada y una fase gaseosa e interfase el límite entre dos fases condensadas).

Muchas de estas sustancias anfífilas poseen la característica de modificar las interacciones interfaciales mediante la promoción de los fenómenos de adsorción. Éstas son conocidas como agentes de superficie o tensioactivos. Así pues, todos los tensioactivos son compuestos anfífilicos, pero no todos los compuestos anfífilicos se pueden considerar tensioactivos, como el alcohol etílico, que es un compuesto anfífilico pero no es un tensioactivo, es decir, no tiene actividad interfacial.

Para que un compuesto anfífilico pueda ser considerado tensioactivo es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, lo que quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba. Esto se traduce en que posea una longitud de cadena hidrófoba de ocho o más átomos de carbono (hidrofobicidad mínima) y que presente una polaridad mínima (relación hidrófila/hidrófoba adecuada) dependiendo de las características del grupo o grupos polares presentes. Por otro lado estos compuestos anfífilicos deben presentar la posibilidad de formar agregados micelares para ser considerados compuestos tensioactivos. Se puede definir entonces tensioactivo como un anfífilo como actividad interfacial y capacidad de formar agregados supramoleculares.

Los ingleses utilizan la palabra "surfactant" (agente activo de superficie) para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. La palabra "surfactant" no tiene una traducción exacta al español, y se usa el término genérico de "tensioactivo", que se refiere a una actividad o acción sobre la tensión superficial. Este término es equivalente a "surfactant" sólo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión, lo cual es verdad en la mayor parte de los casos que tienen un interés práctico. En algunos casos en español se emplea el neologismo "surfactante".

En general, el término tensioactivo se refiere a una propiedad de la sustancia, mientras que los anfífilos tienen muchas otras propiedades y se les califica según las aplicaciones: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes,

bactericida, inhibidores de corrosión, antiestático, etc. No obstante existe cierta tendencia a confundir ambos términos.

Para finalizar dejar patente que los tensioactivos están entre los productos más usuales y utilizados en la tecnología química moderna. Sus áreas de aplicación son muy extensas, casi se podría afirmar que cada aplicación industrial tiene un tensioactivo idóneo dada la gran versatilidad de este tipo de moléculas [Perales, 2001]. Éstas se detallarán más adelante.

También la naturaleza, anticipándose a nuestro propio ingenio, presenta variadas y vitales aplicaciones de los agentes de superficie sin los cuales nuestro sistema biológico no podría funcionar, incluyendo las mismas membranas que contienen las células vivas. Dos ejemplos de la acción de tensioactivos naturales, muy relacionadas con aplicaciones actuales, son la acción de los ácidos biliares en la emulsificación y transporte de la materia grasa en el proceso digestivo, y la acción de lubricantes pulmonares, que hacen posible el mecanismo de intercambio de oxígeno y dióxido de carbono entre los pulmones y la sangre, ya que la transferencia de oxígeno sólo es posible por la presencia de los denominados tensioactivos pulmonares.

1.1.2. EVOLUCIÓN HISTÓRICA E IMPORTANCIA DE LOS TENSIOACTIVOS

Los jabones, además de ser los tensioactivos de uso más extendido en el mundo, son probablemente uno de los compuestos químicos más antiguos desarrollados por el hombre, las primeras referencias datan de los Sumerios, 3000 a.C., [García, 1986], donde se habla de las propiedades curativas del azufre jabonoso. El jabón se empleaba tanto para el lavado del algodón y el lino, como para combatir enfermedades de la piel.

En los siglos VII y VIII, con la expansión del Islam, los comerciantes árabes de jabón llegaron a Europa y desde este momento el interés en el jabón fue creciendo más y más.

Ya en la segunda mitad del siglo XVIII, el jabón pasó de ser un artículo de lujo muy caro a convertirse en un producto barato y de utilización generalizada en todas las clases sociales, lo que permitió una extraordinaria mejora de las condiciones higiénicas. Gracias, en parte, al uso del jabón se hizo posible el crecimiento exponencial de la población de Europa debido a la disminución de las causas de

mortalidad, fundamentalmente por infecciones. Así por ejemplo durante el siglo XIX la esperanza de vida del hombre llegó a ser en Europa de 50 años. A lo cual colaboró Chevreul con excelentes investigaciones sobre la estructura de aceites y grasas.

Con el establecimiento de la industrialización al comienzo del siglo XIX la demanda se incrementó aun más. La producción industrial de jabones blandos fue posible mediante el Método de Leblanc (posteriormente reemplazado por el Método Solvay) [Schlösser, 1988]. Nicolás Leblanc (1783) brindó a la humanidad la oportunidad de fabricar jabón a escala industrial y de crear en cierta manera la Industria Química, al abrir las puertas a las múltiples aplicaciones del carbonato sódico y, a la vez, a ese mundo fascinante de los productos tensioactivos.

Durante los siglos XVIII y XIX, la industria de los jabones se desarrolló ampliamente fabricándose diferentes productos, en barra, en polvo, etc. En Alemania, en 1907, Henkel introdujo en el mercado el primer detergente en polvo para lavadoras automáticas "Persil". A la par que se produjo un incremento de la importancia de las fibras sintéticas (celulosa, acetatos, etc.). La demanda de detergentes fue más exigente, solicitándose detergentes con propiedades especiales y que fueran menos sensibles a la dureza del agua.

Dos investigadores norteamericanos, Harkins y Langmuir, descubrían casi simultáneamente en 1917 que existía una clase de sustancias sintéticas equiparables a los jabones y dotadas así mismo de la propiedad de acumularse preferentemente en las superficies de las disoluciones y en una concentración mayor que en el seno de éstas. Se explicó el comportamiento de estas sustancias por su especial estructura molecular, compuesta por un grupo polar, con afinidad por el agua, y con otro grupo apolar con afinidad por las grasas. A estas sustancias se les dio el nombre de "agentes de superficie" (en inglés "surface active agents", que derivó en "surfactant", de donde procede el anglicismo surfactante) y más tarde el de "tensioactivos".

También en 1917, el químico Fritz Günter de BASF consiguió con éxito la alquilación y la sulfonación del naftaleno. Esto llevó a conseguir una sustancia de alto poder espumante con buenas propiedades de mojado, y fue el primer intento de conseguir un sustituto del jabón, sin embargo, las cadenas cortas del alquilnaftaleno sulfonato no conseguían el suficiente carácter tensioactivo.

Se puede considerar que los precursores del establecimiento moderno de los tensioactivos fueron los alquilsulfonatos, que se hicieron con el mercado con el nombre de "fewa". En 1928, H. Bertsch y colaboradores, utilizando un alcohol graso como

materia prima, y mediante sulfatación, consiguieron la primera sustancia detergente sintética. El paso siguiente era encontrar materias primas o realizar el proceso para que fuera económicamente viable. Se asociaron diferentes compañías y desarrollaron un procedimiento para obtener alcoholes grasos de materias primas renovables. Dicho procedimiento fue la reducción catalítica con hidrógeno, bajo alta presión de ésteres de ácidos grasos en alcoholes grasos. El primer detergente formulado con sulfatos de alcoholes grasos fue introducido en el mercado por Henkel en Alemania en 1932 y por Procter & Gamble en USA en 1933. Posteriormente, fueron apareciendo en el mercado otros productos semejantes.

La empresa Henkel en 1932 comercializó alcoholes oleico y esteárico procedentes del aceite del esperma de ballena, extendiéndolo al alcohol laúrico y mirístico (C_{12} y C_{14}) respectivamente por poseer mejores propiedades.

Por aquel entonces los primeros tensioactivos no iónicos fueron sintetizados a partir del óxido de etileno. Mediante la variación del número de grupos de oxido de etileno se hizo posible la fabricación de múltiples tipos de tensioactivos.

Por necesidades de mayor volumen de producción, los hidrocarburos de cadena corta provenientes de la refinería de petróleo fueron usados para preparar tensioactivos ramificados, apareciendo en el mercado los alquilbencenos sulfonatos (ABS), como el tetrapropilénbenceno sulfonato (TBS), que en 1950 satisfacía el 60% de la demanda de detergentes en el mercado mundial. Sin embargo, estas sustancias de lavado fueron un poco más adelante detectadas como “montañas de espuma” en muchos ríos de centroeuropa y, a causa de esto, en 1960 fue establecida una ley de detergentes de modo que los tensioactivos ramificados fueron reemplazados por los alquilbecensulfonatos de cadena lineal debido a que eran más biodegradables [Kreienfeld, 1997].

En la  se muestra el desarrollo histórico de los detergentes.

Antecedentes de los Detergentes	
<i>Año 3000 a.C.</i> , en Sumeria	Tablilla sumeria de arcilla donde se habla de “azufre jabonoso”
<i>Año 2500</i> , en Mesopotamia	Placa de arcilla con descripción de la fabricación de jabón (aceite + hierba jabonosa)
<i>Año 1500 a.C.</i> , en Egipto	Grabados y papiros. Descripción (aceites animales + vegetales + sales)
<i>Año 600 a.C</i>	Introducción en Europa
Primera Generación de Detergentes	
<i>Imperio Romano</i>	Extractos de cenizas + grasas para ungüentos
<i>Año 800</i> , Almonas, Andalucía	Fabricación con aceite de oliva y el álcalis obtenido de las cenizas de combustión de los almarjos (solanácea de las marismas del Guadalquivir)
<i>Año 1000</i> , Marsella y Venecia	Centros del negocio de fabricación de jabón período (siglos IX-XIV)
<i>Año 1300</i> , Fundación de Gremios	Europeos Desarrollo importante de la fabricación de jabón
<i>Año 1791</i> , Descubrimiento de Leblanc	Método Leblanc para la preparación del carbonato sódico Inicio de la Industria Química
<i>Año 1799</i> , Aportación de Tennant	Obtención de cloruro de cal que permitía obtener Cl ₂ para blanqueamiento del algodón Composición de grasas y reacciones en fabricación de jabón
<i>Año 1823</i> , Trabajos de Chevreul	Inicio de nuevas industrias Repercusión en el incremento exponencial de la población de Europa
Segunda Generación de Detergentes	
<i>Año 1917</i> , Descubrimientos de Harkins y Langmuir	Sustancias sintéticas equiparables a los jabones. Tensioactividad
<i>Año 1925</i> , en Alemania después de la 1ª Guerra Mundial	Alquilarilsulfonatos y butilnaftalensulfonatos sódicos No precipitan en aguas duras y actúan en medios ácidos
<i>Año 1928</i> , Hidrogenación y posterior sulfatación del grupo carboxílico	Obtención de alcoholes grasos sulfatados
<i>Año 1930</i> , Condensación de ácidos grasos	Desarrollo de tensioactivos no iónicos
Tercera Generación de Detergentes	
<i>Periodo 1950-1980</i>	Fabricación de Mersolatos Desarrollo de los Builders Principios de la Química-Física Interfacial
<i>Año 2000- Actualidad</i>	Desarrollo de Detergentes biodegradables

Tabla I.1: Desarrollo histórico de los tensioactivos [Lechuga, 2005].

Aunque la historia de los tensioactivos es prácticamente paralela a los jabones y a los detergentes, y por ello así se ha explicado su evolución a lo largo de la historia, no se puede olvidar que durante las últimas décadas con el desarrollo y síntesis de nuevos y mejores tensioactivos sus aplicaciones en múltiples campos se han multiplicado: en cosmética, pintura, para configurar medios de reacción, en la industria farmacéutica, en la extracción de petróleo, etc. Numerosas aplicaciones, que dominan el mercado hoy en día, han surgido desde el gran campo de los tensioactivos y sus combinaciones, como por ejemplo toda la gama de líquidos de lavado, de limpieza, agentes humectantes, estabilizadores, aditivos para pinturas, barnices y aceites lubricantes [Schlösser, 1988].

Por otro lado es sabido que combinando los tensioactivos adecuados, y gracias a sus efectos sinérgicos, es posible crear vesículas, las cuales se ha demostrado que son útiles como agentes de transporte de principios activos en aplicaciones de cuidado personal y médico [Schlösser, 1988; Hexal AG, 2006]. Pero lo realmente importante en este tema es que la primera forma de las células primitivas fue probablemente una vesícula [Deamer, 1986; Deamer, 1980; Oro et al., 1990], una simple membrana biológica compuesta de lípidos, que separa las sustancias del exterior y del interior de la célula.

1.1.3. TIPOS DE TENSIOACTIVOS

Desde el punto de vista comercial los tensioactivos se clasifican según su aplicación. Sin embargo muchos tensioactivos son susceptibles de ser utilizados en aplicaciones diferentes, por lo tanto, se prefiere, clasificarlos de acuerdo a la estructura de su molécula. En una clasificación genérica de los agentes tensioactivos puede decirse que existen cuatro grandes grupos:

- **Tensioactivos aniónicos:**

Poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones con carga negativa responsables de la actividad superficial. Contienen comúnmente grupos solubles, sulfatos y sulfonatos de sodio.

A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo

lignosulfonatos, etc. Son los más utilizados en formulaciones detergentes en polvo para lavado de ropa y en productos líquidos para uso en lavavajillas. La producción de los tensioactivos aniónicos representa alrededor del 55% de los tensioactivos producidos anualmente en el mundo.

• **Tensioactivos no iónicos:**

En disolución acuosa no originan iones. Poseen grupos funcionales hidrófilos (tipo alcohol, fenol, éter o amida) con elevada afinidad por el agua, lo que los hace solubles en ésta. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad. Algunos de éstos son productos de condensación del óxido de etileno con materiales fenólicos o grasos o los alquilpoliglucósidos. Son compatibles con todos los tipos de tensioactivos. Tienen amplias y variadas aplicación. En general, presentan bajo poder espumante y suelen ser productos líquidos o pastosos. En muchas aplicaciones se añaden cotensioactivos (alcoholes, ácidos y aminas de cadena corta) para mejorar su actuación.

Están en el segundo lugar por orden de importancia con un poco menos del 40% del total de la producción mundial.

• **Tensioactivos catiónicos:**

Tienen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones con carga positiva y responsables de la actividad superficial. El contraión resultante, un anión, es generalmente del tipo halogenuro. Los tensioactivos no iónicos son principalmente compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio. Presentan la ventaja de que son compatibles con los tensioactivos no iónicos y anfotéricos y la desventaja de ser incompatibles, excepto casos especiales, con los tensioactivos aniónicos. Así mismo su capacidad detergente y su biodegradabilidad son bajas.

La fabricación de estos tensioactivos es mucho más cara que la de los tensioactivos aniónicos y no iónicos y, por ende, su precio es más elevado. Se suelen usar como agentes emulsionantes a pH inferiores a 7. Además presentan propiedades suavizantes, desinfectantes (bactericidas) y facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa, propiedad, esta última, que hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de

corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.

- **Tensioactivos anfotéricos:**

Combinan en una misma molécula los caracteres aniónico y catiónico. Poseen grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa confiriendo al compuesto el carácter de aniónico o catiónico, según las condiciones del medio: ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alcalino. Cerca de su punto isoeléctrico son realmente anfóteros, es decir poseen dos cargas a la vez y presentan a menudo un mínimo de actividad superficial. Pertenecen a este grupo los aminoácidos, las betaínas y los fosfolípidos. Casi todos los anfóteros poseen un grupo catiónico de tipo amina o amonio, el cual puede estar eventualmente bloqueado por una cuaternización.

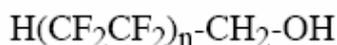
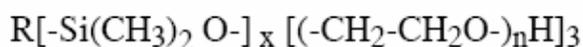
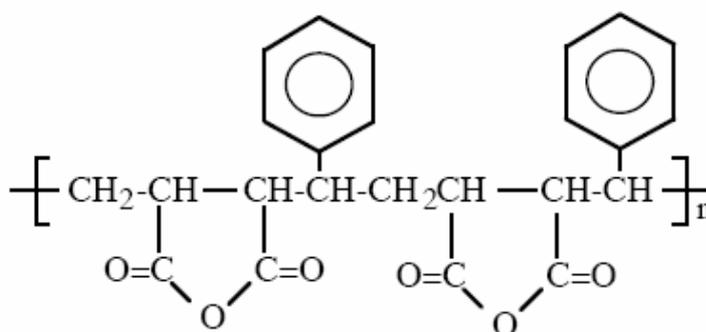
Los anfóteros son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares. No se utilizan mucho como materias primas para detergentes. Algunos proporcionan una excelente espumación y bajo nivel de irritabilidad cutánea y ocular, por lo que resultan muy apropiados en las formulaciones de champú. Son compatibles con todos los tipos de tensioactivos.

- **Otros tipos:**

Hace unos treinta años surgieron los **tensioactivos poliméricos**, los cuales son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos [Salager, 1993]. Algunos de estos tensioactivos son indispensables en procesos donde están involucradas macromoléculas naturales como en la deshidratación de petróleo. Muchas moléculas de polielectrolitos poseen la estructura "injerto" y, aunque que no son estrictamente tensioactivos, estos polielectrolitos hidrosolubles o hidrodispersables se utilizan a menudo como aditivos por sus propiedades coloidales como agentes anti-redeposición o agentes viscosantes (carboximetil celulosa, ácido poliacrílico y sus derivados).

Algo más recientes son los **tensioactivos siliconados**, formados al introducir grupos de organo-silicona en una molécula de tensioactivo, aumentándose el carácter hidrófobo de éste. Como consecuencia se puede fabricar una "cola" lipofílica siliconada más corta que su equivalente hidrocarbonado. Algunos de ellos se utilizan en farmacia como agentes antiflatulentos ya que ellos rebajan la tensión superficial y son totalmente inertes desde el punto de vista biológico.

Por otro lado han adquirido importancia los denominados **tensioactivos fluorados**, sintetizados mediante la sustitución de átomos de hidrógeno en la cadena hidrocarbonada por átomos de fluor, lo cual produce compuestos llamados fluorocarburos, que tienen propiedades extraordinarias (como por ejemplo el politetrafluoroetileno o TEFLON®). La introducción de hidrocarburos perfluorados en las partes lipofílicas de los tensioactivos aumenta el carácter hidrófobo y disminuye la reactividad química. Son sin embargo mucho más caros y su utilización se justifica solamente en casos particulares: se les utiliza por ejemplo en las espumas de extintores de incendio, donde su resistencia térmica es una ventaja suplementaria. Otro ejemplo son los carboxilatos y los sulfonatos perfluorados que forman monocapas con menos interacciones laterales que sus equivalentes hidrocarbonados, siendo capaces hacer superficies repelentes a la vez al agua y a disolventes orgánicos.



n del orden de 2-4

Figura 1.3: Algunos ejemplos de tipos especiales de tensioactivo (de arriba hacia abajo): a) Polimérico; b) Siliconado; c) Fluorado.

Finalmente y, aunque no constituyan estrictamente un tipo diferente de tensioactivos, por el creciente interés en ellos y sus propiedades [Li & Kunieda, 2003] se describirán a continuación los llamados **tensioactivos catiónicos**, formados por la unión de tensioactivos catiónicos y aniónicos eliminando los contraiones inorgánicos (Fig. 1.4). El resultado es un tensioactivo sin carga eléctrica neta, con dos largas cadenas alquílicas actuando una como contraión de la otra (normalmente tienen en torno a diez átomos de carbono). También se denominan en bibliografía “anfífilos de par iónico” [Marques et al., 2003]. Presentan, casi siempre, interesantes efectos

sinérgicos como por ejemplo la disminución de la concentración micelar crítica del tensioactivo cataniónico respecto a las CMC de ambos tensioactivos por separado.

Éstos se parecen a los anfóteros porque tienen dos grupos funcionales cargados, uno positivo y otro negativo, aunque carga neta nula, pero se diferencian en que la distancia entre las cargas es fija en el caso de los anfóteros mientras que en el caso de los cataniónicos dependerá del tipo y concentración de sales del medio. Además se usa el término “**mezcla cataniónica**” cuando las concentraciones no son eliminadas y/o los tensioactivos para formar la mezcla no están en relación equimolar. Estos tensioactivos dan lugar a una gran variedad de estructuras de agregación en medio acuoso.

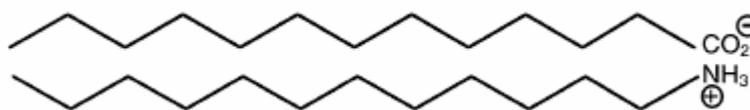


Figura I.4: Estructura típica de un tensioactivo cataniónico.

1.1.4. ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS

Se hará mención especial a dos tipos de tensioactivos por ser los utilizados en este trabajo:

1.1.4.1. ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS

Esta subfamilia de tensioactivos no iónicos comprende a los derivados etoxilados de los alcoholes grasos. La mayoría de estos alcoholes grasos carecen de propiedades tensioactivas debido a su insolubilidad en agua, por lo que se hacen reaccionar con polioxietileno; esto les confiere el carácter hidrofílico deseado. Los alcoholes grasos etoxilados (AGE) se obtienen a partir de alcoholes derivados principalmente de aceite de coco, de sebo o sintéticos de cadena lineal, a los que se acopla un nivel dado de moles de óxido de etileno (OE). (15):

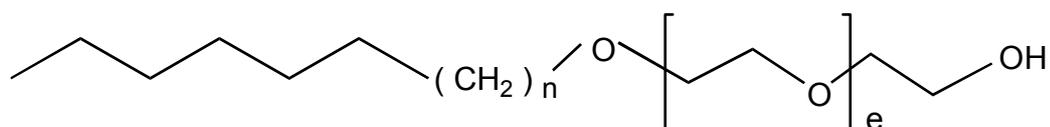


Figura I.5: Estructura molecular de los alcoholes grasos etoxilados.

Hay que señalar que el valor “n” (número promedio de moles de óxido de etileno) que aparece en la estructura molecular no tiene por qué indicar la longitud de cadena etoxilada del compuesto mayoritario, ya que, por ejemplo, una mezcla rica en moléculas con 2 OE y cadenas con 16 OE puede tomar como valor medio 9 OE, aunque apenas existan realmente moléculas con este número de unidades de óxido de etileno. Como resultado del método de síntesis, los alcoholes grasos etoxilados están compuestos por una mezcla compleja de oligómeros, cuya longitud media está comprendida entre 1 y 20 unidades etoxiladas. Esta distribución de oligómeros generalmente adopta una distribución de Poisson [Swisher, 1987; Pilc, 1987] y afecta a las propiedades físico-químicas, biodegradabilidad en el medio y a su uso final [Wang, 1993; Ahel, 2000].

Los alcoholes grasos etoxilados de uso comercial también son complejas mezclas de homólogos con un número par de átomos de carbono en la cadena alquílica comprendido entre 12 y 18, son los llamados alcoholes etoxilados oleoquímicos y representan un 40% de la producción total de alcoholes etoxilados. También existen los oxo-alcoholes etoxilados procedentes de olefinas lineales o de tetrapropileno. Los oxoalcoholes lineales son mezclas de alcoholes lineales y alcoholes monoramificados con cadenas alquílicas de 11 a 15 átomos de carbono, y que constituyen el 60% restante de la producción total de alcoholes etoxilados [Marcomini, 2000].

Una característica peculiar de estos tensioactivos es que sus disoluciones en agua se vuelven turbias al calentar y acaban precipitando. Esto se debe a que a altas temperaturas el movimiento molecular rompe los hidratos. La temperatura a la que se alcanza la turbidez (temperatura de enturbiamiento, CP) depende del grado de etoxilación. Estas sustancias pueden ser líquidos o sólidos duros, a temperatura ambiente, dependiendo del grado de etoxilación.

Los alcoholes grasos etoxilados se usan como emulsionantes O/W (aceite-agua) y W/O (agua-aceite). Normalmente se usan mezclas de varios de ellos, ya que esto aumenta su capacidad para estabilizar las emulsiones. Son buenos detergentes, pero su baja formación de espumas los hace, en principio, poco atractivos en fabricación de geles o champús y especialmente aptos para formulaciones de espuma controlada. También se usan como estabilizantes aquellos compuestos que presentan mayor HLB (balance hidrófilo-lipófilo). Asimismo, son compuestos resistentes a la dureza del agua.

En cuanto a la facilidad de eliminación de los alcoholes grasos etoxilados de las aguas residuales, en principio estos pueden ser eliminados mediante los tradicionales procesos biológicos de tratamiento, o por procesos más avanzados como son la ozonización [Brambilla, 1993] y la adsorción en carbón activo. Los alcoholes grasos etoxilados lineales son degradados por hidrólisis del enlace éter, seguido de la oxidación de las dos porciones resultantes.

Algunos tensioactivos comerciales que pertenecen a este tipo son el grupo de los FINDET y el NONILFENOL, ambos de la casa KAO CORPORATION S.A. (Japón).

1.1.4.2. ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS

Los alquilpoliglucósidos (de aquí en adelante APG) son tensioactivos no iónicos hacia los que la comunidad científica últimamente ha dirigido la vista, debido al hecho de que, además de poseer interesantes propiedades interfaciales [Nickel, 1992], exhiben excelentes propiedades ecológicas y toxicológicas [Andree, 1991; Sánchez-Leal y col., 1997]. Estos compuestos se empezaron a usar como ingredientes de detergentes y productos de cosmética [Balzer, 1996] y tendrán un gran futuro si la investigación logra, al estudiar los sinergismos que aparecen al mezclarlos entre sí, optimizar sus propiedades físico-químicas.

Emil Fischer sintetizó e identificó el primer alquilglucósido en 1893, pero estos productos sólo han tenido interés académico y no fueron utilizados de manera comercial, hasta que en los años 40-50, varias compañías desarrollaron los procesos comerciales para su fabricación. Fue en 1992 cuando Henkel inauguró la primera planta en EE.UU. con una producción de 25.000 toneladas al año y en 1995 la segunda planta con igual capacidad por Henkel KgaA en Alemania.

Respecto a la síntesis industrial de estos tensioactivos cabe comentar que se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas por la mejora del proceso de glucosidación, Fischer (1893); proceso basado en la catálisis ácida de glucosas con alcoholes. Así, por ejemplo, en 1997 ya se alcanzó una producción total mundial de $8 \cdot 10^7$ kg [Eichhorn, 1999].

Las materias primas para la fabricación de alquilpoliglucósidos son los alcoholes grasos y distintas fuentes de carbohidratos. Los alcoholes grasos se pueden obtener a partir de fuentes petroquímicas y de fuentes naturales renovables como grasas y aceites; estos alcoholes grasos, que proporcionan al alquilglucósido la parte

hidrofóbica de la molécula, se obtienen después de la transesterificación y fraccionamiento de grasas y aceites, y posterior hidrogenación de los correspondientes ésteres metílicos de ácidos grasos. Dependiendo del tipo de aceite o grasa de partida la composición del alquilpoliglucósido es distinta.

La parte hidrofílica del APG la proporciona el correspondiente carbohidrato. En el proceso de producción se pueden utilizar carbohidratos poliméricos o monómeros como materias primas, es decir, glucosa, almidón, jarabes de glucosa con bajo o alto contenido en dextrosa equivalente, etc.

Se suelen representar según la fórmula general C_xG_y , donde la x representa el número de carbonos de la cadena alquílica y la y el número de unidades de glucosa. Formalmente los APG se describen en términos de una estructura acetal (Fig. 1.6), con un grupo alquílico de 8 a 16 átomos de carbono, un grado de polimerización (número medio de unidades de glucosa por radical alquílico), es siempre mayor que 1 y usualmente menor que 2. Los APG tienen un grado de polimerización típico de 1.3 a 1.7.

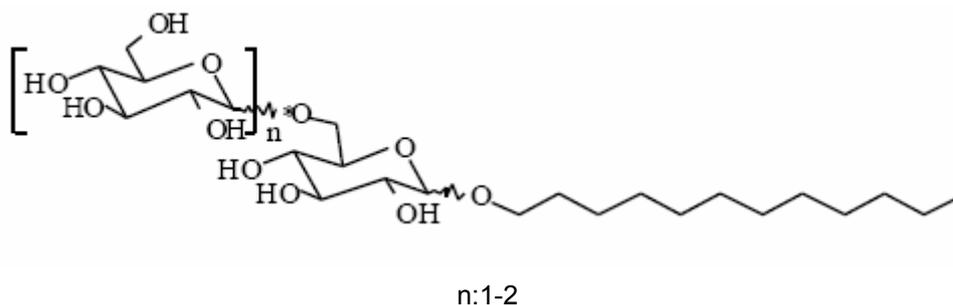


Figura 1.6: Estructura de los Alquilpoliglucósidos.

En los APG comerciales se encuentran mezclas más o menos complejas de compuestos del tipo descrito anteriormente. Estas estructuras se podrán diferenciar en el número de unidades de glucosa que presentan pero también en la longitud de sus cadenas alquílicas e incluso en las posibles diferencias isoméricas de los grupos cíclicos (configuración α o β). Es decir, los APG comerciales son mezclas complejas de homólogos e isómeros. Todas estas posibles diferenciaciones repercuten en las propiedades fisico-químicas de las muestras, aunque entre ellas parece destacar como parámetro caracterizador el número de polimerización o número de unidades de glucosa.

Se han desarrollado diferentes técnicas analíticas para la determinación de la composición y estructura y el estudio de los APG's. El desarrollo de dichas técnicas es muy importante para poder relacionar las propiedades físico-químicas con las estructuras químicas correspondientes [Czichocki, 2002].

En los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas residuales los APG presentan un 100% de biodegradación, en condiciones metanogénicas los alquilpoliglucósidos lineales se mineralizan en un 70%, aunque los APG ramificados presentan una cierta resistencia a degradarse [Madsen, 1996].

Entre las ventajas que presentan estos tensioactivos destacan las que se describen en la **Tabla I.2** :

CARACTERÍSTICAS POSITIVAS	
Están basados en materias primas renovables.	+
Son los tensioactivos más biodegradables de todos los conocidos	+
Presentan excelentes propiedades interfaciales y comportamiento de fase (Platz, 1994).	+
Su poder espumante es mejor que el de otros tensioactivos no iónicos.	+
Son químicamente compatibles con todo tipo de sustancias y en todo el rango de pH	+
Poseen una excelente compatibilidad con la piel y las mucosas.	+
Son aplicables en detergencia textil, de superficies y cosmética.	+
Tienen una concentración micelar crítica muy baja.	+
Presentan sinergismos con algunos tensioactivos aniónicos.	+
CARACTERÍSTICAS NEGATIVAS	
Su precio es relativamente elevado.	-

Tabla I.2: Ventajas e inconvenientes de los APG

Algunos productos comerciales que pertenecen a este tipo de tensioactivos son GLUCOPÓN 215, 600 y 650, de la casa HENKEL-COGNIS, con un grado de polimerización de 1.1, 1.3 y 1.4, respectivamente.

1.1.5. PROPIEDADES DE LOS AGENTES TENSIÓACTIVOS

Conviene recordar al iniciar este apartado que se puede definir un tensioactivo como un anfifilo como actividad interfacial y capacidad de formar agregados supramoleculares.

Los tensioactivos muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie. Esto hace que se modifiquen las interacciones interfaciales (promoción de los fenómenos de adsorción), provocando un descenso de la tensión superficial. Por esto son conocidas como agentes de superficie o tensioactivos. Su propiedad principal es que tienen actividad interfacial.

Por otro lado estos compuestos presentan la posibilidad de formar agregados micelares, de muy diversas características, siendo esta otra propiedad fundamental de los tensioactivos.

Otras propiedades físico-químicas de los tensioactivos y de disoluciones de tensioactivos son la capacidad de formación de espumas y el aumento de la humectabilidad, es decir, el mojado de un líquido sobre un sólido o la capacidad de penetración en los poros

En cuanto a las propiedades relacionadas con los fenómenos de asociaciones moleculares se encuentran la micelación, formación de agregados moleculares cuando se supera la CMC de tensioactivo, y relacionado con ello la capacidad de solubilización de componentes insolubles en agua en el interior de las micelas u otros agregados supramoleculares.

A continuación se describen con mayor detenimiento fenómenos relacionados con la aplicación de los agentes tensioactivos derivados de las propiedades de adsorción en superficies y de asociación moleculares.

Efecto de espuma : la disminución de la tensión superficial entre un líquido y el aire hace que la superficie del líquido pueda deformarse con extrema facilidad y provocar la inclusión de multitud de burbujas de aire [Hedreul, 2001].

Efecto de emulsión : cuando dos líquidos inmiscibles entre sí se encuentran en presencia de tensioactivos, uno de ellos, por

efecto de la disminución drástica de la tensión interfacial, puede dividirse, mediante acción mecánica, en partículas de pequeño tamaño (del orden de algunas micras). Este sistema de dos fases dividido en pequeñas gotas (fase dispersa) inmersas en otra fase (fase continua) se denomina emulsión. Se reconoce por su aspecto lechoso o de crema. Es termodinámicamente inestable y con el tiempo termina separándose en sus dos fases originales. Cuando la fase dispersa está formada por una fase apolar y la continua es polar o acuosa se dice que la emulsión es aceite en agua (O/W), y a la inversa agua en aceite (W/O).

Si la tensión interfacial es muy baja, pueden conseguirse sistemas dispersos en los que el tamaño de las gotas es inferior a una micra. En este caso, el sistema es estable termodinámicamente y se denomina microemulsión. Su aspecto es translúcido o totalmente transparente. Tanto las emulsiones como las microemulsiones son de gran aplicación en cosmética, farmacia, tecnología de los alimentos, etc.

Los liposomas [Arnaud, 1993] son estructuras complejas similares a la estructura de una membrana celular, formadas artificialmente mediante un sistema agua, aceite y tensioactivo (intervienen sustancias como el colesterol, la fosfatidilcolina y la lecitina). Se caracterizan por poder transportar en su interior principios activos, y sobre todo por su capacidad de penetrar intactos a través de membranas biológicas y posteriormente liberar, una vez producida la penetración, ese principio activo. [Kunieda, 1998; Solans, 2001; Forgiarini, 2002].

Baño : si la cantidad de tensioactivo es suficientemente elevada, pueden llegarse a solubilizar de forma completa sustancias normalmente inmiscibles entre sí. En el tránsito, pueden darse no sólo disoluciones verdaderas sino que pueden formarse estructuras complejas tipo gel. En perfumería, esta propiedad es fundamental para hacer que los perfumes, que son lipofílicos, puedan estabilizarse en multitud de productos comerciales que deben estar perfumados (cosméticos, detergentes, plásticos y otros objetos en general), [Edwards, 1994; Friberg, 1999].

Dejencia : los tensioactivos pueden hacer que partículas de suciedad dejen de adherirse a las superficies que “ensucian”, gracias a la modificación del equilibrio de tensiones interfaciales del sistema formado por el sustrato (lo que está sucio), la suciedad y el baño de lavado (donde está disuelto el tensioactivo). Por esta razón, los tensioactivos son el componente principal de los detergentes [Drachev, 1994; Prieto, 1996; Verma, 1998].

La presencia de tensioactivos : otro de los efectos más interesantes de los tensioactivos es la modificación de la transferencia de oxígeno, y cualquier gas en general, a través de membranas. En algunos casos la presencia de tensioactivos es positiva: como el caso de los pulmones, en los que la transferencia de oxígeno sólo es posible por la presencia de los denominados tensioactivos pulmonares [Hallman, 1982]. Pero en otros casos es negativa, como el proceso de respiración a través de las agallas de los peces, que se ve dificultado incluso con pequeñas cantidades de productos tensioactivos y los peces terminan muriendo cuando el medio acuoso en que viven se contamina con ligeras cantidades de tensioactivos que imposibilitan el intercambio realizado en dichas agallas.

1.1.5.1. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

En una disolución acuosa, a partir de una cierta concentración de tensioactivo, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales o monómeros y desde ese punto cualquier molécula de tensioactivo adicionada haría que se superase el límite de "saturación" en fase acuosa del tensioactivo, ocurriendo la "solubilización" entonces en agregados de tipo coloidal llamados micelas. En esta zona la tensión superficial permanece constante.

Debe entenderse por saturación el hecho de que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de tensioactivo se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas tensioactivo/agua para que se forme espontáneamente una asociación de moléculas de tensioactivo, cesando la migración de las mismas hacia la superficie del sistema (véase Fig. 1.7).

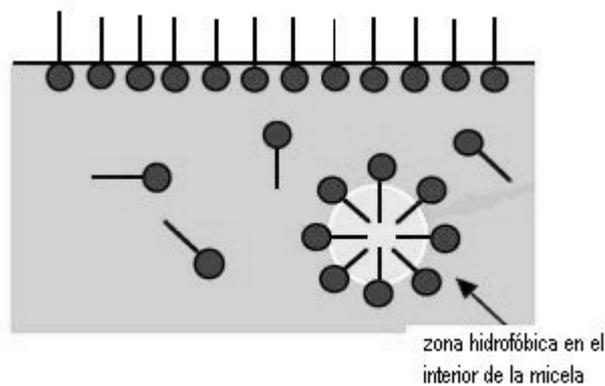


Figura I.7: Esquematización del proceso de formación de micelas.

La concentración micelar crítica (en adelante CMC) es una concentración característica de un tensioactivo en disolución acuosa a la cual la formación de micelas ocurre por encima de una cierta temperatura (punto de Krafft). En esta zona al aumentar la concentración de tensioactivo la concentración de monómero permanece constante. La CMC corresponde a una zona de transición y no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el tensioactivo es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. No obstante, los valores de la CMC recogidos en bibliografía se refieren a la zona de aparición de las primeras micelas. Para entender mejor este hecho es interesante indicar que las micelas no son sistemas estáticos, sino que existe un intercambio constante entre monómeros disueltos y monómeros constituyentes de micelas. Se trata de una situación de equilibrio para cada posible concentración.

La CMC se identifica por cambios detectables en las propiedades físicas de las disoluciones acuosas del tensioactivo tales como tensión superficial, presión osmótica, conductividad eléctrica o detergencia. Estas propiedades presentan curvas especiales frente a la concentración de tensioactivo en disolución. En todos los casos hay una zona, más o menos estrecha de concentración en que la curva toma una forma singular (un mínimo, un máximo o un cambio brusco). A continuación en la **Fig. 1.8** se muestra un ejemplo de determinación de la CMC mediante medidas de la tensión superficial.

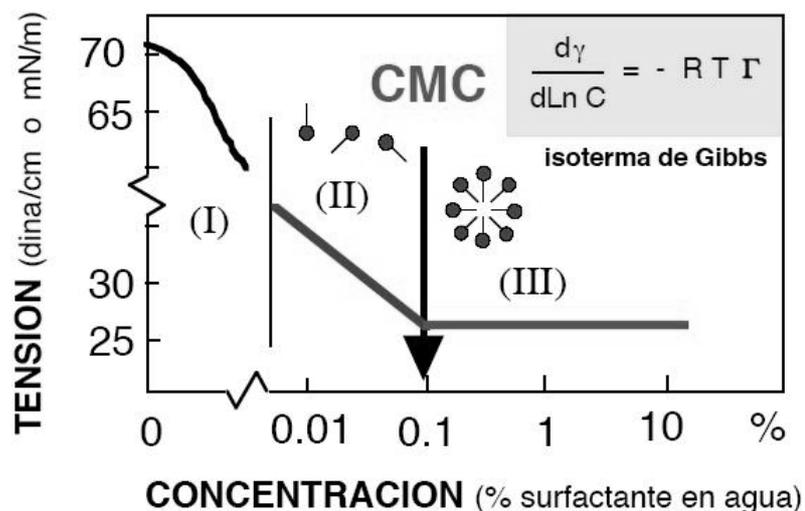


Figura 1.8: La variación de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo permite determinar la concentración micelar crítica.

La CMC oscila dependiendo de la molécula entre 10^{-2} y 10^{-4} mol/L (B). Las micelas pueden variar considerablemente en tamaño (normalmente entre 2-100 nm, aunque hay agregados mayores que se acercan a los 900 nm). La dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente del tipo de moléculas o de la estructura del tensioactivo y del ambiente físico-químico, incluida la temperatura. Así las micelas tienen forma globular o esférica, tipo disco, tipo bastón, tipo gusano, etc., lo cual has sido ya investigado por varios autores.

tensioactivo	tipo	CMC [mol/L]	n
Bromuro de dodeciltrimetilamonio	catiónico	$14.4 \cdot 10^{-3}$	50
Laurato potásico	aniónico	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
Laurato de tetradeciltrimetilamonio	catiónico	$0.05 \cdot 10^{-3}$	-
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₆ -OH	no iónico	$0.1 \cdot 10^{-3}$	400

Tabla I.3: Concentración micelar crítica de diferentes tensioactivos siendo n el número medio de monómeros por micela a 20 °C.

1.1.5.2. TEMPERATURA DE KRAFFT (TENSIOACTIVOS IONICOS)

La temperatura o punto de Krafft es un valor característico de cada tensioactivo [Ohta et al., 2003; Demarcq, 1946; Ogino et al., 1976; Spinolo et al., 1977] y se define como el punto de intersección (gráfico) entre las curvas de solubilidad y la de CMC, ambas dependientes de la temperatura (IUPAC, 1997). Se puede observar esto en la figura siguiente:

Al aumentar la temperatura, la solubilidad de los tensioactivos iónicos tiende a aumentar. Este aumento es relativamente lento (B). Sin embargo, a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura de Krafft, se observa que la solubilidad aumenta muy rápidamente y se puede lograr miscibilidad en todo el rango de composición unos pocos grados después. Esto indica que el modo de solubilización del tensioactivo cambia al alcanzar la temperatura de Krafft; de solubilización monomolecular, pasa a ser una solubilización micelar.

Visto de otro modo puede establecerse que la temperatura de Krafft corresponde al punto donde la solubilidad del tensioactivo alcanza su CMC. Debajo de la temperatura de Krafft, el tensioactivo no es bastante soluble para que esté en concentración suficiente como para formar micelas, y el equilibrio se hace entre una solución monomolecular y el tensioactivo sólido precipitado.

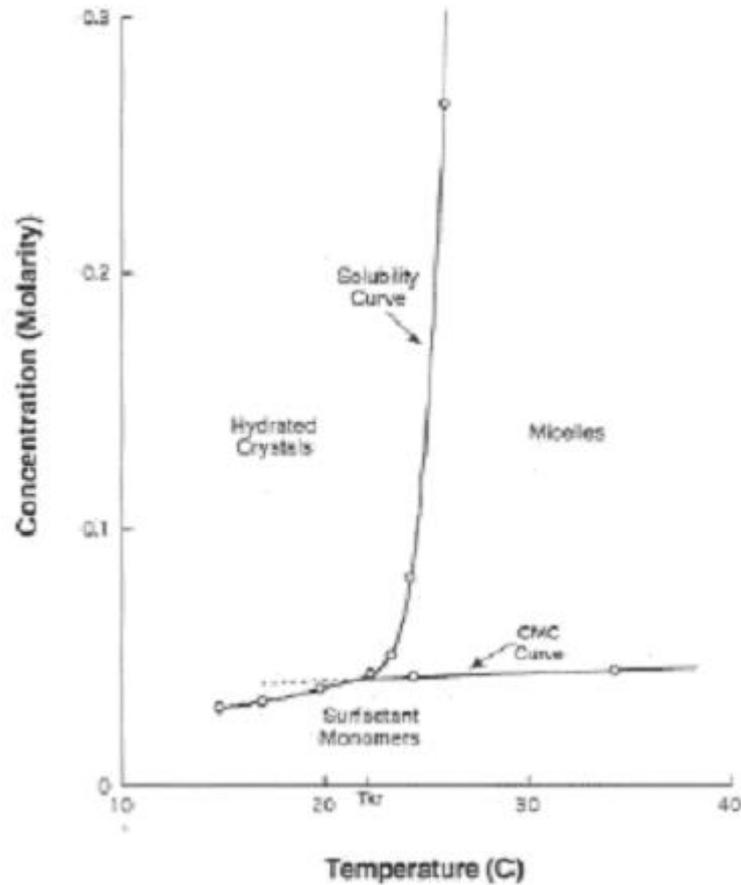


Figura I.9: Determinación gráfica del punto de Krafft.

La temperatura de Krafft corresponde al punto de cruce de la curva de solubilidad y de la curva de CMC en función de la temperatura, y por ello depende de cualquier efecto susceptible de afectar a la CMC. Así se observa que la temperatura de Krafft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del tensioactivo. En cuanto al efecto de los electrólitos, es más difícil de interpretar, ya que afectan tanto la CMC como a la curva de solubilidad. Según el efecto que domina se produce un aumento de solubilidad (*mejor*) que puede incluso llegar a una solubilización micelar, o una disminución de solubilidad (*peyor*) que resulta en la precipitación de una parte del tensioactivo.

1.1.5.3. PUNTO DE TURBIDEZ DE LOS TENSIOSACTIVOS NO IÓNICOS

Al calentar progresivamente una solución de tensioactivo no iónico se puede observar una transición del comportamiento de fase en el llamado punto de turbidez (*cd pt*).

Basta con aumentar lentamente (1 ó 2 °C/min) la temperatura de un tubo de ensayo que contenga una solución (por ejemplo al 1% de tensioactivo) y observar la transparencia de dicha solución, para que a cierta temperatura, llamada punto de turbidez, aparece turbidez u opalescencia en la muestra. Con un poco de precaución y comparando con un patrón, es posible determinar el punto de turbidez con una precisión de 1 °C.

Si se sigue calentando encima del punto de turbidez, aparecen gotas que sedimentan y finalmente se produce una separación de fase. El punto de turbidez corresponde a la temperatura a la cual se inicia una transición de fase, separándose de la solución acuosa, una fase que contiene tensioactivo con un poco de agua.

El punto de turbidez es esencialmente independiente de la concentración de tensioactivo. Se explica este fenómeno de la manera siguiente. A medida que aumenta la temperatura, se van desolvatando las cadenas hidrofílicas de polióxido de etileno y como consecuencia se reduce la hidrofiliidad del tensioactivo. La CMC del tensioactivo disminuye y el número de agregación crece; las micelas aumentan de tamaño, y al llegar a cierto valor (centenares de amgstrons) empiezan a interactuar con la luz, produciendo una turbidez.

Si se sigue aumentando la temperatura, las micelas llegan a un tamaño suficiente (cerca de 1 μm) para que la gravedad las pueda sedimentar, produciéndose una separación de fase.

Cualquier efecto susceptible de favorecer o desfavorecer la formación de micelas y el aumento de su tamaño tiende a afectar el punto de turbidez. Los electrólitos disminuyen las interacciones parte hidrofílica/agua y tienden a rebajar la CMC; por lo tanto tienden a disminuir la temperatura a la cual se produce la separación de fase.

Lo mismo ocurre si la solución acuosa contiene un soluto apolar. Las moléculas de soluto (por ejemplo un hidrocarburo) se solubilizan en el interior de las micelas, provocando una disminución de energía libre y un aumento del tamaño de las micelas. Estos solutos favorecen también la separación de la fase polar rica en tensioactivo.

1.1.5.4. AGREGACIÓN DE TENSIOSACTIVOS

Considerando una disolución de tensioactivo en agua, en primer lugar a concentraciones muy bajas de tensioactivo encontraríamos una disolución molecular. Al seguir añadiendo tensioactivo en el agua alcanzaríamos la CMC y se empezarían a

formar micelas, considerándose entonces el primer estadio de los fenómenos de auto-agregación del tensioactivo.

Las micelas pueden ser de varios tipos en función del tipo de tensioactivo, de su estructura molecular, y de la concentración del mismo. El tamaño de las mismas varía mucho de unos casos a otros y aumenta, en general, al aumentar la concentración de tensioactivo en el medio. Tipos de micelas son las globulares o esféricas, las de tipo bastón (*rod-like*), con forma de hilo (*rod-like*), tipo gusano (*worm-like*), con forma de disco o plato (*disk-like*), etc. El incremento de la concentración de tensioactivo podría conducir a la agregación del mismo para dar lugar a fases de tipo cristal líquido hexagonal, lamelar, cúbico, etc. e incluso, según el caso, a fases vesiculares. Cada una de estas formas de agregación influye en las propiedades macroscópicas de una disolución acuosa de tensioactivo. Además de estas formas vistas, los tensioactivos podrían agregarse configurando estructuras inversas con la fase externa hidrofóbica.

En general el tipo de agregación vendrá dado por el parámetro de empaquetamiento del tensioactivo y su concentración en la disolución. A continuación se define el parámetro de empaquetamiento y la relación con las estructuras formadas (N).

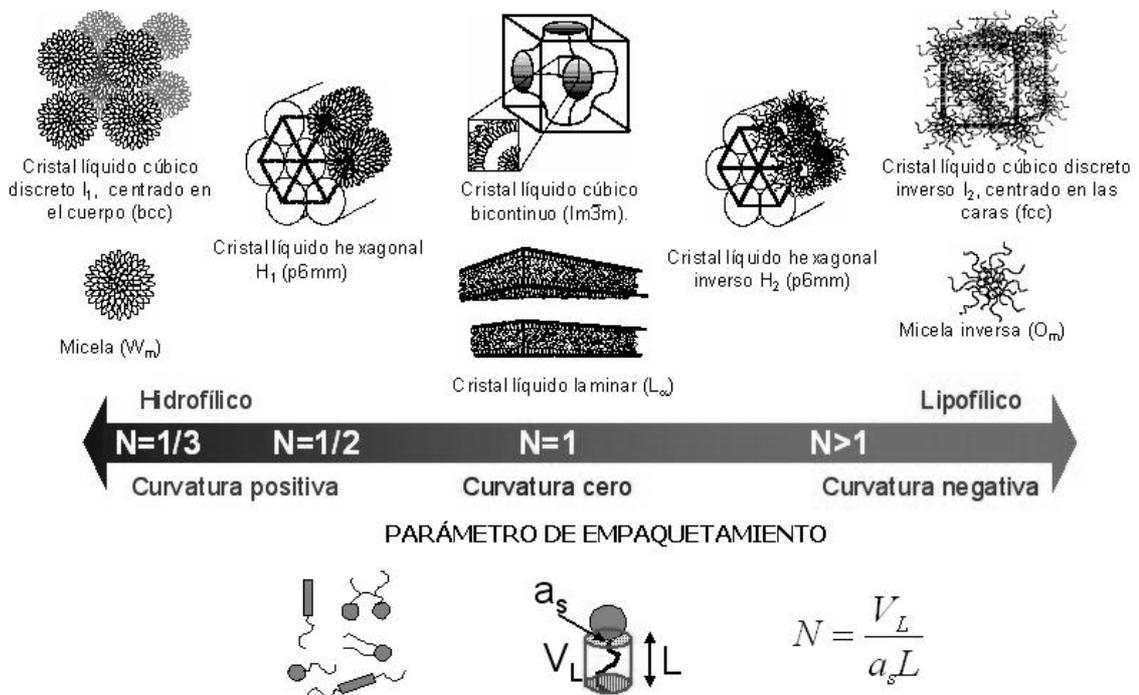


Figura 1.10: Parámetro de empaquetamiento y su relación con diferentes estructuras de agregación.

1.1.5.5. 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 tensioactivos se auto-agregan. Este parámetro N (en bibliografía aparece también como P , P_s , A , CPP , etc.) se define como la relación entre el volumen v de la cadena hidrofóbica del tensioactivo y el producto entre el área ocupada por la cabeza polar a y la longitud l de la cadena hidrofóbica del tensioactivo (ver Fig. 1.11):

$$N = \frac{v}{a \cdot l} \quad [1.1]$$

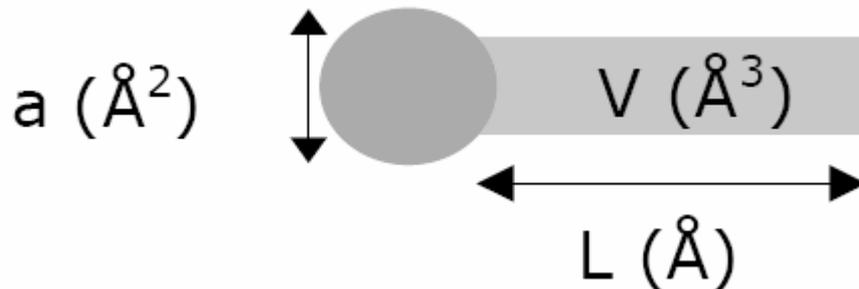


Figura 1.11: Representación esquemática de los valores involucrados en la teoría del parámetro de empaquetamiento.

El valor de este parámetro indica el tipo de estructura hacia la que el tensioactivo tiende a agregarse (ver Fig. 1.12). 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 tensioactivo 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 tensioactivos tienen forma de cono truncado el tensioactivo 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 tensioactivos.

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.

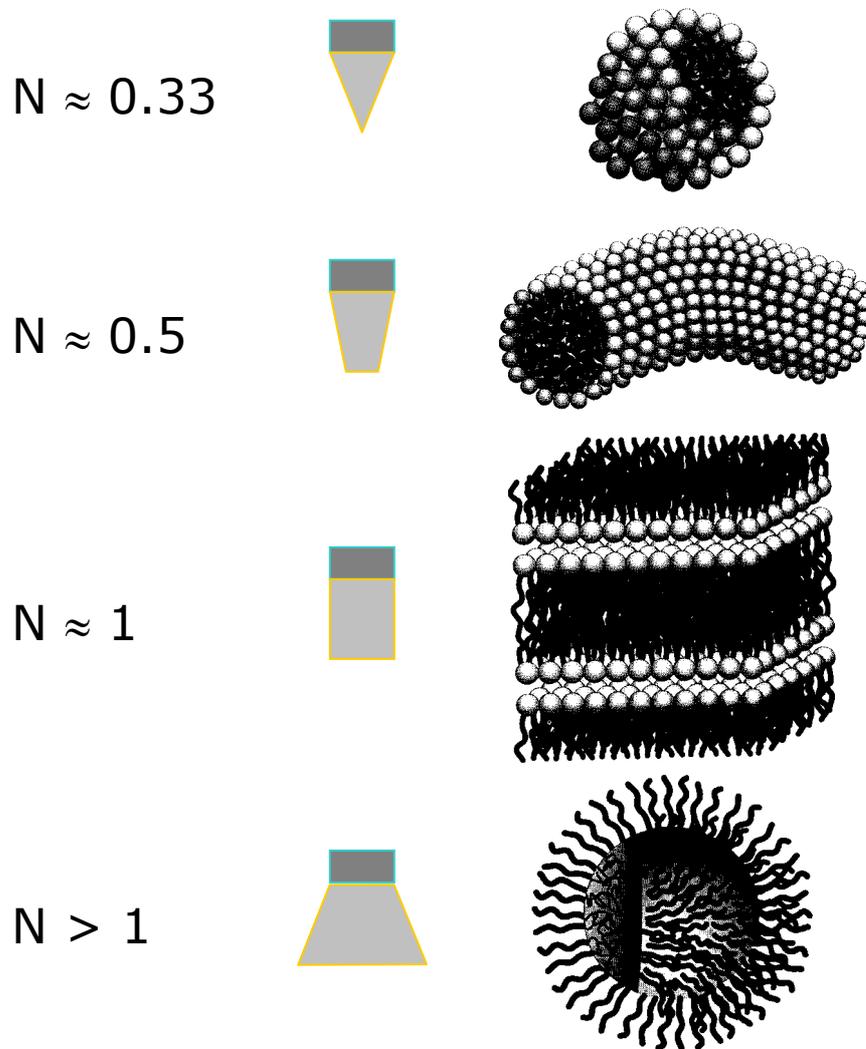


Figura 1.12: Representación de la correlación entre la geometría de un tensioactivo y el tipo de estructuras formadas al agregarse [Evans y Wennerström, 1994].

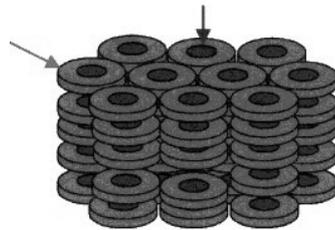
1.1.5.6. CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos, a los que se considera como el cuarto estado de agregación de la materia, muestran una movilidad semejante a la de los líquidos isotrópicos pero al mismo tiempo la anisotropía de un cristal. Están constituidos por sustancias que en determinadas condiciones presentan orden en una o en dos dimensiones pero no en tres como los cristales, siendo este orden de largo alcance, es decir extendido a grandes distancias respecto al tamaño molecular. En la dimensión

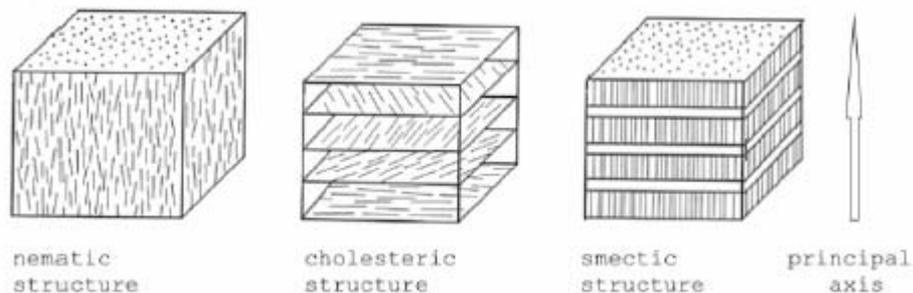
no ordenada el sistema tiene la movilidad de un líquido. Es preciso señalar que, por supuesto, este orden nunca es perfecto y normalmente sólo ocurre a temperaturas moderadas cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir totalmente este orden de orientación. Ya desde las primeras observaciones de Reinitzer es sabido que al calentar un cristal líquido éste se convierte en un líquido ordinario.

Las distintas fases en las que puede presentarse un cristal líquido se conocen como mesofases, considerando que como mesofase se entiende al estado entre el punto de fusión y el punto de “clarificación”, en el cual la isotropía óptica aparece. Las moléculas o grupos de átomos que favorecen la formación de mesofases se conocen como grupos mesogénicos.

Los cristales líquidos pueden clasificarse de varias formas. Atendiendo al tipo de molécula que los constituye se habla de cristales líquidos calamínicos (moléculas alargadas tipo bastón) o discóticos (tipo plato o disco). Las fases calamínicas por su parte se dividen en nemáticas, esmécticas y colestéricas (~~leb~~), las cuales a su vez pueden ser también clasificadas en otras estructuras secundarias [Dörfler, 1994; Baum et al., 1970]. Estos fenómenos estructurales se han discutido en varios artículos [Spinolo et al., 1982; Ferloni et al., 1981; Tracey & Radley, 1990; Sanesi & Franzosini, 1984].



a) Cristal líquido discótico típico



b) Tipos de cristales líquidos esmécticos.

Figura I.13: Algunos tipos de cristales líquidos esmécticos.

Por otra parte se clasifican en cristales líquidos termotrópicos y cristales líquidos liotrópicos. Los termotrópicos son aquellos en los que las mesofases se generan por cambios en la temperatura (o en la presión) del sistema. Están formados normalmente por sistemas monocomponente. En los liotrópicos el mesoformismo es consecuencia de la mezcla de determinadas sustancias y los cambios de mesofase tienen lugar a temperatura constante por variación de la composición de la mezcla. No obstante, a menudo, las mesofases liotrópicas muestran cierto grado de termotropismo en el sentido de que los cambios de temperatura pueden modificar las composiciones de la mezcla a las que se producen los cambios de mesofases e incluso generar la aparición de alguna fase. En los liotrópicos, sistemas multicomponente, las mesofases aparecen como consecuencia de las interacciones entre los componentes de la mezcla (por ejemplo tensioactivo-agua) mientras que en los termotrópicos las mesofases aparecen por la propia estructura molecular de la sustancias que las forman, no haciendo falta su mezcla, si bien pueden mezclarse manteniéndose las mesofases. Los termotrópicos pueden darse en sustancias sin carácter anfifílico.

En los sistemas con tensioactivo aparecerán sobre todo mesofases de cristal líquido liotrópico.

1.1.6. APLICACIONES DE LOS TENSIOACTIVOS

Las propiedades anteriormente señaladas le confieren a los productos tensioactivos una gran versatilidad y se utilizan en multitud de aplicaciones: productos farmacéuticos, formulaciones detergentes, operaciones con metales, flotación, alimentación, etc.

A continuación se enumeran la mayoría de los diferentes campos de aplicación en diversas industrias y los tensioactivos más utilizados en ellas [García, 1986]:

Alimentaria:

Acilglicérols, Ésteres de sorbitano, Copolímeros de óxido de etileno-propileno, Alquilsulfatos, Ésteres de poliglicol.

Curtidos:

Nonilfenoles polietoxilados, Alcoholes grasos polietoxilados, Monoésteres de ácidos grasos sulfatados, Alquilsulfatos, Alquilnaftalensulfonatos, Ligninsulfonatos, Aceites saturados.

Pinturas, lacas y tintes:

Condensados de naftalensulfonato y formaldehído, Alquilsulfato, Dialquilsulfosuccinato sódico, Alcoholes grasos polietoxilados, Aminas polietoxiladas.

Agricultura:

Alquilbenceno sulfonatos, Nonilfenoles polietoxilados, Ésteres fosfatados, Poliglicoles, Aceites sulfatados.

Cosmética:

Ésteres de poliglicol, Óxidos de amina, Alcoholes grasos polietoxilados, Alquilpoliéter sulfatos, Alcanolamidas, Alquilbetaínas, Dialquilsulfosuccinatos.

Detergentes:

Alquilbenceno sulfonatos, Olefin-sulfonatos, Parafin-sulfonatos, Sulfatos de alcoholes grasos polietoxilados, Alquil poliéter sulfatos, Óxidos de amina, Alquilfenoles, polietoxilados, Alcanolamidas, Sulfonatos de ácidos grasos, Sales de amonio cuaternario.

Papelera:

Ésteres de poliglicoles, Alcoholes grasos polietoxilados, Polipropilen-glicoles, Aminas polietoxiladas, Nonilfenoles polietoxilados.

Petróleo y derivados:

Alquilpoliéter sulfatos, Lignin-sulfonatos, Alcanolamidas, Imidazolinás, Poliglicoles, Ésteres sulfonados, Alquilbenceno sulfonatos.

Plásticos y gomas:

Alquilbenceno sulfonatos, Alcoholes grasos polietoxilados, Alquilsulfatos, Copolímeros de óxido de etilenopropileno, Amidas polietoxiladas, Dialquilsulfosuccinato sódico, Sales de amonio cuaternario.

Textiles:

Alquilbenceno sulfonatos, Nonilfenoles polietoxilados, Sales de amonio cuaternario, Aceites naturales polietoxilados, Alcoholes grasos polietoxilados, Ésteres de poliglicol, Ésteres sulfonados.

Los tensioactivos poliméricos no se consideran en general como tensioactivos y por lo tanto no entran dentro de las estadísticas correspondientes. Se puede estimar

que representan un 2% del total, limitándose a las resinas sulfonadas o etoxiladas y a los copolímeros bloque de óxido de etileno o de óxido de propileno. Si se toman en cuenta los polímeros hidrofílicos de tipo carboximetilcelulosa y otros polisacáridos, se obtendría una cifra más elevada, pero estos últimos, en general, no se utilizan por sus propiedades tensioactivas, sino como aditivos en formulaciones diferentes.

La detergencia es, al menos en cuanto a tonelaje, junto a la cosmética, la aplicación principal de los tensioactivos [Deleu, 2004]. La perfumería se relaciona como rama auxiliar de éstos y en menor proporción, el mercado de los alimentos y el de los fármacos.

Debido a la enorme importancia comercial de los tensioactivos se señalan las principales empresas relacionadas con estos productos (tanto las productoras de tensioactivos como las consumidoras y las de perfumería). Se pueden citar: Dow Chemical, Procter & Gamble, Unilever, Henkel-Cognis, Kao Corporation, Merck, Abbott y Firmenich.

Al hablar del mercado y aplicaciones de los tensioactivos parece oportuno reseñar brevemente qué **materias primas** son necesarias para sintetizar tensioactivos a nivel industrial.

Hoy el mercado de tensioactivos presenta una gran variedad tanto desde el punto de vista de la estructura química de las moléculas como de calidades y por tanto precios. Las materias primas utilizadas en la fabricación tienen orígenes diversos y su transformación puede seguir caminos más o menos complejos dependiendo del caso.

La industria de los tensioactivos no utiliza en ningún caso más del 10% de la producción mundial de una materia prima o de un intermediario químico y por ello no existe una gran dependencia de ningún mercado, considerando términos globales.

Las materias primas para la fabricación de tensioactivos se clasifican según su origen sea natural o sintético, del petróleo. Normalmente sólo se tratan las materias primas de origen orgánico utilizadas para obtener la parte hidrófoba o lipofílica de los tensioactivos, y también el óxido de etileno. Las otras materias primas utilizadas para obtener los grupos hidrofílicos (compuestos del nitrógeno, oxígeno, azufre ó fósforo) son productos químicos más corrientes y su producción no tiene esencialmente una conexión muy directa con la industria de tensioactivos.

1.1.7. EVOLUCIÓN Y TENDENCIA EN LA UTILIZACIÓN DE TENSIOACTIVOS INDUSTRIALES

En la década de los años cincuenta el clásico jabón quedó casi desplazado por los detergentes sintéticos, como consecuencia de las ventajas que estos ofrecían en el proceso de limpieza. El mayor problema que lleva asociado la utilización del jabón, es la precipitación en aguas duras. La presencia de cationes metálicos en disolución, principalmente Calcio y Magnesio, hacen perder al jabón sus propiedades limpiadoras por la aparición de un precipitado, que conlleva acciones negativas en el proceso de limpieza, origina depósitos o cercos en el producto a limpiar, resta brillo a los cabellos lavados, produce manchas amarillas sobre los tejidos una vez que han sido planchados, además de un largo etcétera [Dorado, 1996].

Los detergentes sintéticos actúan sin problemas en las aguas duras, porque aunque reaccionen con los cationes metálicos presentes en ellas, forman compuestos solubles evitando las deposiciones. Además, los detergentes actúan a menores temperaturas consiguiendo excelentes resultados.

En nuestros días al hablar de tensioactivos nos referimos, en principio, a un amplio espectro de compuestos, aunque, en realidad, el 80% de la demanda total mundial es cubierta por un grupo reducido de productos. Actualmente, la demanda de tensioactivos está cubierta por menos de diez tipos, siendo los alquilbenceno sulfonatos (LABS), sulfatos de alcoholes grasos (FAS), los sulfatos éteres de alcoholes grasos (FAES), alcoholes grasos etoxilados (FAEO ó AGE) y los jabones, los que ocupan las principales posiciones. Estos tensioactivos son utilizados en distintos segmentos del mercado para la fabricación de productos de consumo (detergentes y cosméticos) y para aplicaciones industriales (alimentos, pinturas, fotografía, textiles, pieles, plásticos, etc.).

Se presenta, a continuación, la evolución y perspectiva de los tensioactivos más utilizados [Bailón, 2003]:

- **Jabones:** en 1994, el consumo mundial total fue de $4.5 \cdot 10^6$ Tm. $2 \cdot 10^6$ Tm. se utilizaron en detergentes, concentrándose la principal demanda en Asia y Sudamérica, mientras que el resto $2.5 \cdot 10^6$ Tm. se dedica la fabricación de jabón de tocador.

- **Alquilbenceno sulfonatos (LABS):** son los principales componentes de la industria de detergentes. Aunque en Latinoamérica y Asia está permitido el consumo de alquilbenceno sulfonatos de cadena ramificada, en la mayoría de los países se

sustituyen, debido a que no son biodegradables, por los alquilbenceno sulfonatos de cadena lineal.

- **Sulfatos de alcoholes grasos (FAS):** los sulfatos de alcoholes grasos, aumentan en importancia, especialmente combinados como cotensioactivos en diferentes formulaciones. Se espera que sustituyan a los jabones en Asia, lo que incrementaría su consumo y utilización en un futuro próximo.

- **Étersulfatos de alcoholes grasos (FAES):** están experimentando una velocidad de crecimiento media en los últimos años del 4.5 %. Se utilizan fundamentalmente para la fabricación de detergentes líquidos, champús y geles de baño.

- **Alcoholes grasos etoxilados (FAEO):** experimentan un crecimiento medio anual del 4%, siendo la razón fundamental la sustitución de los alquilfenoles etoxilados por motivos ecológicos.

Las principales materias primas para la producción de tensioactivos son, por un lado, aceites y grasas, tanto animales como vegetales, y el petróleo. La producción de aceites naturales y grasas fue de 90 millones de toneladas en 1994 con un incremento del 3.7 % desde 1993.

Los alcoholes grasos y ácidos grasos que se obtienen de fuentes naturales, tienen una producción más elevada que su actual utilización, lo que supone un exceso de producción de estas materias primas. La producción de glicerina, obtenida por hidrólisis de las grasas, y utilizada en la fabricación del jabón tiene una producción constante en función del tiempo, excepto en países asiáticos.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos, son exclusivamente obtenidos a partir de alcoholes grasos naturales y la capacidad de producción actual es de 1.2 millones de toneladas con una demanda de 0.8 millones de toneladas. El incremento en la utilización de tensioactivos como FAS, FAES y FAEO que se obtienen de materias primas naturales hace pensar que en un futuro próximo serán los de mayor utilización con fines comerciales.

La evolución del consumo de tensioactivos (excluidos los jabones) como materia prima tal cual, en la última década (años 1993 a 2003), es la que se muestra en la ~~Fig.~~ Del año 1993 al 2002 se pasa de un valor de 222 millones de Kg. a 369 millones de Kg., con un incremento del 66% durante este período (INE, 2004). No

obstante, durante el período 1994-1997, el consumo disminuyó hasta un valor de 207 millones de Kg. Este descenso corresponde con una crisis económica de esos años.

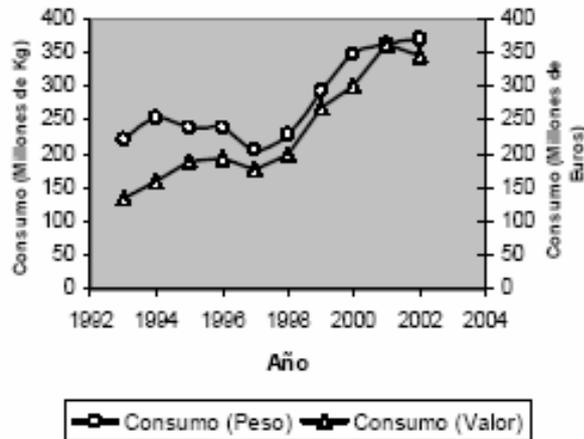


Figura I.14: Consumo total de tensioactivos en España en el período 1993-2003

La producción mundial de tensioactivos ascendía a 17-19 millones de toneladas en el año 2000 (incluyendo jabones). Se prevé una velocidad de crecimiento global del 3-4 % anual y un 1.5-2% en la Unión Europea [Deleu, 2004]. Esta velocidad de crecimiento de tensioactivos está íntimamente unida con la demanda mundial de detergentes, ya que este sector utiliza el 50% de la producción de tensioactivos.

Si descomponemos el mercado español de los tensioactivos en aniónicos, catiónicos, no iónicos y otros, según informa el INE, la evolución de cada uno de estos grupos es la que aparece en la ~~Fig~~ En ella se observa un consumo oscilante de tensioactivos aniónicos, muy sensible a los ciclos económicos, sin apenas incremento en valores absolutos durante toda la década. Para el resto de tensioactivos el consumo aumenta claramente, siendo más acusado el efecto para los catiónicos que para los no iónicos. Si tenemos en cuenta que los tensioactivos aniónicos son la base de la mayor parte de los detergentes (textiles, lavavajillas manuales, limpiadores en general, geles de baño, champús, etc.) y que los tensioactivos catiónicos se aplican fundamentalmente en suavizantes (también en pequeñas cantidades en desinfectantes y en champús acondicionadores), se puede afirmar que se consume más tensioactivo en suavizar que en lavar [Bailón, 2003].

Esto implicaría una consecuencia que habría que tener muy en cuenta: los tensioactivos catiónicos, siendo biodegradables, son los más difíciles de biodegradar,

por lo que pueden ser previsible los problemas medioambientales a medio y largo plazo si la tendencia continúa así.

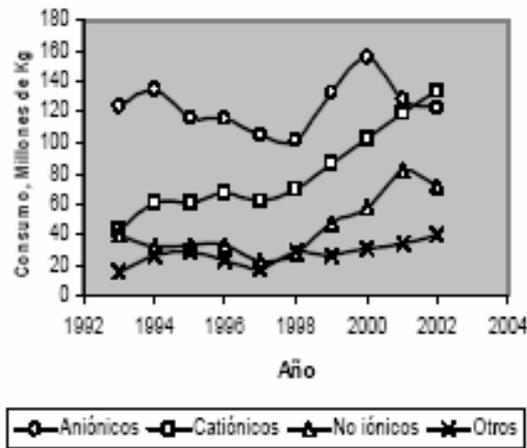


Figura I.15 Evolución del consumo de tensioactivos por tipos

Los tensioactivos actuales pueden proceder de fuentes petroquímicas o renovables tales como aceites animales o vegetales o microorganismos, aunque hoy en día la mayoría de los tensioactivos proceden aún de fuentes petroquímicas.

Sin embargo, en los últimos años se están introduciendo en el mercado biotensioactivos producidos por microorganismos y se están desarrollando tensioactivos basados en fuentes renovables tales como los alquilpoliglucósidos que están basados en carbohidratos [Deleu, 2004]. La capacidad de producción de estos tensioactivos en 1997 era de 60.000 toneladas, pero se espera que exista un incremento importante en las próximas décadas, ya que se utilizan ampliamente en diferentes sectores, pues son biodegradables, no tóxicos, y tienen propiedades especiales respecto a otros tipos de tensioactivos.

Actualmente son numerosas las investigaciones orientadas a la obtención de nuevos tensioactivos. La razón más importante es que las principales clases de tensioactivos tradicionales tales como los etoxilados o los alquilbenceno sulfonatos, a pesar de presentar una excelente actuación como tensioactivos, exhiben en algunos casos baja biodegradabilidad y un alto potencial de toxicidad acuática. Por estas razones se prevé un importante incremento en las nuevas generaciones de detergentes incluso aunque presentasen un mayor precio en el mercado. Entre ellos los alquilpoliglucósidos son los tensioactivos de mayor éxito en este momento [Holmberg, 2001].

1.2. DIAGRAMAS DE FASES.

1.2.1. CONCEPTOS GENERALES EN DIAGRAMAS DE FASES.

Se definirá fase como la parte o zona homogénea de un sistema. Un sistema puede constar de varias fases líquidas y/o sólidas, pero normalmente sólo tendrá como mucho una fase gaseosa. Se define también el número de grados de libertad de un sistema en equilibrio como el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar su estado intensivo, que implica la especificación de un estado termodinámico, a excepción del tamaño de sus fases.

La **regla de las fases** de Gibbs se define como:

$$L = C - F + 2,$$

siendo L el número de grados de libertad o variables independientes, C el número de componentes del sistema y F el número de fases presentes [Ficini et al., 1973; Levine, 1996].

En el caso de una sustancia pura en un estado físico determinado ($C=1$, $F=1$), **sistema monocomponente**, como puede ser el caso de un tensioactivo puro, se puede definir el estado del sistema conociendo el valor de dos variables de estado. Así, en estado gaseoso, el conocimiento de la presión y de la temperatura define el estado del sistema. Si se lleva a un sistema de coordenadas con la temperatura absoluta en abscisas y la presión en ordenadas, el estado del sistema viene representado por un punto. Cuando existe equilibrio entre dos fases, por ejemplo fase sólida y fase líquida, la variación de la entalpía libre correspondiente al paso del estado sólido al estado líquido es nula. En el equilibrio existe, pues, una relación entre las dos variables P y T. Una sola variable es, por tanto, independiente en el punto de equilibrio, es decir, la presión de equilibrio, por ejemplo, es función de la temperatura de equilibrio y los puntos representativos de los diferentes estados de equilibrio, entre dos fases, están situados en la curva $P = f(T)$. En un lado de esta curva el sistema está, por ejemplo, en estado sólido y en el otro lado es estado líquido.

Existen tres curvas del tipo $P = f(T)$, una relativa al equilibrio sólido-líquido, otra relativa al equilibrio líquido-gas y una tercera para el equilibrio sólido-gas. Estas tres curvas no pueden ser paralelas. El punto de intersección de estas tres curvas de equilibrio es el punto triple, donde, para una sustancia pura la presión y la temperatura están fijadas, no existiendo variable de estado independiente, es decir hay 0 grados de libertad.

El conjunto de estas curvas constituye el diagrama de estado (o diagrama de fases) de la sustancia puesto que delimita tres regiones del plano donde la sustancia en cuestión existe, respectivamente, en cada uno de los tres estados.

Un **sistema binario**, es el que consta de dos componentes, como puede ser un sistema tensioactivo-agua, tendría tres grados de libertad en el caso de una fase presente, que serían presión, temperatura y fracción molar de uno de los componentes del sistema. En sistemas abiertos la presión sería la atmosférica y el sistema vendría definido simplemente por la temperatura y la fracción molar de uno de los componentes. Normalmente se representan gráficamente en un diagrama de coordenadas rectangular con la temperatura en el eje de ordenadas y la composición en abscisas. En la Figura I.16 se representa un diagrama para un típico sistema binario agua/tensioactivo.

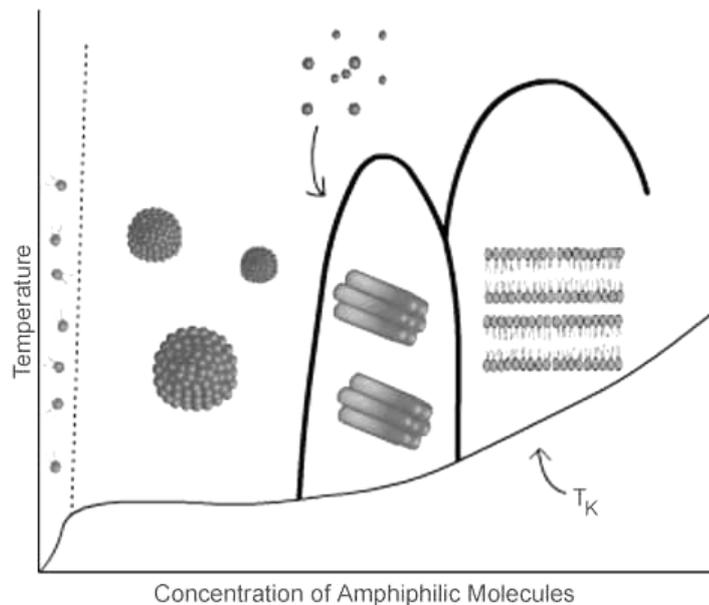


Figura I.16: Diagrama de fase binario típico de sistema agua/tensioactivo.

Un **sistema ternario** que consta de tres componentes, por ejemplo un sistema aceite-tensioactivo-agua, tendría cuatro grados de libertad en el caso de una fase presente, que serían presión, temperatura y dos fracciones molares de dos de los componentes del sistema. En sistemas abiertos la presión sería la atmosférica y el sistema vendría definido simplemente por la temperatura y las fracciones molares de dos de los componentes del sistema.

Sin embargo, para realizar una representación gráfica bidimensional será necesario mantener constante, además de la presión, la temperatura del sistema y

poder construir así un diagrama triangular; representación en forma de triángulo equilátero sugerida por Gibbs, que se ha convertido en forma estándar de representar los diagrama ternarios.

El sistema triangular de coordenadas (como el de la ) se basa en el siguiente teorema. Asignando los tres componentes (A, B, C) a cada uno de los tres vértices del triángulo y siendo D un punto arbitrario en el interior del triángulo equilátero, al dibujar las perpendiculares desde dicho punto hasta los lados del triángulo, la suma de las longitudes de estas tres líneas (L_A , L_B , L_C) es constante e igual a la altura del triángulo (que representará el 100 %) de composición. Las longitudes de cada una de estas tres líneas divididas entre la suma total corresponden a las fracciones molares de cada uno de los tres componentes del sistema (x_A , x_B , x_C). Cada fracción corresponde al componente cuyo vértice se encuentra opuesto al lado hacia el que se traza la perpendicular.

Normalmente los sistemas ternarios con tensioactivo se representan de esta manera, construyendo los diagramas a 25 °C o a diferentes temperaturas. Otra representación frecuente en este campo es la que mantiene la relación de agua-aceite fija y toma como variables la temperatura (en ordenadas) y la fracción de tensioactivo en el sistema (en abscisas).

En la Figura I.18 se representa un diagrama de fases triangular para un sistema ternario agua / tensioactivo / grasa. Puedes observarse que en función de la composición, proporción de cada componente, diferentes agregaciones y estructuras.

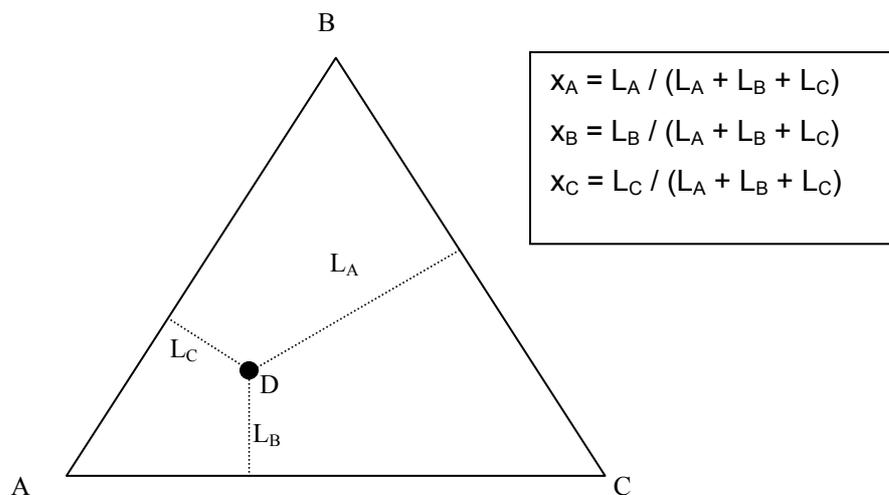


Figura I.17: Representación de un sistema ternario en un diagrama triangular.

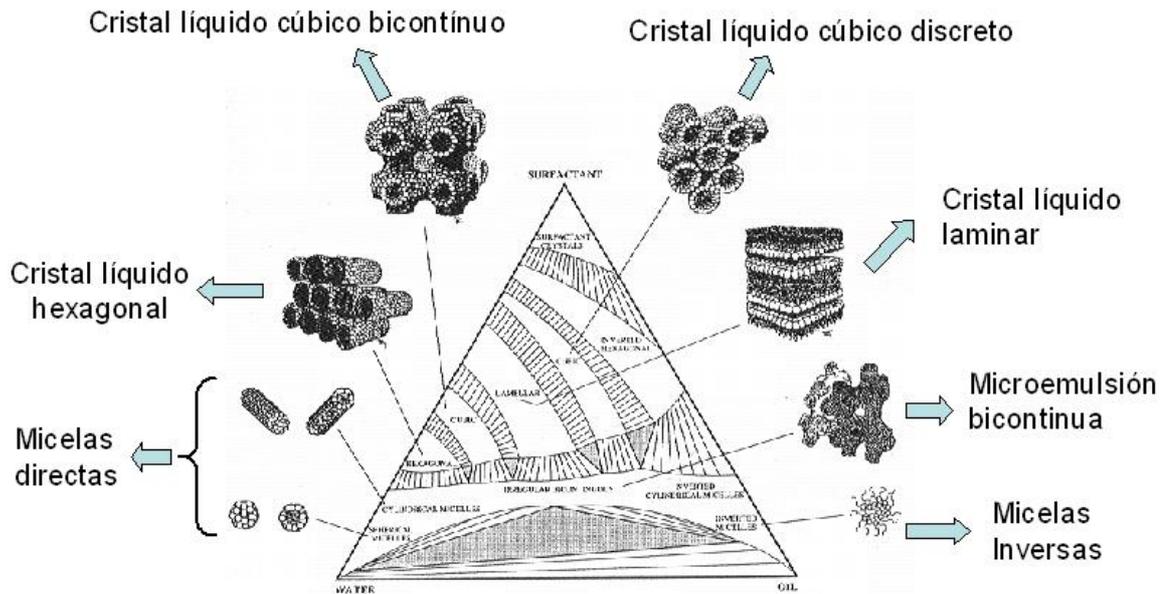


Figura I.18: Ejemplo de las diferentes estructuras de agregación posibles en un sistema ternario agua/ tensioactivo / grasa [Davies, 1994].

En ocasiones para mantener las 4 variables, incluyendo la temperatura del sistema como tal, se realizan representaciones tridimensionales con prismas triangulares (Fig. 1.19) en los que se colocan en el triángulo de la base las concentraciones de los componentes representando la altura la temperatura del sistema.

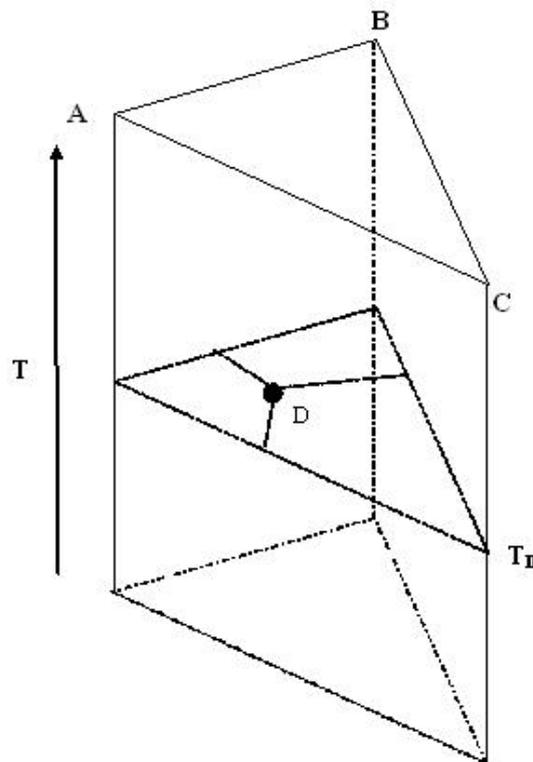


Figura I.19: Representación de un sistema ternario en función de la temperatura mediante un diagrama de prisma triangular.

Finalmente cabe indicar que para **sistemas de cuatro componentes** se suelen emplear representaciones tetraédricas manteniendo constante la temperatura, o bien se fija la relación entre dos componentes y se recurre a la representación con el prisma triangular manteniendo la temperatura variable, tal y como se observa en la **Fig. 1.20**.

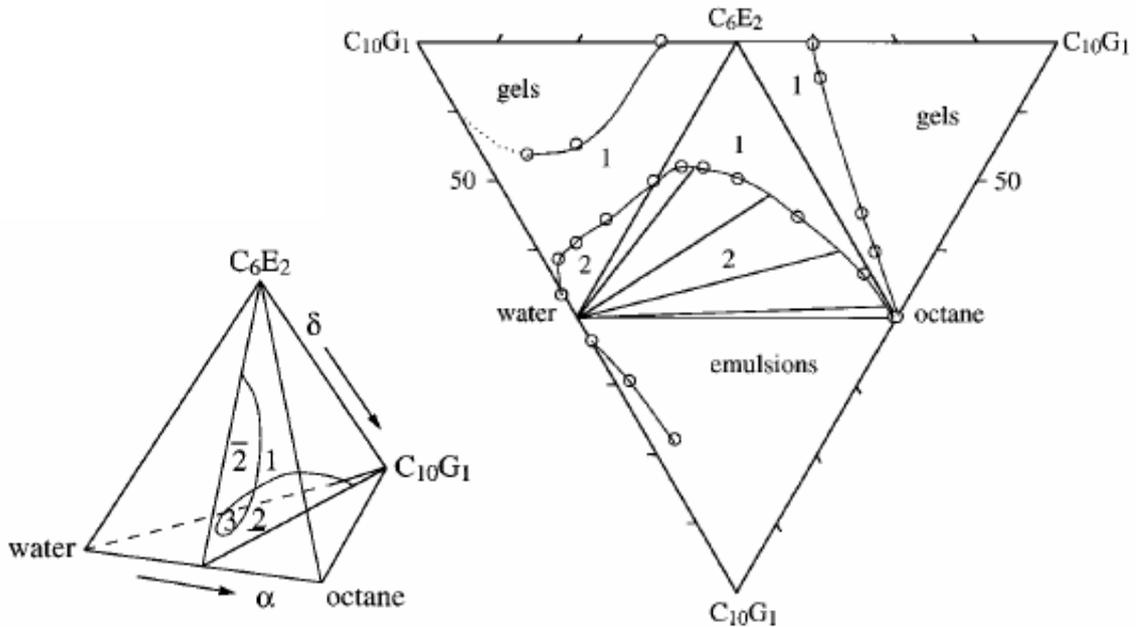


Figura 1.20: representación mediante tetraedro de sistema de 4 componentes y tetraedro desplegado en cuatro triángulos de tres componentes [Kaler et al., 1997].

En general para el estudio y representación de sistemas de más de 4 componentes, multicomponente, se fijan relaciones entre algunos de los componentes reduciendo las variables hasta posibilitar la representación deseada.

1.2.2. DIAGRAMAS DE FASES EN SISTEMAS CON TENSIÓACTIVO.

1.2.2.1. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS DIAGRAMAS.

Para la determinación de los comportamientos físicos se pueden seguir dos caminos fundamentalmente. El primero de ellos, al que se le puede considerar como una aproximación o un barrido, consiste en ir añadiendo pequeñas cantidades, que no representen más del 1 % en peso del total del sistema, de uno de los componentes del sistema estudiado sobre el otro componente del sistema (si es un sistema binario) o sobre una relación fija de los otros componentes (si es ternario o multicomponente). En la **Fig. 1.21** hay un ejemplo de cómo se realiza esta adición en un sistema

ternario agua/tensioactivo/grasa en el que se parte de varias relaciones tensioactivo/grasa a las que se les añade agua progresivamente, barriéndose de esta manera todo el diagrama. Una vez realizada la adición, se agita el tubo cerrado que contiene la muestra para asegurar una correcta mezcla y se coloca el tiempo suficiente o el estimado previamente en un baño termostatzado con la temperatura a la que se realiza el estudio [Sadurní y col., 2005]. En determinadas ocasiones se recurre a la centrifugación o a ultracentrifugación para mejorar las condiciones de mezcla y homogeneidad de los componentes de la muestra. Cuando ha transcurrido el tiempo estimado se analiza la muestra para intentar determinar la fase o fases presentes, determinación que se llevará a cabo normalmente por simple observación visual o con microscopio.

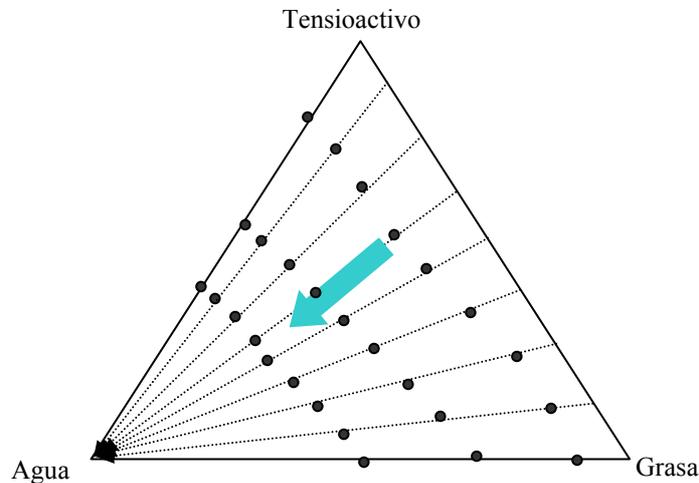


Figura I.21: Estudio del comportamiento fásico por barrido. Se van obteniendo distintos puntos por adición de agua sobre muestras con diferentes relaciones tensioactivo/agua.

Este procedimiento se usa cuando no se requieren unas condiciones muy precisas o se necesita sólo una aproximación al comportamiento fásico de un sistema, pero es una manera bastante rápida y útil para obtener una distribución aproximada de las fases presentes. Puede servir como punto de partida para la preparación de un estudio más riguroso o exhaustivo de las fases.

El segundo procedimiento consiste en la preparación de muestras con composiciones correspondientes a puntos repartidos por todo el diagrama (Fig. 2). Estas muestras se prepararán pesando las cantidades correspondientes de cada compuesto del sistema en ampollas de vidrio, que serán selladas herméticamente tras esta adición y posteriormente serán sometidas a una agitación vigorosa o a centrifugación para asegurar la correcta mezcla. Finalmente serán alojadas en un baño termostatzado con la temperatura en la que se lleve a cabo el estudio,

permitiendo durante un período de tiempo considerable que alcancen el equilibrio. Este procedimiento se sigue en varias publicaciones como por ejemplo en una del año 2003 de Morales y col.

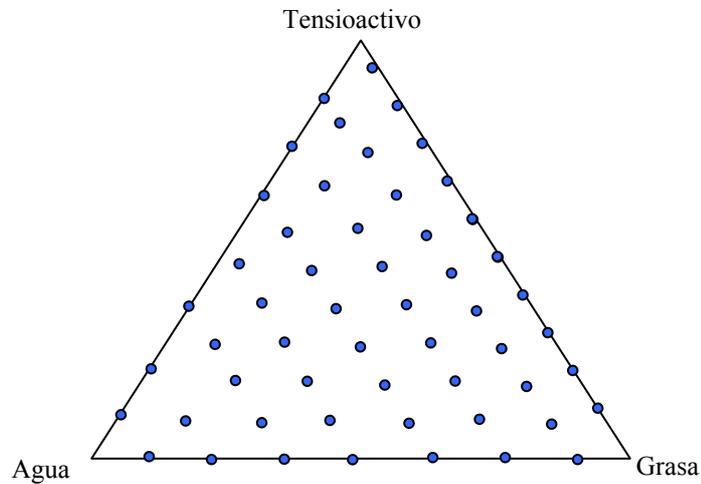


Figura I.22: Estudio del comportamiento de fases mediante la preparación de numerosas muestras selladas con diferentes relaciones fijas agua/tensioactivo/grasa.

Tiene la ventaja de que se puede seguir la evolución de las muestras hasta el equilibrio y se puede realizar el estudio a distintas temperaturas con el mismo conjunto de muestras, estudiando la influencia de la temperatura en el comportamiento físico del sistema. Además al estar las muestras selladas y asegurar con mayor certeza que han alcanzado el equilibrio los resultados son más rigurosos. Como desventajas se pueden considerar el gran número de muestras a preparar y el tiempo para la preparación de dicha muestras o la imposibilidad de realizar observaciones al microscopio o con algunas otras técnicas si romper las ampollas.

Los estudios del comportamiento físico con la temperatura se realizan en la mayoría de los casos con muestras selladas como las indicadas en el apartado anterior.

La determinación de puntos o temperaturas críticas siempre se realiza con temperaturas ascendentes, aunque a veces se intentan corroborar los valores obtenidos con temperaturas descendentes.

1.2.2.2. DETERMINACIÓN DE LAS FASES PRESENTES.

Normalmente el primer paso para la determinación de las fases presentes es la observación visual. Se pueden determinar de esta manera el número de fases presentes, la turbidez o transparencia de las mismas, su fluidez o el carácter isotrópico. Seguidamente pueden observarse entre polarizadores cruzados para

comprobar si hay birrefringencia y detectar la anisotropía y la presencia de cristales líquidos.

La birrefringencia es un fenómeno óptico por el cual al situar un cuerpo de estructura anisótropa entre dos polarizadores cruzados e iluminarlo a través del eje de los polarizadores, dicho cuerpo adquiere un aspecto brillante respecto a su entorno isotrópico que permanece oscuro. Esto se produce porque dicho cuerpo por su estructura anisótropa desvía la luz polarizada que lo atraviesa permitiendo que gran parte del haz luminoso pase a través del otro polarizador, resultando con aspecto brillante o iluminado, mientras que la luz que pasa por el entorno isotrópico, que carece de capacidad para desviarla, no puede atravesar el otro polarizador pues se encuentra orientado en un eje perpendicular, quedando ese entorno opaco. La anisotropía de polarización es consecuencia evidente e inevitable de la anisotropía estructural propia de los cristales líquidos. Por consiguiente el ordenamiento global de las moléculas en los mismos provoca la existencia de doble refracción óptica o birrefringencia.

En caso de observar birrefringencia se recurrirá a observaciones con el microscopio para estudiar y comparar las texturas presentes e intentar determinar el tipo de cristal líquido presente. Es fácil distinguir en muchos casos los cristales líquidos hexagonal de los laminares por las configuraciones típicas de cada uno de ellos (Fig. 1.23). Con estos procedimientos es posible alcanzar una buena aproximación de las fases presentes pero para estudios más rigurosos y en sistemas muy complejos es preciso recurrir a técnicas más complejas y costosas como el SANS (Small Angle Neutron Scattering) o el SAXS (Small Angle X-ray Scattering) que nos permitirán determinar con precisión el tipo de fases presentes y caracterizar las mismas [Bergström and Pedersen, 1999; Yamashita, 2004].

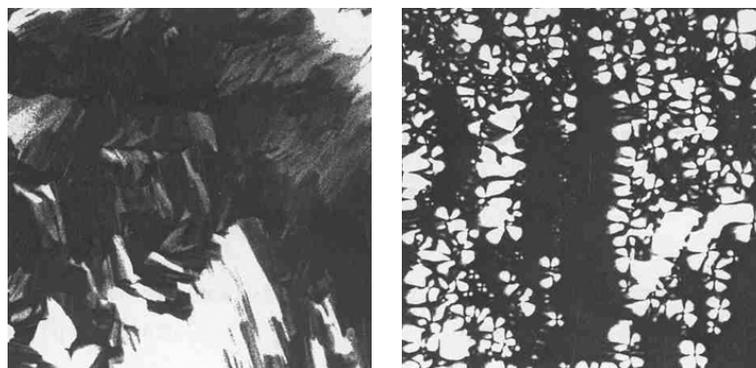


Figura 1.23: texturas características de cristales líquidos laminares (izquierda) y hexagonales (derecha) vistas al microscopio y a través de polarizadores cruzados.

La reología se usa también en algunos estudios para complementar el estudio de fases, puesto que la viscosidad varía mucho de unas fases a otras y mediante un análisis reológico se puede determinar los límites entre las zonas de unas y otras fases presentes [Schulte et al., 1999; Häntzschel et al., 1999]. Igualmente se recurre a la calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) para detectar cambios o transiciones entre fases de cristal líquido [Filipovic-Vincekovic et al., 1997].

1.2.2.3. NOMENCLATURA DE LAS FASES.

En la literatura se usa una confusa variedad de símbolos para representar las diferentes estructuras de fases presentes en sistemas con tensioactivo (~~EA~~). Dicha simbología es originaria de tres importantes grupos de investigación activos en el área de tensioactivos desde 1930 hasta hoy en día: Ekwall et al. de Suecia [Ekwall et al., 1969; Ekwall, 1971], Winsor del Reino Unido [Winsor, 1954 y 1968] y Luzzati et al. de Francia [Luzzati, 1968; Tardieu et al., 1973]. El resto de los investigadores usa normalmente una nomenclatura basada en estos sistemas, aunque normalmente la más usada suele ser la propuesta por Luzzati (1968) quizás con algunas pequeñas variaciones [Tiddy, 1980].

Simbología	Significado
W	Agua pura
O	Fase grasa pura
W _m , L ₁	Fase micelar directa isotrópica o microemulsión O/W
O _m , L ₂	Fase micelar inversa isotrópica o microemulsión W/O
I ₁	Mesofase de cristal líquido cúbico discontinuo, globular o micelar
V ₁	Mesofase de cristal líquido cúbico bicontinuo
H ₁ / H ₂	Mesofase de cristal líquido hexagonal directa / inversa
L _α	Mesofase de cristal líquido lamelar
D, μE, ME	Microemulsión bicontinua
L ₃ , D'	Fase tipo esponja (estructura bicontinua con bicapas frecuentemente interconectadas)
M _{LC} , M	Región multifásica con equilibrio no determinado
I, II, III	Región mono-, bi- o trifásica
L _C	Cristal hidratado
S	Fase sólida
L _{αb} , L _{αh} , L _{α-h}	Subtipos de cristal líquido lamelar
V	Disolución vesicular
I	Disolución isotrópica

Tabla I.4: Nomenclaturas para las fases presentes en sistemas con tensioactivo.

- No suelen presentar un tamaño de partícula uniforme, sino que presentan una distribución de tamaños, que determina el denominado grado de dispersión: grosero, coloidal o de alta dispersión. Se caracterizan con un diámetro medio estadístico, siendo el más usado el diámetro de Sauter, que relaciona el volumen de las partículas con su superficie.
- Tienen gran importancia a nivel industrial y tecnológico dadas sus múltiples aplicaciones y constituyen la forma de presentación de numerosos productos, fundamentalmente alimentarios y cosméticos.
- Los sistemas dispersos presentan inestabilidad termodinámica, para su preparación se debe aplicar energía, lo que supone un incremento de la Energía Libre Interfacial respecto al sistema de fases separadas, y tendrán una tendencia espontánea a su ruptura, es decir, a la separación de las fases que los constituyen.
- La presencia de tensioactivos logra disminuir la tensión interfacial, y por tanto la energía libre interfacial, confiriendo mayor estabilidad a los sistemas dispersos. Por ello, para las aplicaciones de estos sistemas es casi siempre imprescindible la presencia de algún tensioactivo o mezcla de varios en su preparación. Hay ocasiones en que la presencia de los tensioactivos, con unas adecuadas características y cantidades, dan lugar a sistemas termodinámicamente estables como son las microemulsiones

1.3.2. DEFINICIONES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES.

El término emulsión viene del latín *emulsiō*, que significa *batido*. El diccionario de la RAE de 1803, primero en el que aparece la palabra, lo define como: "Batida de leche, que se emulsiōne con el azúcar". Este significado va evolucionando a lo largo de los años, hasta llegar a las definiciones científicas de 1984 y la actual de 2001, simple pero correcta: "Batido de un líquido en otro líquido".

Desde el prisma de la vida cotidiana, por ejemplo, un cocinero usa el verbo *emulsiō* para indicar las operaciones de batir, remover, mezclar íntimamente, etc. al margen de que lo que haga sea una emulsión, una suspensión o cualquier otro tipo de

sistema disperso. En definitiva, es importante el uso del concepto de “mezclar íntimamente” en relación con las emulsiones [Mans, 2004].

Desde un punto de vista más científico, una emulsión se considera, en términos generales, un tipo de sistema disperso constituido por la homogeneización o dispersión de dos o más fluidos no miscibles o fases líquidas, en el que una de estas fases se encuentra distribuida de forma discontinua en el seno de la otra, denominándose fase dispersa y fase continua, respectivamente. La fase continua es aquella a través de la cual se puede acceder desde cualquier punto a otro, sin abandonarla, mientras que para ir de un punto de la fase dispersa a otro hay que atravesar también porciones de fase continua. Una de las fases suele ser agua o una disolución acuosa, y la otra una sustancia o disolución orgánica. La mayor parte de las propiedades de las emulsiones, tales como estabilidad, viscosidad, etc., dependen del tamaño de gota y de la distribución de tamaños, que abarca un intervalo bastante amplio, desde unos 10 nm hasta casi las 1000 μm , aunque lo normal es que esté comprendido entre 1 y 100 μm [Solans, 2001].

Los sistemas así obtenidos son denominados genéricamente emulsiones, aunque se consideran, dentro de ellos y en función del tamaño de las partículas dispersas en la fase continua: las emulsiones propiamente dichas o macroemulsiones (con un tamaño de gota entre 1 y 100 μm), las miniemulsiones o nanonemulsiones (con un tamaño entre 20 y 500 nm) y las microemulsiones (tamaño de gota inferior a 100 nm). La principal diferencia entre macroemulsiones y microemulsiones es que las macroemulsiones o emulsiones propiamente dichas no son sistemas termodinámicamente estables, mientras que las microemulsiones sí lo son. Estas diferencias se recogen en la **Tabla 1.1**.

En la mayoría de los casos, las emulsiones se forman gracias a la presencia de uno o varios aditivos, agentes emulsionantes o emulsionantes (normalmente tensioactivos y cotensioactivos), capaces de disminuir la energía superficial en la interfase de las gotas producidas. Son típicos sistemas multicomponente, y, por otro lado, son sistemas intrínsecamente inestables.

Se pueden resumir las principales propiedades de las emulsiones de la siguiente manera: son dispersiones de un líquido en otro en forma de gotas; son sistemas termodinámicamente inestables (son meta-estables, es decir, con cierta estabilidad cinética); es por ello que tienden a la completa separación de fases y que no se forman espontáneamente al mezclar las fases en equilibrio; sus propiedades

dependen del método de preparación; el tamaño de las gotas es casi siempre superior a $0,1 \mu\text{m}$, y normalmente está comprendido entre 1 y $10 \mu\text{m}$; y, en la mayoría de los casos no son transparentes [Esquena, 2003].

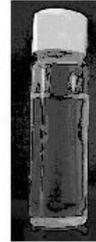
Propiedades	Emulsiones		Microemulsiones
	Nano-emulsión	Macro-emulsión	
aspecto visual			
diámetro característico típico	20-200 nm	$> 1 \mu\text{m}$	10-100 nm
estabilidad	Cinética		Termodinámica
formación	Aporte de energía		Espontánea
concentración tensioactivo	Baja		Alta

Tabla I.6: Comparación entre microemulsiones, nanoemulsiones y (macro)emulsiones.

El estudio de las propiedades de estos sistemas data de final del siglo XIX y se ha desarrollado en varios episodios, con numerosas interrupciones, logrados más por requerimientos industriales que por el análisis sistemático. Las investigaciones, tanto académicas como aplicadas, desde hace unos años, han centrado su atención en las condiciones de meta-estabilidad de las emulsiones; campo éste que muestra dificultades particulares. Hasta hace pocas décadas fue casi imposible obtener descripciones físico-químicas rigurosas de sistemas multicomponente y la formulación de emulsiones era llevada a cabo en la práctica por el simple método de “ensayo y error” [Baglioni, 2001].

En las emulsiones no hay barreras rígidas entre las fases y las gotas pueden tener toda una gama de tamaños. Solemos pensar en emulsiones con mayor proporción de fase continua que de fase dispersa, pero lo cierto es que se han preparado emulsiones altamente concentradas con hasta un 95% de fase dispersa y sólo un 5% de fase continua.

Un ejemplo de emulsión que todos conocemos es la leche. Las leches son emulsiones O/W, aceite-en-agua, como muestra la  , donde hay una

micrografía de leche homogeneizada de vaca, donde se aprecian los glóbulos de grasa, transparentes, y las micelas de caseína, proteína de la leche, como glóbulos oscuros. La segunda imagen es un esquema de un helado de leche, una mezcla compleja en que hay una fase continua acuosa con sales y azúcares disueltos, y dispersos en esta fase continua se presentan cristales de lactosa, gránulos y gotitas de grasa, micelas de caseína, cristales de hielo de agua y burbujas de aire. Todo un mundo complejo.

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.

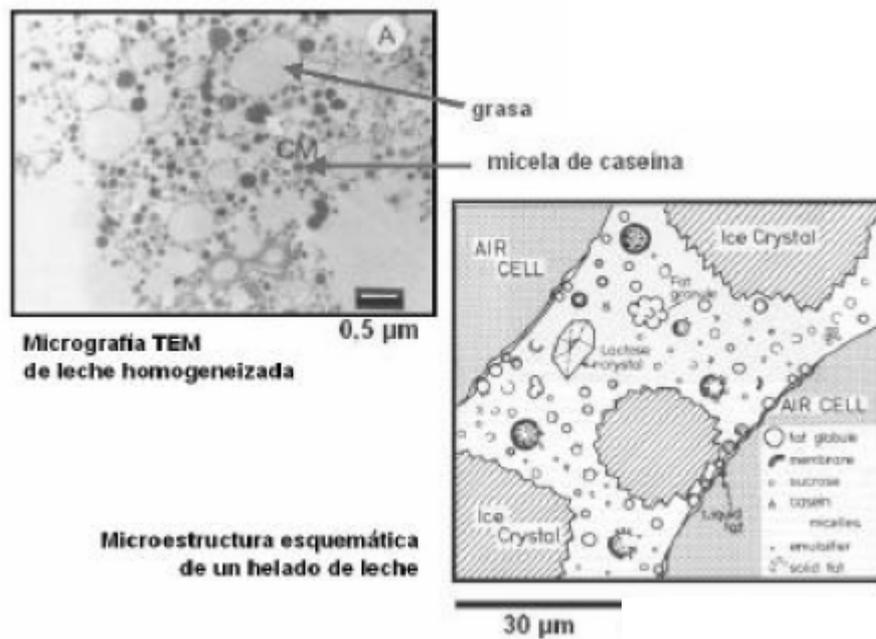


Figura 1.24: Ejemplos de emulsiones alimentarias habituales.

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 fácilmente realizada con la ayuda de un microscopio óptico.

1.3.3. LA REGLA DE BANCROFT.

En relación con lo anterior es importante tener presente la regla de Bancroft. Bancroft en 1913 fue el primer investigador que comprendió que la estructura de una emulsión, obtenida usando un tensioactivo, depende en gran medida de la naturaleza de dicho tensioactivo. Bancroft estableció una regla empírica (sin dar mayores explicaciones) estableciendo que el líquido en el cual la solubilidad del tensioactivo es mayor actúa como fase continua de la emulsión. Un clásico ejemplo es el diferente comportamiento del oleato de sodio y el oleato de calcio. El primero es soluble en agua y de hecho estabiliza emulsiones O/W, mientras que el segundo es soluble en disolventes apolares y estabiliza emulsiones W/O. Generalmente, se considera que la regla de Bancroft es válida. La regla de Bancroft muestra como la formación y la estabilidad de las emulsiones están estrechamente conectadas con la elección del emulsionante.

1.3.4. LA ESCALA HLB.

En 1949 Griffin propuso una explicación semicuantitativa a esta regla analizando una importante cantidad de tensioactivos y agrupándolos en dos clases: los tensioactivos liposolubles (que forman emulsiones W/O) y los tensioactivos hidrosolubles (que forman emulsiones O/W). Además estableció una escala continua de solubilidad, denominada escala HLB (escala del Balance Hidrófilo Lipófilo), basada en mezclas de ácido oleico (100 % de tendencia lipofílica, en sus hipótesis) y oleato sódico (100 % de tendencia hidrofílica). Las mezclas de los dos componentes en diferentes proporciones fueron usadas para definir la relación hidrofílica/lipofílica en un tensioactivo. Griffin asignó los valores arbitrarios de 1 al ácido oleico y 20 al oleato de sodio. Los valores intermedios fueron calculados con la siguiente relación: $HLB = 1W_1 + 20W_2$; donde W_1 es la fracción en peso de ácido oleico y W_2 es el del oleato sódico. Cada mezcla muestra diferente polaridad y por consiguiente diferente capacidad emulsionante. Griffin verificó que para valores de HLB menores de 10 se obtenían emulsiones W/O, mientras que las emulsiones O/W se obtuvieron para valores del HLB superiores a 10.

El número HLB de agentes emulsionantes comerciales es proporcionado normalmente por los productores de aditivos [Cavallo, 1990], y puede ser usado como una indicación del tensioactivo que ha de ser usado para la formulación de una emulsión específica. En función de las distintas aplicaciones y del número HLB se puede establecer la siguiente relación:

HLB	Aplicación
3-6	Emulsiones W/O
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsiones O/W
13-16	Detergentes
15-18	Solubilizadores

Tabla 1.7: Aplicaciones de los tensioactivos en función de su valor HLB.

Hay que indicar que la estructura química del tensioactivo está sólo esbozada en su carácter hidrofílico/lipofílico. Esta aproximación no es útil con vista a diseñar la síntesis de un agente emulsionante para una aplicación específica. De hecho, la escala HLB, siendo desligada de la naturaleza química del tensioactivo, no es útil para este propósito.

Hoy en día, se acepta mayoritariamente que el comportamiento de la interfase entre dos fluidos inmiscibles se caracteriza por la curvatura espontánea H_0 de la monocapa de tensioactivo.

Los tensioactivos caracterizados por una naturaleza mayoritariamente hidrofílica tienen una curvatura espontánea positiva y estabilizan gotas de aceite en una fase continua acuosa, mientras que los tensioactivos lipofílicos producen emulsiones W/O. Los emulsionantes con HLB mayor de 10 pertenecen a la primera clase, mientras que los que tienen HLB menor de 10 presentan una curvatura espontánea negativa.

Una esquematización útil y generalmente válida se basa en el parámetro de empaquetamiento del tensioactivo, formulado al final de los años setenta por Ninham y Israelachvili [Israelachvili et Ninham, 1976]. Dicho parámetro de empaquetamiento, fue definido en la ecuación (1.1). Este parámetro ha sido ampliamente usado para

relacionar la barrera estérica, y más adelante las propiedades químicas del aditivo, con la curvatura de la interfase.

Esta aproximación no es siempre útil debido a la dependencia de la curvatura interfacial del tensioactivo respecto de varios factores. Uno de esos factores podría ser, por ejemplo, la repulsión entre las porciones hidrofílicas cargadas del aditivo. En este punto sólo recordamos que los agregados con una curvatura positiva (curvatura espontánea $H_0 > 0$, es decir emulsiones O/W) tienen un parámetro de empaquetamiento menor de 1. Por otro lado, si el tensioactivo tiene $(v/al) > 1$ forma agregados caracterizados por una curvatura reversa (curvatura espontánea $H_0 < 0$), caso de emulsiones W/O.

1.3.5. LA TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE O PUNTO PIT.

El número HLB de un emulsionante indica el tipo de emulsiones (W/O y O/W) y está relacionado con la solubilidad del emulsionante de acuerdo a la Regla de Bancroft. Este número, que relaciona la solubilidad de las partes hidrofílicas y lipofílicas del tensioactivo, tiene dependencia de la temperatura. La solubilidad de los tensioactivos no-iónicos decrece de manera considerable cuando aumenta la temperatura, hasta que se alcanza la separación de fases. La temperatura a la que se produce la separación de fases se denomina temperatura de enturbiamiento. Por consiguiente, muchos tensioactivos solubles en agua, estabilizan emulsiones O/W a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas su afinidad por el agua decrece fuertemente y entonces pueden estabilizar emulsiones W/O.

Shinoda fue el primero en describir este fenómeno. Definió el punto PIT (Phase Inversion Temperature) o punto de la Temperatura de Inversión de Fase [Shinoda & Kunieda, 1983], como la temperatura a la cual una emulsión O/W se convierte en una emulsión W/O. Así, el punto PIT puede considerarse como la temperatura a la que las tendencias hidrofílicas y lipofílicas de un tensioactivo están perfectamente equilibradas. Puede verse un ejemplo de este fenómeno en la ~~Fig. 1.3.5~~ Además, Shinoda subrayó cómo la estabilidad de una emulsión respecto de la coalescencia depende de la proximidad al punto PIT. De hecho, las emulsiones O/W son relativamente estables cuando el punto PIT es de 20 a 60 °C mayor que la temperatura de conservación de la emulsión. Las emulsiones preparadas con tensioactivos no-iónicos muestran una mejor estabilidad (con respecto a la coalescencia) para tensioactivos con un número consistente de números hidrofílicos.

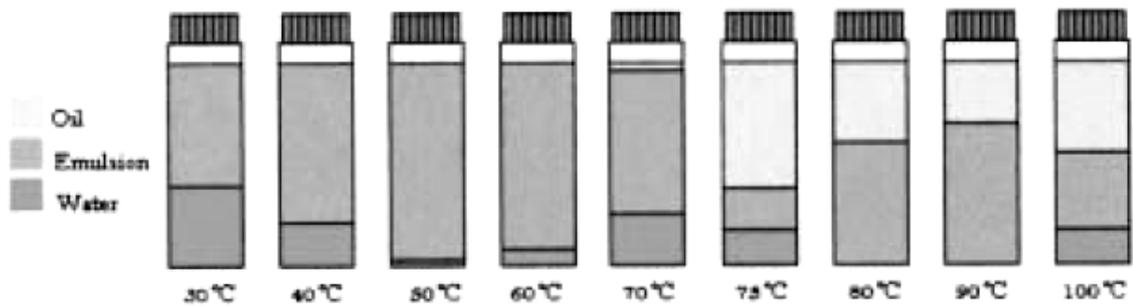


Figura I.25: Estabilidad de la emulsión de acuerdo con los resultados obtenidos por Shinoda. El punto PIT en este caso está en 75 °C. A temperaturas inferiores se obtienen emulsiones O/W, mientras que a temperaturas mayores se obtienen emulsiones W/O.

1.3.6. PREPARACIÓN DE EMULSIONES.

El proceso de emulsificación está relacionado con un firme incremento de la interfase entre el fase grasa y la fase acuosa. Este proceso no está favorecido energéticamente. La energía libre de Gibbs de las emulsiones contiene un término γA (donde γ es la tensión interfacial y A es la extensión total de la interfase de la emulsión) que recoge la contribución de la superficie. Es útil expresar le energía libre de emulsificación, ΔG_{em} , como una función de las dimensiones de la gota:

$$\Delta G_{em} = -\gamma 3 v / d \quad [1.2]$$

donde d es el diámetro de gota y v su volumen. Esta relación muestra que la formación de una dispersión formada por gotas con un diámetro $d=100$ nm ($\gamma=50$ mN/m), requiere una energía de casi 27 J/mol. Desde un punto de vista químico esta no es una cantidad prohibitiva de energía. El valor de ΔG_{em} puede ser disminuido adicionando a la emulsión un tensioactivo que disminuya la tensión interfacial γ .

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 γ es casi cero y la formación de micro gotas 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:

- 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;
- 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:

- la migración de el tensioactivo en la superficie de las gotas (proceso de estabilización);
- 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.

Métodos 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 [Abismäil, 1999; Canselier, 2001].

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

Por otra parte, se puede recurrir al proceso de emulsificación por ultrasonidos (*“bició”*) 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:

$$P_{Laplace} = 2 \gamma / d \tag{1.3}$$

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.

En cualquier caso, el mecanismo de formación de las emulsiones no está todavía completamente entendido. Este hecho se pone de manifiesto, por ejemplo, en el caso de una emulsión constituida por un 60 % de benceno y un 1 % de disolución de oleato sódico que puede obtenerse de una manera muy simple agitando manualmente 5 veces en intervalos de 20 a 25 segundos, pero para el mismo sistema, agitado mecánicamente, son necesarias más de 3000 agitaciones.

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 [Solans y col., 2003]. Con un bajo contenido en agua, en función de cada tensioactivo, 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 tensioactivo debe estabilizar, incluso temporalmente, tanto la emulsión directa como la inversa. Hablando de manera general, la naturaleza anfifílica del tensioactivo hace posible esta estabilización transitoria. La fuerza conductora para el proceso de inversión completa está relacionada con la migración masiva del tensioactivo 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 un 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.

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 tensioactivo. 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 [Solans y col., 2005; Shinoda & Saito, 1968].

Se puede establecer otra clasificación de los métodos de emulsificación, más general. Así, en la ~~Fig~~ se muestran los diferentes métodos de preparación de emulsiones y sus características.

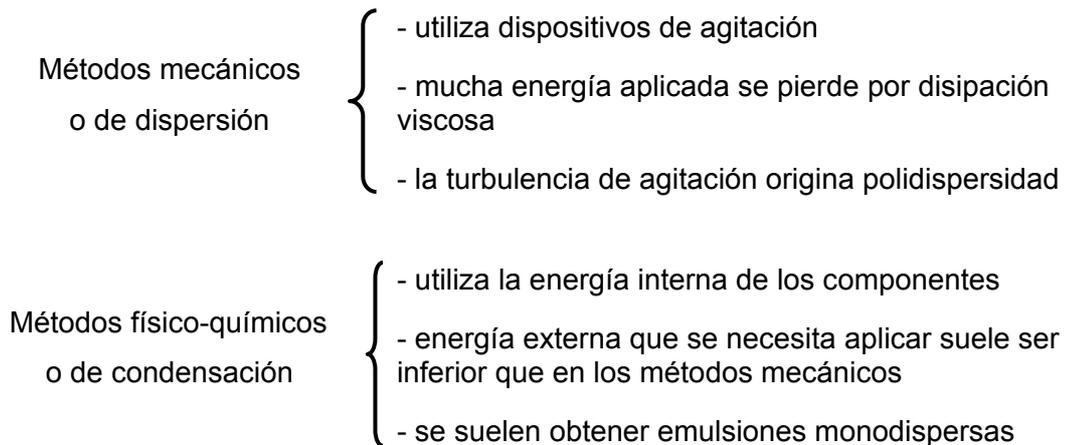


Figura I.26: Clasificación y características de los métodos de emulsificación.

Rotura de emulsiones.

Algunas veces es necesario separar fluidos emulsionados. La ruptura de la emulsión es espontánea cuando existen gotas mayores de 1 mm. El cremado puede tener lugar en sistemas concentrados. Sin embargo, el proceso de ruptura requiere que se produzca coalescencia a continuación del proceso de cremado. Si la coalescencia no tiene lugar, es necesaria una mayor cantidad de energía para superar la barrera de energía potencial que evita la agregación de las gotas. Esta energía, como en el proceso reverso, es decir la emulsificación, puede ser proporcionada de varias maneras en función del sistema y de las condiciones de trabajo.

Por otro lado y para finalizar este apartado, es importante tener presente que se puede lograr también la dispersión prolongada de un aceite en agua, o viceversa, mediante la formación de nano-emulsiones o de microemulsiones. Así, mediante tensioactivos y cotensioactivos bien balanceados se pueden formar mezclas de tamaño de gota muy pequeño, con tensiones interfaciales bajísimas, del orden de 10^{-2} - 10^{-3} mN/m, casi estables o estables ya termodinámicamente, y que son casi

transparentes; poseen un ligero color azulado que es lo único que nos hace intuir que aquello no es una verdadera disolución [Forgiarini, 2001].

1.3.7. 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 [Heusch, 2002].

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

a) Cósméticos.

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 emulsione O/W.

b) Preparados farmacéuticos.

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

c) Agricultura.

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

d) Protectores de cosechas.

Como por ejemplo insecticidas naturales como piretrinas, hidrocarburos clorados en emulsiones O/W, carbamatos de fácil y difícil solubilización, ésteres de ácidos fosfóricos en emulsiones O/W, fungicidas O/W y herbicidas O/W entre otras aplicaciones.

e) 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.

f) Industria textil.

Emulsiones O/W con agentes de pretratamientos para lanas, yute, algodón y otros tejidos, emulsiones O/W como lubricantes textiles, en colorantes líquidos y tintes, tratamiento de costuras, emulsiones O/W para tratamientos impermeabilizantes, en pastas de impresión, como antiestáticos, etc.

g) Industria de plásticos.

Se emplean emulsiones como medio de reacción o catálisis para la síntesis y producción de gran variedad de polímeros y plásticos, como cloropreno, estireno, polivinilos, acrilonitrilos, poliamidas, poliésteres, polietilenos, resinas de fenolformaldehído, etc. Además, se usan emulsiones O/W para la formación de microcápsulas, para la mejora de la adhesión entre agentes de relleno y plásticos, en procesos de copolimerización y aumento de densidad de plásticos.

h) Industria de la construcción.

Emulsiones O/W y W/O con asfaltos, cementos, agentes adherentes para hormigón, en dispersiones poliméricas de pinturas y yesos, para impregnaciones de madera, etc.

i) Pinturas y recubrimientos.

Se emplean pinturas presentadas como emulsiones W/O y O/W en sistemas no-acuosos y en sistemas acuosos, también se emplea para la eliminación de pintura y limpieza de superficies.

j) Industria papelera.

Son usadas emulsiones con agentes antiapelmazantes, como dispersiones de pigmentos blancos y de color, en baños de recubrimiento, en acabados del papel de varios tipos: absorbentes, impermeables, plastificados, etc., para el recubrimiento de fibras, limpieza de papel reciclado, engomados, etc.

k) Minería.

Se utilizan emulsiones como fluidos hidráulicos y para la flotación de minerales, metales no ferrosos, sales, menas, etc.

l) Metalurgia.

Lubricantes en frío para el cortado, afilado, molturado, taladrado, etc., en aceites de pulido, en fraguado, en agentes anticorrosivos, pastas abrillantadoras, secadores para el metal, etc.

m) Industria petrolera.

Se emplean emulsiones O/W como coadyuvantes para la prospecciones y perforaciones, en procesos de de emulsificación, en aditivos para el agua de lavado, para facilitar procesos de transporte, etc.

n) Industria de aceites minerales.

Emulsiones W/O en aditivos para aceites de calefacción, aditivos en lubricantes y lubricantes para gasolinas y gasóleos, etc.

ñ) Industria de adhesivos.

Son utilizadas fundamentalmente emulsiones O/W, como por ejemplo en adhesivos de caucho, de resinas vinílicas, pegamentos para mobiliario, en embalajes, en preparados para la industria de la construcción, de peletería o textil.

o) Industria fotográfica.

En la mayor parte de los casos tienen utilidad las emulsiones O/W, caso de agentes humectantes, antiestáticos, lubricantes, en emulsiones coloreadas, baños de procesado.

p) 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 [Mckay, 1994; Hoffmann, 1993].

q) Industria de detergentes.

Este campo es de especial importancia y las aplicaciones y utilidades son muy diversas. Se emplean en coloides protectores, en abrillantadores ópticos, en limpiadores industriales, en espumantes, en detergentes líquidos, en detergentes de bajo contenido en fosfatos, en humectantes, antiestáticos, para limpieza de cristales, etc.

1.3.8. HIDROCOLOIDES EMULSIONANTES.

Al hablar de emulsionantes normalmente nos referimos a aquellas sustancias capaces de disminuir la tensión superficial entre dos líquidos inmiscibles posibilitando la formación de una emulsión con la ayuda, normalmente de algún procedimiento de agitación mecánica. Es decir, se caracterizan por tener una cierta actividad superficial y en la mayoría de los casos se trata de tensioactivos. Sin embargo hay sustancias que careciendo o teniendo poca actividad superficial pueden estabilizar emulsiones por otros mecanismos [Kim et al., 1996]. A éstas se las conoce generalmente por estabilizadores aunque la acción última viene a ser la misma puesto que confieren cierta “estabilidad” al sistema disperso. Además hay sustancias que pueden favorecer la estabilidad de la emulsión mediante ambos mecanismos. Es por ello que en muchos casos también se engloba a todas estas sustancias dentro del término emulsionante, en un amplio significado amplio del mismo. En definitiva, cabe afirmar que el mecanismo de estabilización primario puede ocurrir tanto en el seno de la fase acuosa como en la superficie de las gotas.

1.3.8.1. HIDROCOLOIDES EN INTERFASE Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DE SISTEMAS DISPERSOS.

¿Qué es un hidrocoloide? El término “hidrocoloide” incluye todos los polisacáridos que son extraídos de plantas, algas marinas y fuentes microbianas, así como las gomas derivadas de exudados vegetales y los biopolímeros modificados obtenidos por el tratamiento químico o enzimático de almidón o celulosa. Estas sustancias pueden ser usadas como estabilizadores de emulsiones [Dickinson, 2003; Tolstoguzov, 2004; Cui et al., 2001].

En la formulación de sistemas en emulsión, normalmente se distingue entre dos tipos de ingredientes: por un lado el “agente emulsionante” o “emulsionante” y, por otro, el “estabilizador”.

El agente emulsionante es la especie química sencilla que provoca o activa la formación de la emulsión y la estabilización de corta duración por la acción interfacial (surfactantes).

Un estabilizador puede definirse como un componente químico individual que confiere una estabilidad de emulsión de larga duración, posiblemente gracias a un mecanismo de adsorción, pero no necesariamente de esta manera. Los estabilizadores son normalmente biopolímeros (proteínas o polisacáridos); los surfactantes de reducido tamaño molecular no son tan efectivos para conferir una estabilidad de larga duración. La principal acción de estabilización de los polisacáridos ocurre a través de la modificación de la viscosidad o de la gelación de la fase continua acuosa. Las proteínas, por otro lado, tienen una fuerte tendencia a absorberse en las interfases aceite-agua para formar capas estabilizantes alrededor de las gotas de fase oleosa, y así poder cumplir con las funciones de emulsificación y estabilización. Las emulsiones también pueden ser estabilizadas por la presencia de determinadas partículas sólidas (como por ejemplo las micelas de caseína y los cristales de grasa).

Una emulsión estable es aquella que no tiene cambios apreciables en la distribución de tamaños de partícula, en sus estados de agregación o en su reordenamiento espacial dentro del recipiente de la muestra, sobre la escala temporal de observación elegida (desde horas a meses). Se indica nuevamente que los mecanismos dominantes de la inestabilidad son el cremado o la sedimentación, la maduración de Ostwald, la floculación y la coalescencia de las gotas.

Características de un buen agente emulsionante y de un buen agente estabilizador.

Para que un polímero (o una molécula pequeña) sea efectiva como agente emulsionante debe poseer actividad interfacial. Esto es, debe tener la capacidad de disminuir la tensión en la interfase agua-fase oleosa, de manera sustancial a la vez que rápida. Hablando de un modo general, cuanto menor es la tensión interfacial mayor es la extensión sobre la cual las gotas pueden ser dispersadas durante una agitación intensa o en flujo turbulento. Además, para que una molécula tenga actividad superficial, ésta debe tener carácter anfifílico.

El tiempo requerido para posibilitar a las moléculas con capacidad de adsorción su adhesión y dispersión por la interfase podría ser demasiado largo para macromoléculas muy grandes. De hecho, un agente emulsionante ideal está

compuesto normalmente por especies con un peso molecular relativamente bajo y con una buena solubilidad en la fase continua acuosa (por ejemplo un tensioactivo soluble en agua con un HLB alto).

Muchas muestras comerciales de goma contienen una pequeña cantidad de proteína, como contaminante o como parte intrínseca de la estructura molecular. Como este material proteínico es fuertemente hidrofóbico, puede adsorberse fuertemente en las interfases líquidas, dando de ese modo una errónea impresión de la actividad superficial intrínseca del propio hidrocoloide polisacárido.

Una vez que una emulsión de pequeñas gotas ha sido preparada satisfactoriamente, las consideraciones sobre la actividad superficial o gradientes de tensión interfacial no son muy relevantes. Lo importante para la consiguiente estabilidad de larga duración es cómo son de buenas las características moleculares de las moléculas adsorbidas conforme a los requerimientos de producción de una robusta barrera molecular en la interfase.

Los procesos fisicoquímicos implicados en la prevención de la agregación o coalescencia de las gotas son los clásicos mecanismos de estabilidad coloidal de estabilización estérica y estabilización electrostática. Para que un biopolímero sea más efectivo en la estabilización de partículas dispersas o gotas de emulsión, debería mostrar las siguientes cuatro características:

- Fuerte adsorción (grado sustancial de carácter hidrofóbico).
- Recubrimiento completo de la superficie (presencia de suficiente polímero para saturar completamente la superficie).
- Formación de una gruesa capa de estabilización estérica (el polímero es predominantemente hidrofílico y de un alto peso molecular).
- Formación de una capa eléctricamente cargada estabilizante (la presencia de grupos cargados en el polímero es indispensable).

1.3.8.2. LA GOMA ARÁBIGA. EJEMPLO DE UN HIDROCOLOIDE CON ACTIVIDAD SUPERFICIAL Y PROPIEDADES DE EMULSIFICACIÓN.

El más comúnmente reconocido hidrocoloide emulsionante es la goma arábica [McNamee et al., 1998]. La goma arábica (E-414 o goma de acacia) se prepara a partir de un exudado de los tallos y ramas de los árboles subsaharianos (de la zona de

Sahel) *Acacia senegal* y *Acacia seyal* (Leguminosae), que se produce de modo natural en grandes nódulos, durante un proceso llamado gominosis para sellar grietas en la corteza del árbol, y tiene menor consistencia que otros hidrocoloides.

La goma arábica es una mezcla compleja y variable de oligosacáridos arabinogalactánicos, polisacáridos y un pequeño porcentaje de glicoproteínas. En función de la procedencia, contiene una mayor proporción de L-arabinosa respecto a D-galactosa (*Acacia seyal*) o de D-galactosa respecto a L-arabinosa (*Acacia senegal*). La goma de Acacia seyal contiene también más ácido 4-O-metil-D-glucorónico pero menos L-rhamnosa y ácido D-glucorónico no sustituido que la de *Acacia senegal*.

Dicha mezcla consta de polisacáridos de reducido peso molecular (siendo de $\sim 0.25 \times 10^6$ el del mayor componente) y glicoproteínas ricas en hidroxiprolina de mayor peso molecular (siendo de $\sim 2.5 \times 10^6$ el del menor componente). Dado que la composición varía significativamente según la procedencia, las estructuras moleculares exactas no son todavía muy conocidas. Su glicoproteína es un arabinogalactano rico en hidroxiprolina de alto peso molecular (con $\sim 2\%$ proteína) que contiene un residuo simétrico y repetitivo de 19 unidades que responde al siguiente patrón -ser-hyp^a-hyp^a-hyp^a-thr-leu-ser-hyp^b-ser-hyp^b-thr-hyp-thr-hyp^a-hyp^a-hyp^a-gly-pro-his- con hidroxiprolinas contiguas (^a) unidas a oligo- α -1,3-L-arabinofuranos y a hidroxiprolinas no contiguas (^b) unidas a residuos de galactosa de oligo-arabinogalactanos. Se combina un núcleo de β -1,3-galactopirano con cadenas laterales de pentasacárido tipo rhamno glucorono arabino galactosa.

La presencia simultánea de carbohidratos hidrofílicos y proteínas hidrofóbicas le confiere sus propiedades de emulsionante y estabilizante. La glicoproteína de la goma arábica posee una conformación compacta pero flexible. Su carácter emulsionante viene dado por la flexibilidad molecular que le permite una buena interacción superficial con las gotas de grasa. Es fácilmente soluble originando disoluciones newtonianas de viscosidad relativamente baja incluso a altas concentraciones del 20 o 30 % en peso.

Ha sido determinado por diversos investigadores un valor aproximado de su valor HLB comprendido entre 8 y 12; esta disparidad no tienen que sorprendernos puesto que la aplicación de la escala HLB a la goma arábica desvía la misma de su propósito original [Stauffer, 1999]. Es un emulsionante genuino que confiere funcionalidad no sólo por la modificación de la reología de la fase acuosa sino también por conducir a la formación de una capa macromolecular estabilizante alrededor de las

gotas de aceite (en general, la fase dispersa.). Dicha película es, en la mayor parte de los casos, visible en la interfase grasa y previene la coalescencia de las gotas de aceite, permitiendo así un alto grado de dispersión al disminuir el diámetro de las gotas. Gracias a esta función de coloide protector, se le considera un agente emulsionante muy efectivo, y por ello ha sido ampliamente usado en la preparación de emulsiones alimenticias de aceite en agua, entre otras aplicaciones.

Así, la goma arábica produce emulsiones estables con la mayor parte de los aceites en un amplio rango de pH y en presencia de electrolitos sin la necesidad de una goma estabilizante secundario.

Sin embargo, el nivel de actividad superficial es bastante bajo en comparación con emulsionantes proteínicos típicos usados en alimentación. Para compensar esto en la generación de gotas estables de tamaño inferior a la micra, es necesario, en la práctica, usar una relación en peso goma-aceite bastante alta (aproximadamente 1:1).

Una vez formada por adsorción en la interfase macroscópica aceite-agua la película de goma arábica, su alta viscosidad de superficie no se ve prácticamente afectada por una dilución extensiva de la subfase acuosa. Cuanto más firmemente se fije la cadena de proteína hidrofóbica al híbrido proteína-polisacárido en la interfase, y se una el voluminoso bloque carbohidratado hidrofílico a esta cadena, se proporcionará una más fuerte barrera estérica frente a la floculación y la coalescencia.

Se ha descubierto que parece existir una buena correlación entre la estabilidad de la emulsión y el peso molecular medio de la goma arábica. Esta tendencia es consistente con la formación, por adsorción de polímeros de mayor peso molecular, de más gruesas y más efectivas capas de estabilización estérica.

Por otro lado se ha observado que la naturaleza química del aceite que forma la emulsión puede originar marcados cambios en las propiedades de las emulsiones estabilizadas por esta goma. En muchos casos la viscosidad de las emulsiones cambiará de acuerdo con el aceite empleado en la fase dispersa. Se han sugerido relaciones entre el espesor de la capa estabilizante de goma y el aceite utilizado.

No se debe dejar de ser prudente al establecer este tipo de relaciones puesto que el mecanismo de estabilización no ha sido totalmente explicado y demostrado hasta el momento, apuntando los últimos estudios a la importancia de las partes proteicas presentes en los exudados de los que se extrae la goma, como se ha indicado en el punto anterior.

Por otra parte y en lo referente al efecto de los electrolitos, hay que tener presente que la adición de electrolitos a una solución de goma arábica produce una disminución de la viscosidad aun en concentraciones muy pequeñas del electrolito. Esta disminución es más pronunciada en las disoluciones concentradas. La disminución de la viscosidad es proporcional al incremento de la valencia del catión o al incremento de la concentración del electrolito, y la adición de más de un electrolito produce un efecto aditivo.

Esta disminución de la viscosidad va acompañada de una disminución de la tensión interfacial, favoreciendo ambos hechos la emulsificación. Así, mientras es posible obtener una buena emulsión O/W con una disolución del 10 % de goma arábica, se pueden obtener igualmente emulsiones estables con disoluciones del 0,5 % y la presencia de determinados electrolitos.

1.4. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES.

1.4.1. TAMAÑOS DE GOTA DE EMULSIONES Y DISTRIBUCION DE TAMAÑOS.

En las emulsiones ordinarias se habla a veces de diámetro promedio de las gotas. Sin embargo las propiedades de la emulsión en particular su viscosidad no dependen solo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas.

El tamaño promedio de gota, \bar{d} , puede calcularse de diferentes formas según que el fenómeno de interés se relacione con el número de gota, su superficie o su volumen. En cada caso, se usará un algoritmo adecuado.

Se divide la escala de diámetro en diferentes clases "i" (i=1, 2, 3...n) y se cuenta el número de gotas "n_i" correspondientes a la clase "i", cuyo diámetro representativo es "d_i" (en general el centro del intervalo).

El gráfico correspondiente de "n_i" ó "n_i / $\sum n_i$ " en función de "d_i" se llama histograma. El gráfico acumulado o integral del anterior se llama histograma acumulativo (Fig. 1.27).

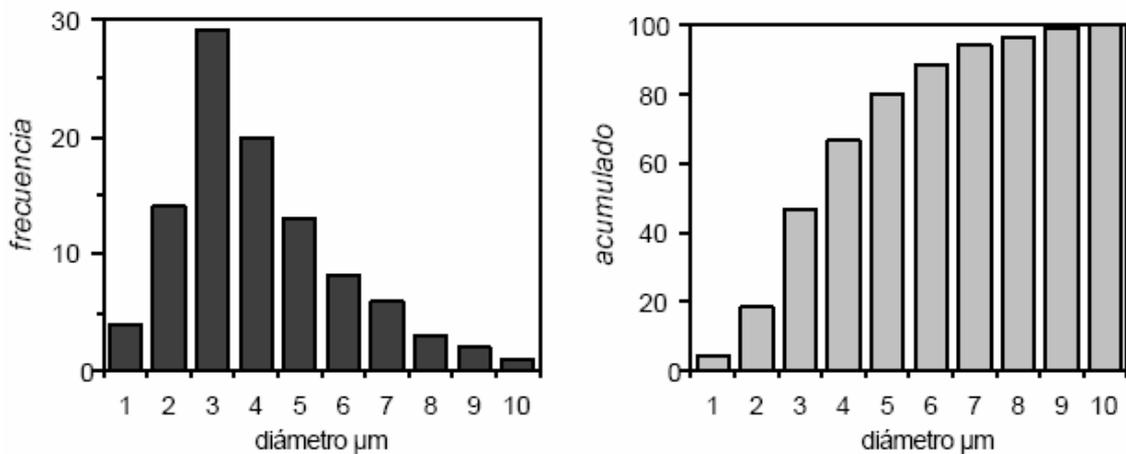


Figura 1.27: Histogramas diferencial y acumulativo de una distribución de tamaño de partículas.

La frecuencia relativa o fracción de ocurrencia "f_i", se define como el número de gotas perteneciente a la clase "i" dividido por el número total de gotas. Si se hace la analogía con los conceptos clásicos de estadística, "f_i" corresponde a la probabilidad de ocurrencia de "d_i".

$$f_i = n_i / \sum n_i = n_i / n \quad [1.4]$$

En las relaciones propuestas a continuación, las sumatorias se efectúan sobre "i" desde i=1 hasta i=n.

$$\text{Media aritmética} \quad d_n = \sum f_i d_i \quad [1.5]$$

$$\text{Media geométrica} \quad d_g = \left(\prod f_i d_i \right)^{1/n} \quad [1.6]$$

$$\text{Media geométrica} \quad \log d_n = \left(\sum f_i \log d_i \right)^{1/n} \quad [1.7]$$

$$\text{Media armónica (en masa)} \quad \frac{1}{d_a} = \left(\sum \frac{f_i}{d_i^3} \right)^{1/3} \quad [1.8]$$

$$\text{Media en superficie} \quad d_s = \left(\sum f_i d_i^2 \right)^{1/2} \quad [1.9]$$

$$\text{Media en volumen} \quad d_v = \left(\sum f_i d_i^3 \right)^{1/3} \quad [1.10]$$

$$\text{Media en relación superficie/diámetro} \quad d_{s/1} = \frac{\sum f_i d_i^2}{\sum f_i d_i} \quad [1.11]$$

$$\text{Media en relación volumen/superficie} \quad d_{v/s} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} \quad [1.12]$$

Nótese que:

$$d_s^2 = d_n^2 \quad \text{y que} \quad d_v^3 = d_n^3 \quad [1.13]$$

También se define la desviación típica "s" y su cuadrado, la varianza:

$$s^2 = f_i (d_i - d_n)^2 \quad s^2 = d_n^2 - d_n^2 = d_s^2 - d_n^2 \quad [1.14]$$

El tamaño y la distribución de tamaño de las gotas tiene influencia en las propiedades de las emulsiones, como la velocidad de degradación, la estabilidad a grandes tiempos, la resistencia al cremado [McClements, 1999; Mason et al., 1996], la

textura y la apariencia óptica [Fernandez, 2004], la viscosidad, la eficiencia fisiológica y la reactividad química, como en el caso de la cinética de las reacciones de polimerización [Sood & Awasthi 2003] o en las reacciones catalizadas por lipasas en las que el área interfacial entre la fase oleosa y la fase acuosa tiene una gran influencia [Knezevic et al., 1998].

Una forma habitual de caracterizar la distribución de tamaños de las emulsiones es el uso de parámetros que nos indiquen su dispersión, como el tamaño de gota medio [Polat et al., 1999], el diámetro de Sauter [Sajjadi, 2002] y el diámetro del tamaño de gota más estable [Ruiz, 2002], los cuales, aunque usados ampliamente, no son muy adecuados para caracterizar emulsiones ya que fallan al proporcionar toda la información del sistema y constituyen sólo una aproximación. Esto se explica mejor indicando que es posible encontrar dos emulsiones que, teniendo el mismo diámetro de gota medio, exhiban muy diferentes comportamientos a causa de las diferencias en la distribución de tamaños de gota. Por tanto para una determinación precisa de la mayoría de los parámetros característicos de una emulsión (distribución global de superficie de gotas, de volumen o de masa) se hace necesario evaluar, y en la medida de lo posible reproducir, la distribución de tamaños de gota de la misma. Si los parámetros de la función de distribución pueden ser relacionados con el proceso de emulsificación o las propiedades de la emulsión resultante se podría obtener una información todavía más útil.

La **Fig. 1.28** demuestra la importancia del área interfacial en función del tamaño o distribución de tamaños para un mismo volumen de comparación.

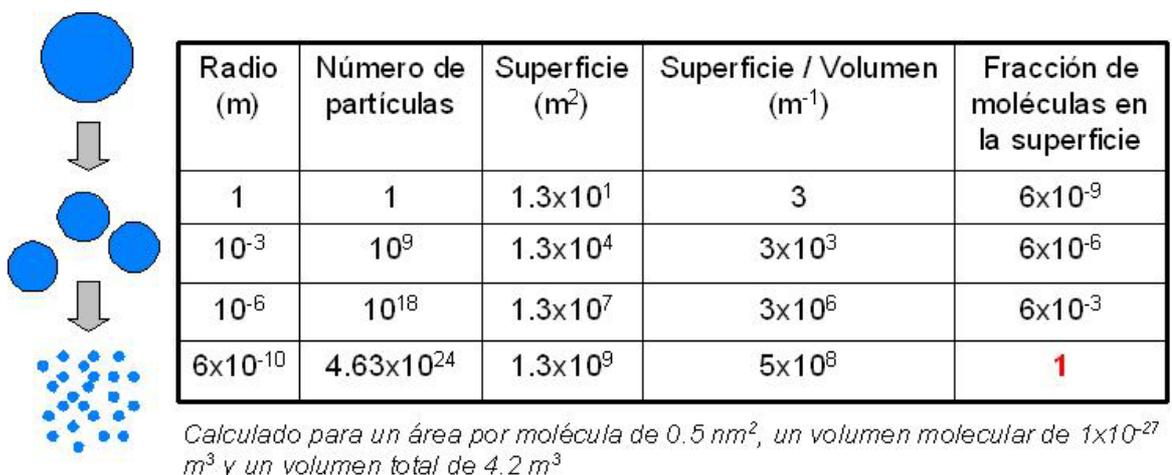


Figura 1.28: Importancia del área interfacial.

Variación de la distribución

La experiencia muestra que si la emulsión ha sido producida por un proceso de agitación único, su distribución de tamaño de gota se aproxima a una ley normal o log-normal. Los diferentes casos indicados en la *Fig. 29* ilustran las tendencias generales. Cuando la agitación aumenta, o cuando la tensión interfacial disminuye, o cuando la viscosidad de la fase dispersa disminuye:

1.- La distribución se desplaza hacia más pequeños diámetros: los diámetros medios disminuyen. Nótese que se habla de los diámetros medios ya que existen varias formas de calcular una media.

2.- La distribución se torna más angosta. Se dice que su polidispersidad disminuye, y que tiende a ser más monodispersa.

3.- La distribución se torna más asimétrica, pasando típicamente del caso de una ley normal a una ley log-normal. En general las emulsiones finas poseen una distribución log-normal y por tal razón se usa una gráfica especial para representarlas.

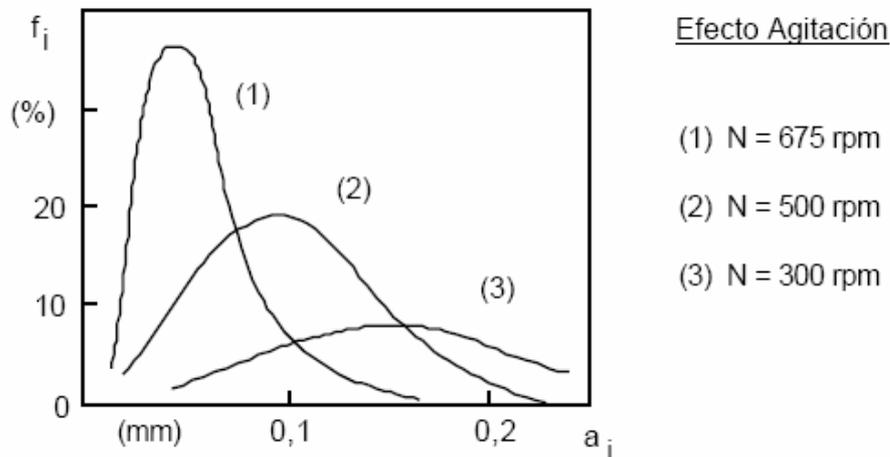


Figura I.29: Distribución de tamaño de gotas en función de la velocidad de agitación

1.4.2. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.

Un gran abanico de funciones de distribución matemáticas y empíricas, tales como distribuciones normales, distribuciones logarítmicas normales, la ecuación de Rosin-Rammler, la ecuación de Nukiyama-Tanasawa, etc. han sido frecuentemente usadas para simular las distribuciones de tamaños de gota en diferentes procesos como atomización, secado, etc. [Lefebvre, 1989]. En emulsiones, donde la agitación mecánica es una técnica habitualmente empleada para la generación de gotas de pequeño tamaño en el seno de otro líquido y el mantenimiento en dispersión de las

gotas generadas [Sis et al., 2005], se han usado diferentes modelos para simular también la distribución de tamaños de gota. La distribución normal no suele ajustar adecuadamente los resultados experimentales ya que las distribuciones raramente son simétricas. Se usa particularmente para gotas grandes:

$$f_N(d) = (2\pi s^2)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(d-d_n)^2}{2s^2}\right\} \quad [1.15]$$

Uno de los métodos más comúnmente usados es la distribución logarítmica normal [Hollingsworth & Johns, 2003] que en algunos casos permite una satisfactoria correlación y es representada por:

$$f_{LN}(d) = [2\pi (\log s)^2]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{[\log(d) - \log(d_n)]^2}{2(\log s)^2}\right\} \quad [1.16]$$

Otro modelo utilizado para reproducir distribución de tamaños de gota es la ecuación de Rosin-Rammler [Mugele & Evans, 1951]:

$$1 - V_{cum} = \exp\left(-\left(\frac{d_i}{a}\right)^b\right) \quad [1.17]$$

donde V_{cum} es la fracción de volumen acumulada de las gotas que tienen diámetros menores que d_i , y a y b son los parámetros de la distribución. Esta distribución puede ser, por consiguiente, descrita sólo con los parámetros a y b , lo que unido a su simple forma la hace bastante atractiva para cálculos ingenieriles [Angeli & Hewitt, 2000; Carabelas, 1978].

Otra ecuación muy empleada para determinar la distribución de tamaños de partícula en diferentes procesos (atomización, secado, etc.) es la de Nukiyama y Tanasawa [Nukiyama & Tanasawa, 1939]:

$$f_{nl}(\delta) = K\delta^n \exp(-k\delta^m) \quad [1.18]$$

siendo δ el diámetro adimensional, f_{nl} la función de distribución de tamaños de gota y K , n , k y m los parámetros empíricos de ajuste. Considerando las similitudes del proceso de atomización y las técnicas de homogeneización para producir emulsiones, cabe esperar que esta ecuación pueda tener aplicación en emulsiones aunque su uso es complejo ya que es necesario determinar sus cuatro parámetros empíricos.

Escala Gaussiana

Una representación gráfica de funciones de distribución cómoda es aquella de los papeles gaussianos que permiten representar las curvas sigmoideas de las distribuciones normal y log-normal acumulativas, por rectas. La *Fig. 1.29* muestra la distribución cumulativa de los datos de la *Fig. 1.28*; en abscisas se representa el diámetro de gota y en ordenadas la frecuencia acumulada. El hecho de que sea casi una recta indica que la distribución es casi gaussiana.

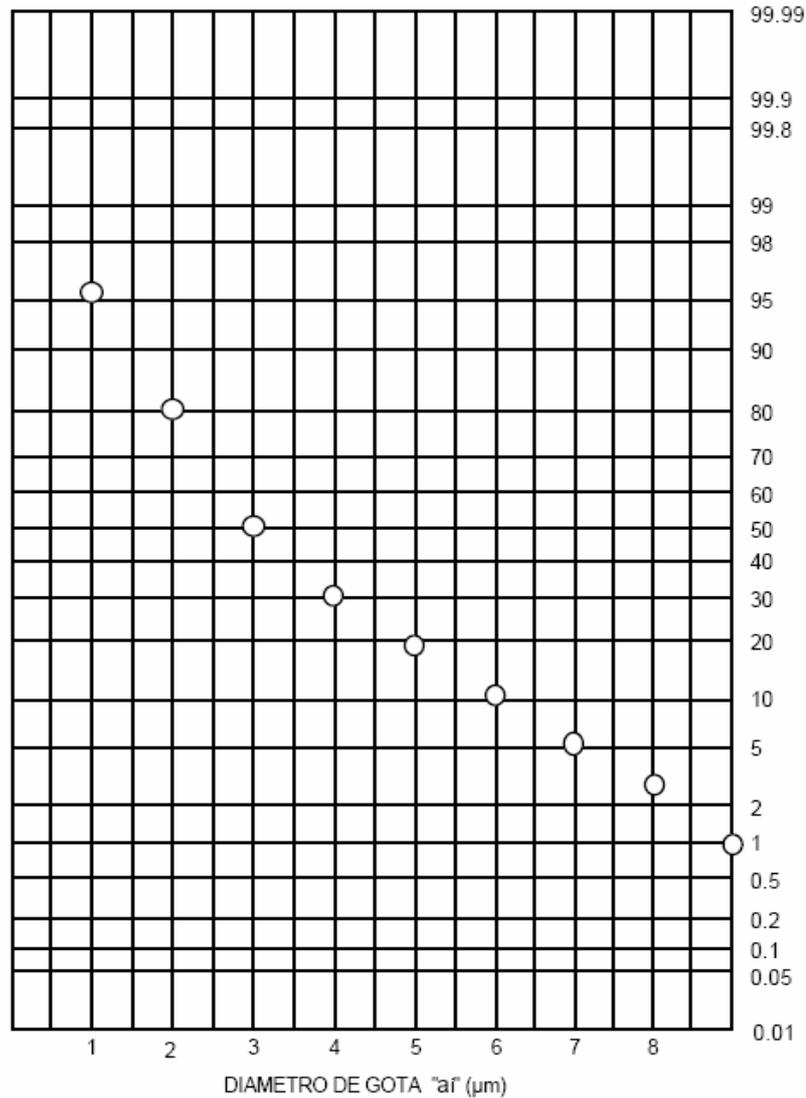


Figura 1.30: Distribución cumulativa (datos de la *Fig. 1.28*) graficada sobre escala gaussiana.

1.4.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA CARACTERIZAR EMULSIONES.

Para caracterizar una emulsión es necesario establecer sus parámetros característicos como pueden ser el diámetro medio de gota, el número de gotas de cada tamaño existentes y su función de distribución. Estos parámetros son

determinados experimentalmente, por varios métodos basados en fenómenos físicos, que podrían clasificarse por un lado, en métodos "globales" que determinan una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente. Por otro lado encontramos los métodos "individuales" que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño.

Se hará énfasis en la segunda categoría, la cual puede subdividirse de acuerdo con los fenómenos involucrados: microscopia y análisis de imagen, dispersión de radiación, difracción de radiación, propiedades eléctricas, y movimiento relativo gota-fase externa.

1.4.3.1. Métodos Globales

Se puede establecer, para gotas de tamaño 1-30 μm , que la intensidad de coloración de una emulsión O/W, cuya fase interna contiene un colorante, decrece con el diámetro de gota (para un mismo contenido de fase interna) Existe una relación lineal entre el porcentaje de reflectancia y el logaritmo del diámetro medio.

$$\log (\%R) = - C_1 \log d_{v/s} + \log C_2 \quad [1.19]$$

donde C_1 y C_2 son constantes características de la emulsión (de valor típico 0.55 y 60 respectivamente), y $d_{v/s}$ el diámetro promedio en relación volumen/superficie, llamado de Sauter, $\%R$ se refiere al porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada (por ejemplo 450 nm).

Cuando la luz atraviesa una emulsión conteniendo dos líquidos de índice de refracción diferentes, una parte de la luz es absorbida, y otra parte desviada (dispersada), lo que reduce la cantidad transmitida. Si un haz de luz monocromática pasa a través de una emulsión monodispersa diluida, cuyas gotas tienen un diámetro "d", la cantidad de luz dispersada es proporcional al cuadrado del diámetro de gota y a una función " ζ " llamada coeficiente de dispersión. La densidad óptica "D" de la emulsión en una celda de espesor "x", se obtiene por la aplicación de la ley de Beer-Lambert:

$$D = \log \left(\frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmitida}}} \right) = \frac{\pi}{4} d^2 \zeta x n_v \log e \quad [1.20]$$

donde "I" es la intensidad luminosa, "e" el coeficiente de extinción, y "n_v" el número de gotas por unidad de volumen. Para emulsiones polidispersas en las cuales "f_i" representa la fracción de gotas de diámetro "d_i":

$$D = (\pi/4) n_v \times (\sum \zeta_i f_i d_i^2) \log(e) \quad [1.21]$$

La turbidez "T" se define como la densidad óptica de una emulsión conteniendo un 1% de la fase interna dentro de una celda de espesor x = 1 cm.

$$T = \frac{0.015 \log(e) \sum \zeta_i f_i d_i^2}{d_v^3} \quad [1.22]$$

Si en primera aproximación se toma el mismo valor de "ζ_i" para todas las gotas, la turbidez se puede expresar de acuerdo a la relación siguiente que indica que la turbidez es inversamente proporcional al diámetro promedio de Sauter, o proporcional al área específica

$$T = 0.015 \zeta \log(e) / d_{vs} = 2.5 \cdot 10^{-3} \zeta \log(e) A_{esp} \quad [1.23]$$

Por otra parte, las medidas conductimétricas pueden indicar rápidamente el tipo de emulsión: O/W o W/O, pero además podrían ayudar a determinar la cantidad, en fracción volumétrica, de grasa emulsionada existiendo algunas relaciones empíricas para ello [Maxwell, 1881, Adamson, 1997].

1.4.3.2. Métodos individuales.

a) Microscopía y análisis de imágenes.

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica son los métodos más simples, y los únicos que pueden considerarse como absolutos [Isaacs and Chow, 1992]; permiten al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelven extremadamente tediosos y a menudo es difícil hacer medidas objetivas, como la determinación del tamaño de gota.

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

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

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

De todas formas, conviene recordar que el análisis de imagen está siempre limitado por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto o el video. El costo de adquisición de tales equipos es elevado, y se justifican solo si se le va a dar un uso intensivo y sistemático.

La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío, y las dificultades preparativas tales como la criofractura o la necesidad de réplica.

b) Sedimentación

La velocidad de sedimentación de una esfera en un campo gravitacional natural o artificial, depende del tamaño de las esferas. En el caso de una esfera rígida cayendo en un flujo "reptante", Stokes halló en 1850 su famosa ley:

$$F = 6 \pi \eta R v \quad [1.24]$$

donde " η " es la viscosidad del fluido, " R " el radio de la esfera, " v " la velocidad de caída, y " F " la fuerza de resistencia a la caída. Muy rápidamente se obtiene una velocidad límite, y la fuerza es igual al peso aparente de la esfera. A partir de esta relación, se puede entonces calcular el radio R de la esfera como:

$$R = \sqrt{\frac{9\eta v}{2\Delta\rho g}} \quad [1.25]$$

donde "v" es la velocidad límite, " $\Delta\rho$ " la diferencia de densidad entre la esfera y el fluido y "g" la aceleración de la gravedad.

La validez de la ley de Stokes está limitada

(1) por el carácter "reptante" del fluido, lo que impone un límite superior al tamaño de gota,

(2) por la geometría esférica, lo que exige que las gotas no sean deformables,

(3) por su carácter de esfera aislada, lo que restringe su aplicación a emulsiones muy diluidas,

(4) por el carácter infinito e inmóvil del fluido, lo que descarta los movimientos de convección o de contracorriente, y el movimiento browniano.

A pesar de estas restricciones, el análisis por sedimentación tiene ciertas ventajas sobre los demás, en el sentido de que determina una propiedad global de la emulsión o de la suspensión, en lugar de un análisis estadístico por partícula. En general, las desviaciones a la ley de Stokes pueden compensarse mediante la introducción de coeficientes de corrección, los cuales se determinan de manera empírica, y dependen del tipo de aparato y de la forma de las partículas.

El análisis de la curva de sedimentación en función del tiempo permite deducir la distribución de tamaño de gotas. La medición de turbidez en función de la distancia, a diferentes instantes, permite también calcular la curva de distribución.

c) Contadores de orificio

Cuando una partícula o gota pasa a través de un orificio pequeño sumergido en una solución electrolítica, se modifican las líneas de corriente dentro del orificio, y por lo tanto la conductividad electrolítica entre dos electrodos situados a un lado y otro del orificio (R_{AB}). La señal eléctrica obtenida al pasar la partícula a través del orificio está relacionada con su diámetro, siempre y cuando dicho diámetro sea del mismo orden de magnitud que el diámetro del orificio.

Dicho principio, llamado de Coulter, es la base de los contadores del mismo nombre. El aparato ha sido desarrollado en los años cincuenta para contar los glóbulos rojos en la sangre. Se usa fácilmente con dispersiones cuya fase externa acuosa contiene electrolitos. Sin embargo se puede usar también con fases externas orgánicas, que se hacen conductoras con sustancias como el tiocianato de amonio. En caso de no ser posible usar un detector conductimétrico, se puede medir la obscuración de un haz luminoso que pasa a través el orificio.

Todos estos aparatos contadores de partículas tienen sin embargo los mismos problemas que el contador Coulter, los cuales limitan sus aplicaciones:

- (1) La dispersión tiene que estar extremadamente diluida para evitar que dos o más gotas o partículas pasen a través del orificio al mismo tiempo
- (2) Del lado del orificio donde se encuentra la dispersión, se debe mantener una cierta agitación para homogeneizar el sistema y evitar la sedimentación en el transcurso del experimento, el cual requiere siempre un cierto tiempo (varios minutos) puesto que deben atravesar el orificio por lo menos varios centenares de gotas o partículas.
- (3) Para obtener una señal adecuada, el diámetro de la partícula debe estar comprendido entre 10 y 60% del diámetro del orificio, lo que obliga a cambiar de orificio para analizar dispersiones muy polidispersas.
- (4) En todos los aparatos de orificio, éste puede taparse, y se requiere un chequeo continuo con un microscopio. Este inconveniente puede ser particularmente serio para emulsiones de crudo en agua o suspensiones de arcilla.

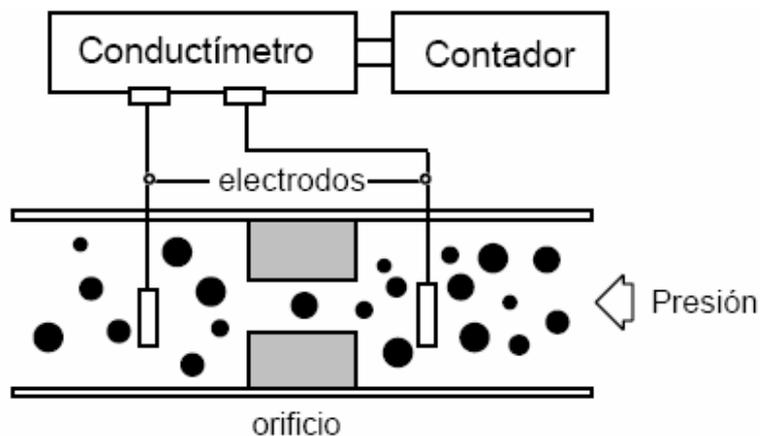


Figura I.31: Principio de los aparatos de orificio de tipo contador "Coulter".

d) Difracción de luz láser

Cuando un haz paralelo de luz coherente monocromática (láser) pasa a través de una pequeña zona conteniendo partículas o gotas, se forma un patrón de difracción superpuesto a la imagen, y mucho más amplio que aquella.

Si se coloca una lente convergente después de la zona que contiene la dispersión, y se ubica una pantalla en el plano focal del lente, la luz no difractada

forma una imagen en el foco, y la luz difractada forma un conjunto de anillos concéntricos alternativamente blancos y negros, llamado patrón de Fraunhofer.

El dispositivo de la ~~Fig. 1.32~~ es el principio de los analizadores de tamaño por difracción de luz. La teoría completa de dicho fenómeno está desarrollada en textos de óptica, y es bastante compleja para el no-físico.

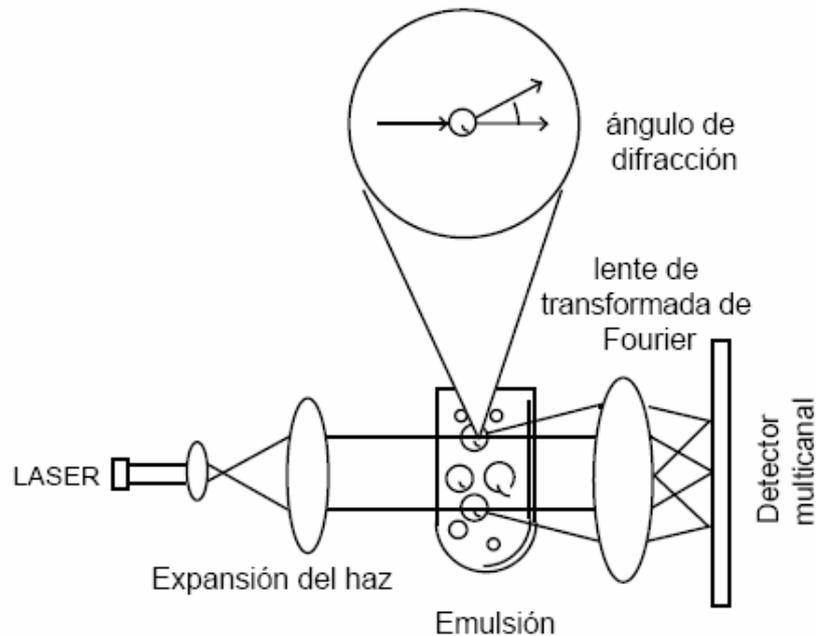


Figura I.32: Principio de los aparatos de difracción de luz láser.

A partir de la información detectada de intensidad de luz difractada en función del ángulo de difracción, se puede calcular (con un algoritmo que exige el uso de un computador), la distribución de tamaño de partículas presentes en la dispersión. Al cambiar la distancia focal de la lente, se pueden cubrir un rango de tamaños entre 1 μm y 2000 μm . El rango de detección es mucho mayor que el de los demás aparatos, ya que puede haber un factor 100 entre el tamaño de la partícula más pequeña y el tamaño de la más grande.

Las ventajas de este tipo de aparato son múltiples, pero hay sin embargo dos inconvenientes. Como la gran mayoría de los métodos de análisis individual, el analizador por difracción de luz requiere una emulsión diluida, para evitar difracciones múltiples. Por otra parte el costo de estos aparatos es alto, por encima de 50.000 euros.

Este método se desarrolla en profundidad en el siguiente apartado.

1.4.4 DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE LUZ LÁSER.

1.4.4.1. DIFRACCIÓN DE ONDAS

Los fenómenos de difracción son todos aquellos que no pueden explicarse considerando una propagación rectilínea de las ondas electromagnéticas y, sin embargo, pueden ser fácilmente interpretados a partir del Principio de Huygens. Éste dice que “siempre que las ondas elementales admiten una envolvente, el efecto conjunto de todas ellas es equivalente a una sola onda, que coincide con dicha envolvente” [Catalá, 1966].

Los fenómenos de difracción se dividen en dos tipos: de Fresnel y de Fraunhofer, según el foco luminoso y la pantalla sobre la que se producen las figuras de difracción estén, respectivamente, a distancia finita o infinita del sistema difractante; aunque en el segundo caso puede ocurrir, naturalmente, que la fuente, aun estando a una distancia finita, dé lugar a un haz paralelo por estar situada en el foco de una lente. Análogamente, cuando se dice que la figura de difracción se encuentra a una distancia infinita hay que entender que tal figura se recoge mediante una lente para formar una imagen en un plano focal de la misma.

En la difracción de Fresnel el patrón o figura obtenida es similar al objeto difractante, mientras que en la de Fraunhofer se generan varias imágenes análogas al foco, existiendo ciertas complejas relaciones entre el objeto o partícula difractante y el patrón de imágenes obtenido.

Estos fenómenos se generan cuando en el camino de una onda se interpone un obstáculo cuyo tamaño sea del orden de magnitud de la longitud de onda haciéndole parecer a un observador que la onda no se traslada en línea recta y originándose unos patrones de proyección característicos.

1.4.4.2. APLICACIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE LUZ LÁSER

Cuando un haz de luz incide sobre una partícula suficientemente pequeña (del orden de la longitud de onda de la radiación incidente) dicho haz se difracta, originando un patrón de difracción (intensidad de luz para cada ángulo) que es característico del tamaño de la partícula. El patrón de difracción de una muestra constituida por partículas de varios tamaños, como el caso de las gotas de una emulsión, es la suma de los patrones individuales producidos por cada una de las partículas que constituyen la muestra.

De esta forma si se hace incidir un haz de luz láser sobre una suspensión de partículas o gotas, ya sea en agua o en aire, y se mide el patrón de difracción que se produce, es posible deducir a partir del mismo la distribución de tamaños de partícula en la muestra (B).

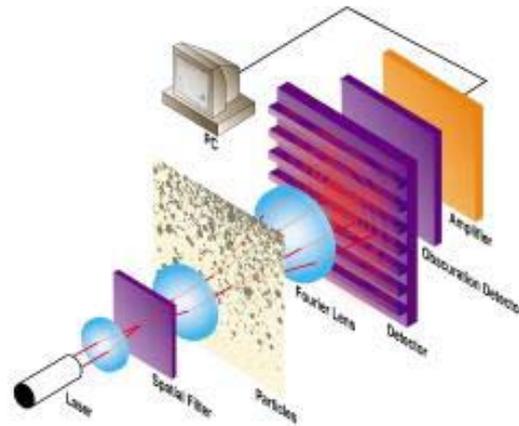


Figura I.33: esquema del interior de un equipo de difracción láser.

Para ello es preciso recurrir a un modelo matemático que sea aplicable a la difracción de luz por partículas. Un modelo simplificado adecuado para este fin es el de Fraunhofer, aunque de existir datos suficientes es preferible recurrir el modelo conocido como Mie, que requiere conocer los índices de refracción de los dos medios que constituyen la suspensión investigada, pero que proporciona un mejor resultado, especialmente para partículas del orden de $1 \mu\text{m}$.

Para partículas de menos de $0.4 \mu\text{m}$ resulta difícil distinguir entre sus tamaños en base únicamente a patrones de difracción como los anteriores, por lo que se recurre a otra propiedad de la luz, que es su capacidad de ser polarizada. Cuando las partículas son relativamente grandes y a pequeños ángulos de difracción el patrón de difracción es independientemente del plano de polarización de la luz. Sin embargo para partículas del orden de la longitud de onda de la radiación incidente y bajo determinadas condiciones, existe diferencia en la difracción según el plano de polarización de la luz. Esta propiedad se puede aprovechar para diferenciar entre los distintos tamaños de partícula.

1.5. ESTABILIDAD DE EMULSIONES.

Dado que las emulsiones no son estables termodinámicamente, es obvio que el control de la estabilidad de las emulsiones está limitado al control cinético de la separación de los constituyentes (aceite y agua). Muchas metodologías pueden ser usadas para aumentar o disminuir la estabilidad de emulsiones, así, por ejemplo, se utilizan dispersantes mecánicos y/o aditivos químicos que cambian tanto las propiedades interfaciales de las gotas de la emulsión como las propiedades viscosas del medio continuo. La estabilidad de emulsiones puede ser descrita por la teoría DLVO y sus implementaciones que tienen en cuenta diferentes tipos de interacciones, como interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, impedimentos estéricos, hidratación, etc. [Baglioni, 2000]. Existen varios criterios y métodos para estudiar la estabilidad de emulsiones [Bibette et al., 1992].

1.5.1. PRINCIPALES MECANISMOS DE RUPTURA DE EMULSIONES.

Antes de analizar cómo es posible estabilizar una emulsión, se deben resumir los principales mecanismos de ruptura de emulsiones:

- **Cremado**, es decir, la formación de una fase superior constituida por gotas de la emulsión. La densidad de dicha fase es claramente menor que la del medio continuo. Se conoce también por **sedimentación inversa**. Por la sola diferencia de densidades la fase menos densa sufre un empuje de Arquímedes para colocarse sobre la más densa, aunque esta separación puede no ser inmediata. Además, cuanto más pequeñas sean las gotas tanto más tarda en romperse la emulsión. Así por ejemplo, los elaboradores comerciales de leche la homogeneizan para evitar que se separe en dos fases en los ~~bot~~ , y el consumidor crea que se ha echado a perder. Se debe al mismo efecto el que cueste tanto sacar del agua las gotitas de chapapote. Por otra parte, cuanto mayor sea la viscosidad de la fase continua, más estable será la emulsión; y por ello cuesta tanto separar las microgotas de agua del petróleo frío.

- **Floculación**, es la adhesión superficial de gotas sin que lleguen a perder su identidad. La floculación ocurre cuando, como paso siguiente a la colisión de gotas, la repulsión interfacial no puede evitar la interpenetración de la región interfacial de las gotas, uniéndose el hecho de que al mismo tiempo las gotas no puedan romperse más. Estos agregados o flóculos sedimentan más fácilmente que las gotitas individuales, de acuerdo con el mecanismo anterior. Este fenómeno es reversible, pues los flóculos pueden descomponerse en sus gotitas iniciales (a veces es suficiente una leve agitación manual).

- **Coalescencia**, que es similar a la floculación pero, a causa de las colisiones, el contenido de las gotas es transferido produciendo gotas mayores. Visto de otro modo, podría decirse que en un agregado de gotitas floculadas se rompe la interfase entre ellas y se unen irreversiblemente perdiendo su identidad. Estas gotas mayores sufren con más claridad el mecanismo de la sedimentación, y así se favorece la desestabilización del sistema, y, en un caso extremo, la aparición de las dos fases totalmente separadas.

- **Maduración de Ostwald**, u Ostwald Ripening, es el fenómeno por el que se produce la disolución de gotas pequeñas del medio disperso en el seno de la fase continua; a continuación se desarrolla la difusión de sus componentes a través de la fase continua; estos componentes alcanzan la superficie de gotas grandes y penetran y se unen a dichas gotas perdiendo su identidad. Así las grandes gotas crecen a costa de las pequeñas, en un ejemplo de un mecanismo de tipo general que se ha venido denominando "Principio de San Mateo". Se trata de un fenómeno debido a transferencia de materia de tipo molecular y se considera que está relacionado con la disminución del potencial químico al aumentar el tamaño de las gotas: al tener las gotas grandes menor potencial químico que las pequeñas se produce una migración de materia desde éstas hacia aquéllas y la emulsión gradualmente se irá deshaciendo hasta que, tras alcanzarse la completa desestabilización del sistema, quede únicamente una gran gota de fase grasa en el seno de la fase líquida. Parece obvio que la velocidad del fenómeno de maduración de Ostwald aumenta al hacerlo la solubilidad del aceite en la fase acuosa. Por consiguiente, la estabilidad de las emulsiones está estrechamente relacionada con la concentración (fracción en volumen) y las dimensiones de las gotas.

La maduración de Ostwald es la mayor causa de inestabilidad en emulsiones que contienen compuestos de bajo peso molecular (como por ejemplo aceites olorosos), y es el único tipo de mecanismo de desestabilización y colapso de emulsiones que los espesadores o agentes que aumentan la viscosidad no pueden eliminar. Considerando el hecho anterior, la principal vía para intentar reducir o mitigar su efecto es la adición de sales a la fase acuosa con el fin de disminuir la solubilidad de la fase oleosa dispersa en el agua, consiguiendo prolongar la vida media de la emulsión.

Todos estos mecanismos de desestabilización y ruptura de emulsiones se muestran en la **Fig. 1.80** :

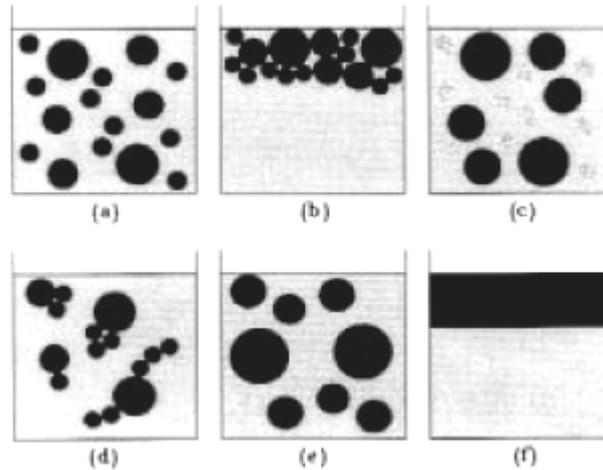


Figura 1.34: Mecanismos más importantes de ruptura de emulsiones: a) emulsión estable; b) cremado; c) maduración de Ostwald; d) floculación; e) coalescencia; f) separación de fases.

En la **Fig. 1.35** puede observarse cómo estos mecanismos pueden aparecer en muy variadas combinaciones y situaciones y afectar a la emulsión en sus diferentes situaciones de estabilidad.

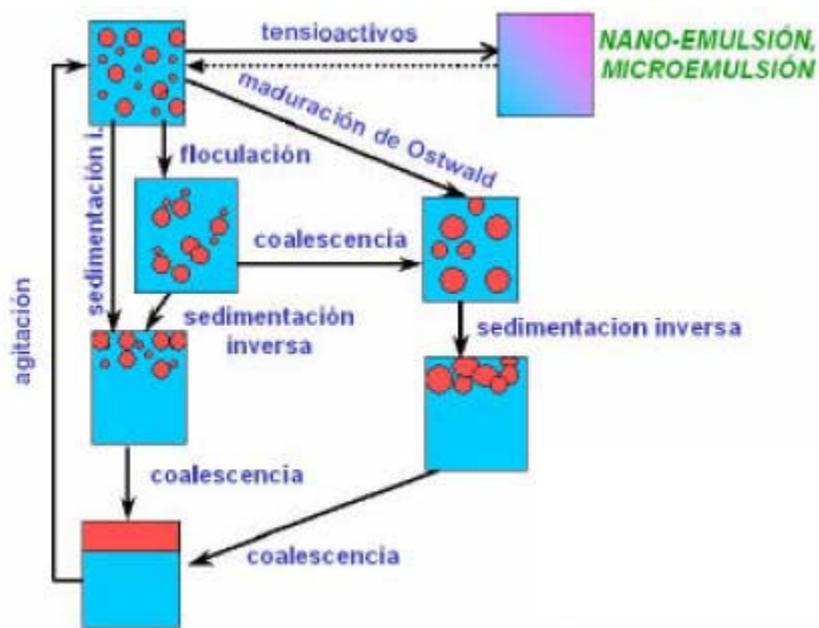


Figura 1.35: Relación entre los fenómenos de desestabilización de emulsiones.

Vistos los mecanismos de desestabilización y rotura de emulsiones parece oportuno recalcar, de nuevo, que el destino espontáneo, desde un punto de vista termodinámico, de toda emulsión es la separación de fases. Este final puede retrasarse intentando frenar cinéticamente el proceso, bien sea aumentando la

viscosidad de la fase continua, bien aumentando la solidez de las interfases mediante tensioactivos o polímeros, bien reduciendo el tamaño de las gotas iniciales, bien bajando la temperatura o bien por cualquier otro método análogo. Recursos, éstos, bien conocidos de los técnicos formuladores de emulsiones. Los tensioactivos, en particular, con sus dos extremos de propiedades distintas, el grupo polar hidrófilo y la cadena no polar hidrófoba, son sustancias muy utilizadas por el hecho de que envuelven la gota de fase dispersa con lo que se la "aisla" del seno de la fase continua, dificultando la floculación y la coalescencia. Finalmente indicar que las propiedades de la fase continua, y por ende de la emulsión y sus características, incluida la estabilidad, se ven modificadas en cierta medida por la presencia de la fase discontinua, especialmente sus propiedades ópticas y de flujo.

1.5.2. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES.

En bibliografía se pueden encontrar muy diversos estudios sobre la estabilidad de emulsiones y procedimientos para evaluar la desestabilización [Chanamai and McClements, 2000; Binks et al., 2000; Sadtler et al., 2002; Formulation, 2003]. El índice más importante de la estabilidad de emulsiones es la variación de la superficie (área interfacial) con el tiempo. Después de algún tiempo, las emulsiones se desestabilizan como resultado del efecto envejecimiento, y el área total del sistema decrece. Por ejemplo, el área total de una emulsión de gotas de 2 nm es igual a 30.000 cm²/cm³. Si las gotas coalescen y el radio llega a ser de 3 nm el área total decrece hasta los 20.000 cm²/cm³. La determinación del área total da una importante información acerca del proceso de envejecimiento.

Sin embargo, la medida de la superficie de una emulsión no es simple. Normalmente, el área total de superficie se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula. Se pueden usar varias metodologías para este propósito. Por ejemplo, el área superficial puede ser medida con un buen microscopio óptico cuando el tamaño de las gotas es mayor de 1 µm. Desafortunadamente, el resultado estadístico que puede ser obtenido con las imágenes del microscopio suele ser pobre, a no ser que se analicen un considerable número de imágenes.

La técnica más apropiada para determinaciones de tamaños de emulsiones con partículas menores de 1 µm es el "Quasi Elastic Light Scattering", o Dispersión Cuasielástica de Luz (como Kahlweit et al., 1997), (especialmente en la configuración de "back-scattering" o retrodispersión), y con partículas mayores de 1 µm el "Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance" (PFG-NMR) o Resonancia Magnética

Nuclear de Gradiente de Campo Pulsado y la difracción láser. Para sistemas con dimensión de gotas de 10-100 nm, se pueden usar tanto la dispersión de neutrones como la dispersión de rayos-X. Estas técnicas permiten un análisis más refinado que el de los métodos ópticos. También se puede emplear la reología para estudiar o predecir la estabilidad de emulsiones [Tadros, 2004].

Al ser el proceso de coalescencia realmente lento en emulsiones estables, se hace difícil y tediosa la determinación de la velocidad de envejecimiento o desestabilización. La centrifugación de emulsiones (desde 1000 hasta 25000 veces la aceleración de la gravedad, g) acelera el proceso de envejecimiento, haciendo posible, en una escala de tiempo aceptable, la determinación de la estabilidad de la emulsión [Torres Suárez, 2003; Baglioni, 2000].

1.5.3. LA TEORÍA DLVO.

Esta teoría fue formulada de manera independiente por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek. La formulación de la teoría completa se ha desarrollado durante un período de casi 60 años. La idea es muy simple. Dos fuerzas opuestas contribuyen a la estabilidad de un sistema coloidal: fuerzas de dispersión o de Van der Waals, que son atractivas, y fuerzas repulsivas electrostáticas. El balance de estas fuerzas opuestas determina la estabilidad del sistema. Se pueden estudiar ambas contribuciones separadamente:

a) **Interacciones de Van der Waals;** en 1937 Hamaker demostró que la atracción en el vacío de dos partículas esféricas con radios r_1 y r_2 separadas por una distancia H viene dada por la relación:

$$G_{att} = -\frac{A}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{x}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + xy + y}{x^2 + xy + x + y} \right) \right] \quad [1.26]$$

donde: $x=H/(a_1+a_2)$, $y= r_1/r_2$ y A es la constante de Hamaker.

Esta relación, válida en el vacío, muestra que las fuerzas de Van der Waals son siempre atractivas y dependen de la constante de Hamaker, del tamaño de las partículas y de la distancia a la que se encuentran.

Por otro lado Ottewill propuso una relación entre partículas en fase acuosa y en presencia de una capa de tensioactivo de grosor δ :

$$G_A = -\frac{1}{12} \left[\left(A_{22}^{\frac{1}{2}} - A_{33}^{\frac{1}{2}} \right)^2 \left(\frac{r+\delta}{r} \right) + \left(A_{33}^{\frac{1}{2}} - A_{11}^{\frac{1}{2}} \right)^2 \left(\frac{r+\delta}{\Delta+2\delta} \right) + \frac{4r \left(A_{22}^{\frac{1}{2}} - A_{33}^{\frac{1}{2}} \right) \left(A_{33}^{\frac{1}{2}} - A_{11}^{\frac{1}{2}} \right) (r+\delta)}{(\Delta+\delta)(2r+\delta)} \right] \quad [1.27]$$

donde: A_{11} es la constante de Hamaker para la fase acuosa; A_{22} es la constante de Hamaker para las partículas; A_{33} es la constante de Hamaker para el tensioactivo. Esta ecuación muestra que G_A depende de los valores de A_{ij} . Dado que normalmente $A_{11} \gg A_{22}$ la tendencia de G_A depende del valor de A_{22} y de A_{33} . En particular, G_A disminuye para $A_{22} \ll A_{33}$, y crece cuando $A_{22} > A_{33}$.

b) **Interacciones electrostáticas**; la repulsión electrostática en un medio acuoso es debida a la presencia de una discontinuidad dieléctrica en la interfase y de las cargas superficiales, debidas a la disociación y absorción de iones. El resultado de este proceso es la formación de una capa eléctrica, llamada capa de Stern, y de una capa de contraiones, la capa de Gouy-Chapman, localizadas ambas en la superficie del sistema disperso.

Derjaguin derivó una expresión válida para partículas esféricas cuando $r \ll H$. Considerando esta hipótesis:

$$G_E = 2 \pi \cdot r \cdot \epsilon_\gamma \cdot \epsilon_0 \cdot \psi_0^2 \ln(1+e^{-\kappa H}) \quad [1.28]$$

donde ϵ_γ es la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ψ_0 el potencial de superficie y H la distancia de aproximación más pequeña. κ , la inversa de la longitud de Debye, viene dada por:

$$\kappa = (2 Z e^2 c^2) / (\epsilon_\gamma \epsilon_0 K_B T) \quad [1.29]$$

donde Z es la valencia del contraión, c es la concentración iónica ($c=c_+=c_-$), y e es la carga del electrón. Esta ecuación es válida solamente para valores bajos del potencial de superficie, valores de $Z\psi_0 < 25\text{mV}$, para partículas esféricas con un radio mayor que la longitud de Debye ($1/\kappa \ll a$) y para interacciones débiles entre las esferas ($\kappa H \gg 1$). G_E depende tanto de ψ_0 como de κ de un incremento del potencial de superficie, ψ_0 , (por adsorción de iones, tensioactivos o polielectrolitos), o de un incremento de κ (asociada al incremento de la concentración iónica de la disolución).

Recordamos que G_E es repulsiva mientras que las partículas tienen el mismo signo de carga. Por ejemplo, sistemas estabilizados por tensioactivos catiónicos y

aniónicos coagulan si se mezclan. La forma de $G_{tot} = G_A + G_E$ se puede observar en la **Fig. B**. La curva está caracterizada por tres principales parámetros: G_{min} (primario); G_{min} (secundario); G_{max} . Los valores de estos parámetros cambian en función del sistema y las condiciones experimentales. Existen tres importantes casos que son:

- $G_{max} \gg 100 K_B T$ y $G_{min} < K_B T$: la carga de superficie es alta (por ejemplo un tensioactivo es absorbido en la interfase de una gota). En este caso se obtiene una emulsión estable.
- $G_{max} < 10 K_B T$ o no existe: la emulsión coagula porque las partículas fácilmente sobrepasan la barrera de energía potencial. Este es el caso de un tensioactivo débilmente absorbido con una alta concentración de electrolito.
- $10 K_B T < G_{max} < 100 K_B T$, $K_B T < G_{min} > 5 K_B T$. La emulsión flocula débilmente. A determinadas concentraciones de electrolito el sistema se encuentra en estado de gel.

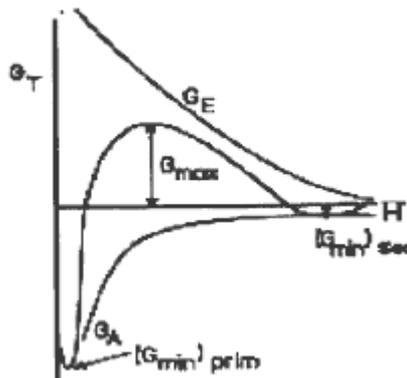


Figura I.36: Comportamiento de la energía total según la teoría DLVO.

c) Interacciones estéricas; la estabilidad de las emulsiones en algunos casos no puede ser explicada sólo en términos de Van der Waals y de interacciones electrostáticas. Esto ocurre, por ejemplo, cuando las partículas coloidales están cubiertas por sustancias adsorbidas como polielectrolitos o tensioactivos no-iónicos, como es el caso de $R-(CH_2-CH_2-O)_n-OH$, o tensioactivos macromoleculares que contienen bloques A-B, A-B-A, como $(CH_2-CH_2-O)_x-(CH_2-CRH-O)_y-(CH_2-CH_2-O)_x$. Si la cadena de tensioactivo es suficientemente flexible una parte del tensioactivo está anclado a la superficie de la partícula y la otra en el disolvente. En este caso hay dos contribuciones adicionales a la estabilización, así se puede expresar:

$$G_{\text{steric}} = G_M + G_{VR} \quad [1.30]$$

donde G_M es la **contribución osmótica y de mezcla** a la energía libre y G_{VR} es la **contribución del volumen restrictivo**.

Cuando una capa macromolecular se absorbe en la partícula se hace presente en la interfase de la partícula una importante concentración de gradientes macromoleculares. El gradiente de la capa depende de la concentración, de la longitud y flexibilidad de la cadena absorbida, de la relación de partículas cubiertas, etc. Si dos partículas idénticas colisionan, las cadenas poliméricas se superpondrán en un volumen dV , como puede apreciarse en la ~~fig~~.

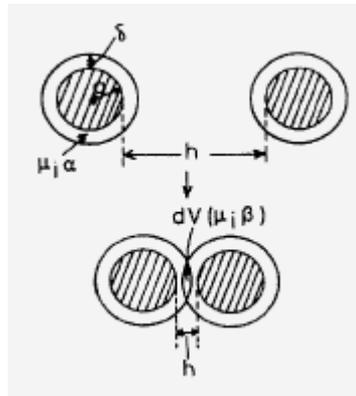


Figura 1.37: Superposición de los casquetes esféricos interfaciales de gotas de emulsión.

El incremento de la concentración local en esa región conduce a un exceso de potencial químico que puede ser calculado como la diferencia entre el sistema de partículas que interactúan y el sistema de partículas que no lo hacen, $\Delta\mu_E = \Delta\mu - (\Delta\mu)_{\text{ideal}}$.

La última contribución importante a la estabilidad de la dispersión, G_R , llega a ser considerable cuando la superposición entre las cadenas hidrofóbicas es realmente alta, es decir $H \ll \delta$. Esta contribución es conocida como restricción de volumen o contribución elástica, G_{VR} . Markov demostró que las cadenas de un tensioactivo pierden un cierto número de grados de libertad cuando son absorbidas y muestran interacciones laterales. Esta contribución viene dada por:

$$G_{VR} = N_S RT \theta_\infty \left(1 - \frac{H}{d} \right) \quad [1.30]$$

donde N_s es el número de cadenas absorbidas por unidad de área y θ_∞ es la fracción de superficie de una partícula independiente cubierta por la capa absorbida. Las interacciones estéricas contribuyen sólo cuando $H < 2\delta$ ó $H < \delta$.

Las contribuciones a la energía total se resumen en:

$$G_{tot} = G_A + G_E + (G_{VR} + G_M) \quad [1.31]$$

Esto da pie a que para un sistema estabilizado estéricamente sea realmente difícil alcanzar el mínimo primario y, por consiguiente, desestabilizar dicho sistema. Una emulsión estabilizada estéricamente puede ser desestabilizada disminuyendo la absorción del tensioactivo o cambiando su solubilidad, como se produce al cambiar la temperatura.

En conclusión, la teoría DLVO, incluyendo interacciones estéricas, puede ser útil para el entendimiento del proceso de estabilización y la formulación de emulsiones.

1.6. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de numerosas variables [Vilar, 2004]. Desde este punto de vista, es fundamental conocer que variables realmente influyen sobre el sistema analizado y cuantificar su influencia. Para conseguir esto es necesario variar las condiciones experimentales y observar los efectos producidos en la variable respuesta; del análisis y estudio de la información recogida se obtienen las conclusiones.

La forma tradicional de experimentación llamada “uno a la vez” se basa en el estudio del problema a través de la modificación de las variables una a una, es decir, variándose los niveles de una variable (factor) mientras las demás permanecen fijas. Esta metodología presenta grandes inconvenientes puesto que requiere un gran esfuerzo experimental, además de no detectar la existencia de interacción o dependencia entre variables y de presentar un campo de validez restringido. Por otro lado, la metodología del diseño estadístico de experimentos permite investigar simultáneamente los efectos de todas las variables de interés a través de la realización de un número mínimo de experimentos, repercutiendo en una mayor eficacia y en el ahorro de tiempo y costes.

En el ámbito de la ingeniería, el diseño de experimentos es una herramienta de importancia fundamental, aplicándose al desarrollo de productos y procesos, resultando en mejoras en el rendimiento del proceso, variabilidad reducida y conformidad más cercana con los requerimientos nominales o proyectados, reducción del tiempo de desarrollo de nuevos productos, reducción de costes globales, etc. [Pérez, 2001; Montgomery, 2002].

Las etapas a seguir en el estudio de un problema mediante la técnica del diseño estadístico de experimentos son las que se indican en la **Fig. 1.6** [Dean & Voss, 1999]:

La forma usual de modelado aplicado al diseño estadístico de experimentos es la del tipo “caja negra”, cuyas entradas (X_i) constituyen los factores controlables (variados por el propio investigador) y no controlables, y cuyas salidas (Y_i), se refieren a las respuestas del sistema frente a las modificaciones introducidas en los factores de entrada (**Fig. 1.6**):

1ª	Definir claramente los objetivos del experimento
2ª	Identificar todas las posibles fuentes de variación, es decir, las variables que afectan el sistema en análisis
3ª	Elegir la estructura del diseño que determinará los experimentos a realizar
4ª	Definir la variable respuesta, el procedimiento experimental y anticiparse a las posibles dificultades
5ª	Ejecutar un experimento piloto
6ª	Especificar el modelo matemático que será utilizado
7ª	Esquematar los pasos del análisis
8ª	Determinar el tamaño muestra, o sea, el número de observaciones que se deben tomar para alcanzar los objetivos del experimento
9ª	Revisar las decisiones anteriores y modificarlas si se considera necesario

Tabla I.8: Etapas en el estudio de un problema mediante diseño estadístico de experimentos.

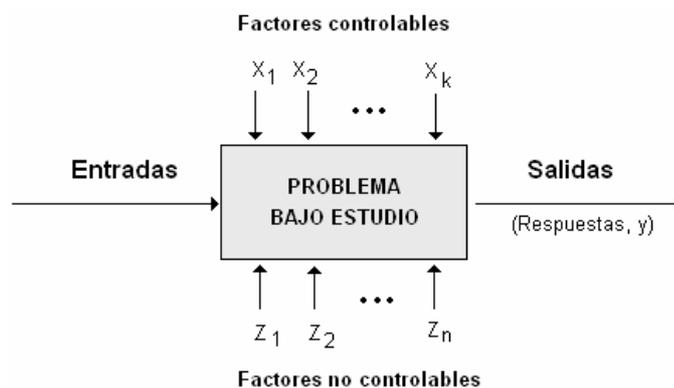


Figura I.38: Modelo general de un proceso o sistema [Montgomery, 2002].

Según López *et al* (2002), toda la estrategia del diseño experimental está orientada a establecer una relación de causa/efecto entre los factores y las respuestas mediante la realización de un número mínimo de experimentos; esta relación presenta, generalmente, la siguiente forma:

$$Y_i = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad [1.32]$$

donde Y_i corresponde a la(s) respuesta(s) y X_1, X_2, \dots, X_k , los factores estudiados.

En principio, puede utilizarse cualquier función que relacione las respuestas con los factores; sin embargo, generalmente se utilizan modelos polinómicos de primer y segundo grado. El modelo polinómico más sencillo consta sólo de términos lineales.

A este modelo se le pueden añadir términos referentes a la dependencia o interacción entre variables (modelo polinómico “lineal + interacción”). Los modelos cuadráticos normalmente se aplican con el fin de determinar valores óptimos (máximos o mínimos) de la respuesta. La introducción de términos cuadráticos permite, además, determinar la existencia de una relación no lineal entre los factores y la respuesta.

Basándose en los datos experimentales del sistema en particular, es posible determinar los **parámetros de los modelos empíricos** (β_0 , β_i , β_{ii} y β_{ij}) presentados en la **Fig. 1.9**. Salvo algunos casos especiales, estos coeficientes se determinan mediante el método de los mínimos cuadrados [Box *et al.* 1978].

Modelo	Función
Lineal	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon$
Lineal + Interacción	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$
Cuadrático + Interacción	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$

Tabla 1.9: Modelos polinómicos utilizados en diseños de experimentos.

Existen diversas **estructuras de diseños de experimentos**: factoriales, factoriales fraccionados, jerárquicos, superficies de respuestas, mezclas, etc. Según describen Lawson *et al.* (1992), no existe un diseño experimental que se pueda considerar “el mejor” en todas las circunstancias.

Superficies de Respuesta

Los diseños de superficies de respuesta (DSR) son aquellos en que se analizan y modelan problemas en los cuales la respuesta de interés está influenciada por varias variables, siendo el objetivo final el desarrollo, la mejoría y optimización de productos y procesos [López *et al.* , 2002, Pérez, 2001, Montgomery, 2002, Box *et al.* , 1978].

La metodología de superficies de respuesta se utiliza ampliamente como una técnica de optimización basada en la utilización de diseños factoriales, introducida por G. E. Box en la década de 1950, y viene siendo aplicada con gran éxito al modelado

de diversos procesos [Murphy *et al.*, 2004, Soo *et al.*, 2003, Elibol & Ozer, 2002, Kiran *et al.*, 2001, Lindgren *et al.*, 1996, Poon, 1995, Zaid *et al.*, 2003].

Si tenemos una variable respuesta (Y) influenciada por los factores X_1 y X_2 de tal forma que se puede escribir:

$$Y = f(X_1, X_2) + \varepsilon \quad [1.33]$$

siendo ε el error en la respuesta, entonces la superficie representada por

$$\eta = E(y) = f(X_1, X_2) \quad [1.34]$$

se denomina superficie de respuesta [Pérez, 2001]. Si representamos η frente a los niveles de los factores X_1 y X_2 se obtiene la gráfica de la superficie de respuesta (Figura 1.39).

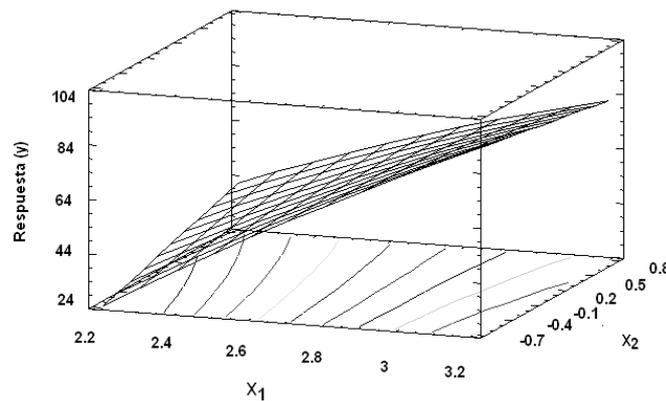


Figura 1.39 - Ejemplo de superficie de respuesta.

Entre los modelos empleados habitualmente para representar la superficie de respuesta destacan los de primer y segundo orden. El método de los mínimos cuadrados, sencillo y eficaz, se utiliza de típicamente para estimar los coeficientes de un modelo de regresión lineal múltiple [Montgomery, 2002].

La aplicación de los DSR se hace indispensable, si después de haber identificado los factores significativos que afectan a la respuesta, se considera necesario explorar la relación entre el factor y variable dependiente dentro de la región experimental y no solamente en las fronteras, como se hace en los tradicionales diseños factoriales.

Los DSR utilizan una serie de estructuras estándares para la elaboración de la matriz de experiencias: los diseños compuestos centrales, de Box Behnken, Doehlet,

etc., cuya importancia es ampliamente conocida [Lunstedt *et al.*, 1998, Dean & Voss, 1999].

Los diseños compuestos centrales (CC) se elaboran tomando como base los diseños factoriales, añadiéndoles los puntos estrella y las réplicas del punto central. Los puntos estrella, también llamados puntos axiales, son aquellos que están localizados a una distancia alfa (α) a partir del punto central en cada una de las direcciones evaluadas (Fig. 1.40).

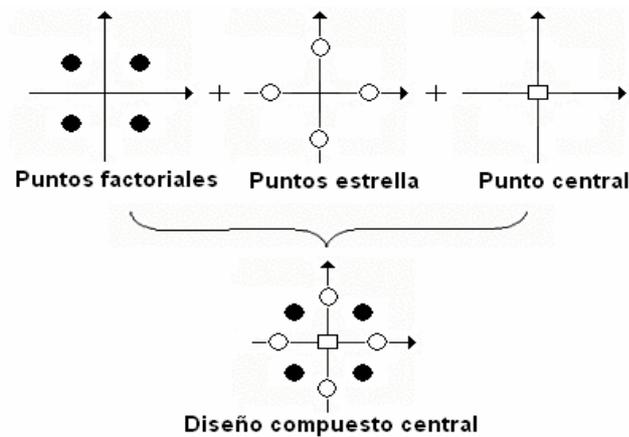


Figura 1.40: Diseño compuesto central para dos factores de tratamiento.

El valor de α correspondiente al punto estrella se determina en función del número de factores y en las propiedades que se deseen para el diseño en cuestión (Fig. 1.41).

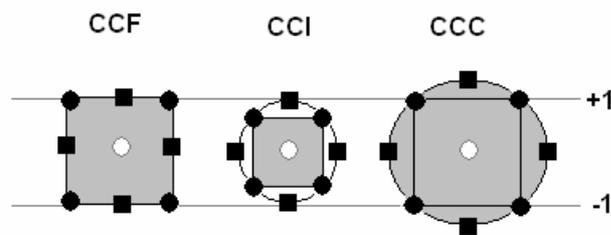


Figura 1.41: Diferentes estructuras de diseños compuestos centrales: cara centrada (CCF), inscrito (CCI) y circunscrito (CCC) [Nist, 2004].

El valor de α se puede estimar de varias formas en función del número de factores considerados en el diseño.

Normalmente se selecciona al azar el orden en que se realizan los ensayos propuestos. De acuerdo con Dean & Voss (1999), la técnica de aleatorización es muy útil en el diseño de experimentos, ya que asegura que todas las observaciones estén

afectadas por las fuentes desconocidas de error y que éstas no se encuentren sistemáticamente seleccionadas.

El efecto principal de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor considerado, cuando las demás variables se mantienen en valores constantes. Existe interacción cuando el efecto de un factor depende del comportamiento de alguno de los otros factores.

La significación de los coeficientes y sus interacciones se determinan con base en el análisis de la varianza (abreviado con frecuencia como ANOVA). Cuando el efecto de un factor no resulte significativo, este podrá ser excluido del modelo polinómico inicial.

Comprobación de las Hipótesis Estadísticas

En los problemas de regresión lineal múltiple, ciertas pruebas de hipótesis acerca de los parámetros del modelo son una ayuda para medir la utilidad del modelo ajustado. Los procedimientos de pruebas de hipótesis son importantes y requieren que los errores cometidos en los datos sigan una distribución normal e independiente con media cero y varianza σ^2 .

Una de las formas existentes para verificar el supuesto de normalidad es a través del análisis del gráfico de probabilidad normal de los residuos (~~Fig~~): si la distribución de los errores es normal, la gráfica tendrá la apariencia de una línea recta. Para visualizar esta línea recta, Montgomery (2002) recomienda prestar más atención a los valores centrales de la gráfica que a los valores extremos.

Una anomalía que frecuentemente se pone de manifiesto en los gráficos de probabilidad normal es un residual que es mucho más grande que cualquier otro. A un residuo así se le llama punto atípico o anómalo [Box *et al.*, 1978].

La representación de los residuos en el orden de la obtención de los resultados es útil para detectar correlaciones entre los residuos. Una tendencia a tener secuencias de residuos positivos y negativos indicaría que la hipótesis de independencia ha sido violada. Si, en el gráfico residuos frente al orden de ejecución de los distintos ensayos, se observa aleatoriedad en la disposición de los residuos, se confirma la hipótesis de independencia [Montgomery, 2002; Dean & Voss, 1999].

En ocasiones las habilidades del investigador cambian a medida que se van realizando los experimentos, haciendo que la varianza del error también varíe con el

tiempo. Esta situación suele ser visualizada en el gráfico de los residuos frente al orden de ejecución con una mayor dispersión en uno de los extremos de la gráfica que en el otro.

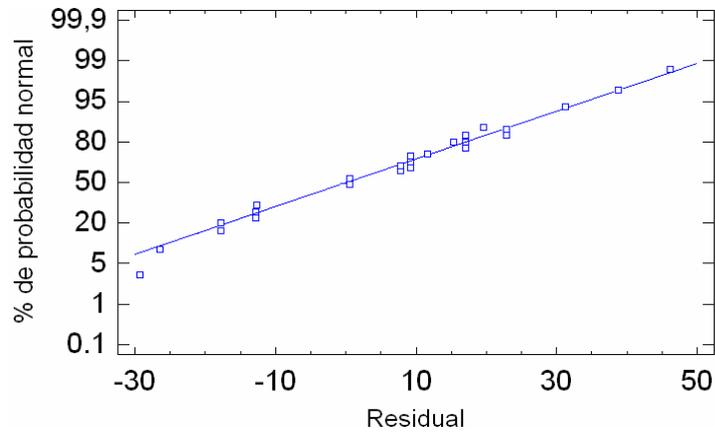


Figura I.42: Gráfico de probabilidad normal de los residuos.

La hipótesis de homocedasticidad o de igualdad de varianzas puede comprobarse a través del gráfico de residuos frente a valores predichos por el modelo, cuyos puntos deben distribuirse aleatoriamente en torno a cero. Si el modelo es correcto y se satisfacen los supuestos, los residuos deberán estar sin estructura; en particular, no deberán estar relacionados con ninguna otra variable, incluyendo la respuesta predicha (~~Fig~~). Así, en el caso (a) de la ~~Fig~~ se muestra una distribución satisfactoria de los residuos. En el caso (b), los residuos presentan una tendencia, primero son negativos, luego pasan a través del cero y, por último, se hacen cada vez más positivos. El caso (c) resulta ser un gráfico satisfactorio, aunque podría existir un dato anómalo en el conjunto de datos experimentales.

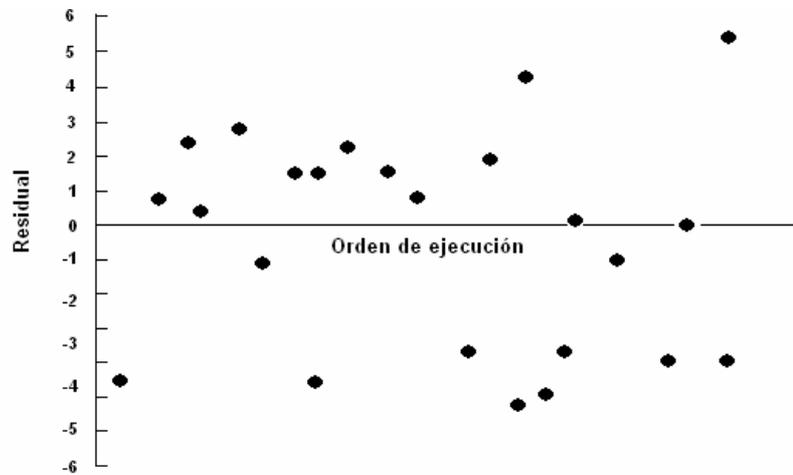


Figura I.43: Gráfico de los residuos frente al orden de ejecución de los experimentos.

Aun cuando es frecuente el uso de los gráficos de residuos, se han propuesto varias pruebas estadísticas para comprobación de las hipótesis estadísticas. Montgomery (2002) y Box *et al* (1978).

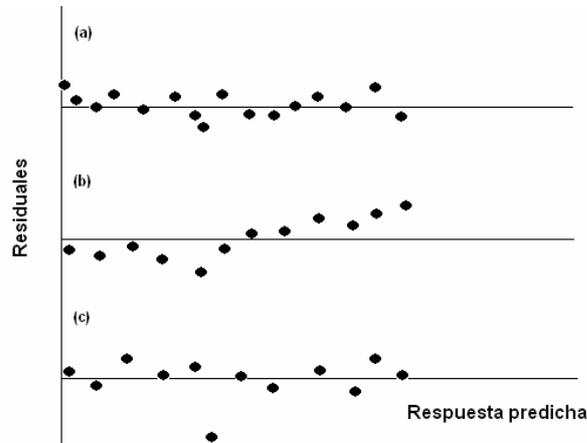


Figura I.44: Gráfico de residuos frente a los valores predichos [Miller & Miller, 2000].

Adecuación del Modelo

Para evaluar si el modelo matemático aplicado se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, primeramente se efectúa un análisis rápido de los residuos. Si el modelo es adecuado, los residuos deberán carecer de estructura; es decir, no deberán presentar patrones obvios. A través de un estudio de los residuos, pueden descubrirse muchos tipos de inadecuaciones al modelo y violaciones de los supuestos subyacentes [Montgomery, 2002].

A continuación, para verificar la validez del modelo, se procede al test de significación de la regresión, cuya prueba se realiza mediante un test de la F comparándose la varianza de la regresión con la varianza del residuo. Cuando el valor del estadístico calculado ($F_{calc} = MQ_R/MQ_r$) sea mayor que el valor del estadístico tabulado ($F_{tab, g.l.R, g.l.r}$), se acepta la hipótesis de que el modelo seleccionado no es adecuado para describir los datos experimentales.

Las ~~Eciones 1.35~~ **Eciones 1.35** definen los cuadrados medios de la de la regresión (MQ_R) y de los residuos (MQ_r) [Peña, 2002]:

$$MQ_R = \frac{\sum (Y_{predicho} - Y_{medio})^2}{g.l.R} \quad [1.35]$$

$$MQ_r = \frac{\sum (Y_i - Y_{predicho})^2}{g.l.r} \quad [1.36]$$

donde Y_i corresponde al valor observado para el ensayo "i", Y_{predicho} es el valor de la respuesta predicha por el modelo para el ensayo "i", Y_{medio} la media global de todas las observaciones y $g.l.R$ y $g.l.r$, a los grados de libertad de la regresión y de los residuos.

El test del fallo de ajuste (Anova) permite establecer una comparación entre el error puro (réplicas del punto central) y error debido a la regresión mediante un test de la F. En esta prueba, el estadístico calculado (F_{cal}) se determina mediante la razón entre la media cuadrática del error puro de las réplicas (MQ_{ep}) y la media cuadrática de la falta de ajuste (MQ_{faj}), definidas por las Ecuaciones 3 y 4, respectivamente. Por otro lado, el estadístico tabulado (F_{tab}) se determina a partir del número de grados de libertad del fallo de ajuste y del error puro ($F_{g.l.faj, g.l.ep}$) utilizándose la Tabla de Distribución F. En el caso en que $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, existirá el fallo de ajuste significativo al nivel de confianza elegido y el modelo utilizado no ajustará de forma satisfactoria los datos experimentales.

$$MQ_{\text{ep}} = \frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{medio}})^2}{g.l.ep} \quad [1.37]$$

$$MQ_{\text{faj}} = \frac{\sum \sum (Y_{\text{predicho}} - Y_{\text{medio}})^2}{g.l.faj} \quad [1.38]$$

En las Ecuaciones 3 y 4, Y_{ij} corresponde a las respuestas para cada valor de X_i obtenidas en las repeticiones auténticas, indicando el segundo índice, j, la repetición y correspondiendo $g.l.ep$ y $g.l.faj$ al número de grados de libertad asociados al error puro y al fallo de ajuste, respectivamente. El término $\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{medio}})^2$ se refiere a la suma cuadrática del error puro y es una medida de la dispersión de los valores obtenidos en las replicas realizadas en el punto central con relación a la media. Del mismo modo, el término $\sum \sum (Y_{\text{predicho}} - Y_{\text{medio}})^2$ que define la suma cuadrática del fallo de ajuste, se relaciona con el fallo de ajuste del modelo a los datos experimentales

Frecuentemente los programas de ordenador utilizados en los diseños de experimentos presentan el resultado del test de significación de la regresión y de fallo de ajuste en términos del p-valor. Para p-valores menores de 0.05, el test de la significación de la regresión indica que se acepta la suposición de que el modelo de regresión es adecuado para describir los datos experimentales. En el test del fallo de

ajuste, un p-valor superior al 0.05 muestra que se cumple la hipótesis alternativa, no existiendo indicios del fallo de ajuste.

Otro análisis recomendable para la evaluación de la bondad del modelo, es a través de los valores de los coeficientes R^2 (variabilidad explicada) y Q^2 (variabilidad predicha). Ambos coeficientes deben ser próximos a la unidad y no deben estar separados por más de 0.2 ó 0.3 unidades [Eriksson *et al.* 1998]. La **Tabla 1.10** presenta los valores aceptables para estos coeficientes en función de la naturaleza de los datos experimentales [Lundstedt *et al.* 1998].

Naturaleza de los datos	R^2	Q^2
Química	Aceptable: ≥ 0.8	Aceptable: ≥ 0.5
		Excelente: > 0.8
Biología	Aceptable: > 0.7	Aceptable: > 0.4

Tabla 1.10: Guía general para evaluar los valores de los coeficientes R^2 y Q^2 .

El valor del coeficiente de determinación, R^2 , se determina según la **Ecuación 1.39**, que relaciona la suma de cuadrados de la regresión con la suma de cuadrados total:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad [1.39]$$

El mayor valor de R^2 posible es 1, que ocurre cuando el valor del residuo es cero, o en otras palabras, cuando toda la variación en torno a la media es explicada por la regresión.

Para determinar el valor del coeficiente Q^2 (fracción de variación de la respuesta que es predicha por el modelo), se utiliza la ecuación:

$$Q^2 = \frac{SQT - PRESS}{SQT} \quad [1.40]$$

donde PRESS corresponde a la suma cuadrática de los residuos predichos:

$$PRESS = \sum_i \frac{(Y_i - Y_{pred})^2}{(1 - h_i)^2} \quad [1.41]$$

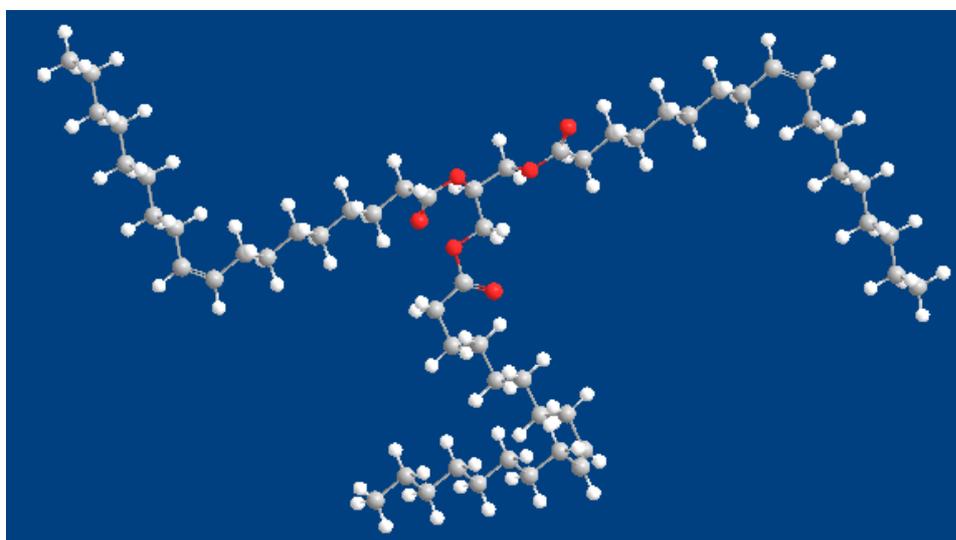
siendo h_i , la diagonal de matriz de elementos [Eriksson *et al.*, 2001].

2. MATERIALES Y MÉODOS

2.1. PRODUCTOS UTILIZADOS.

2.1.1. COMPONENTES GRASOS.

La **ta**, glicerol trioleato o 1,2,3-Tri(cis-9-octadecenoil)glicerol, de fórmula $C_{57}H_{104}O_6$ y de peso molecular 885,5 g/mol, es un triglicérido, triéster de la glicerina y el ácido oleico. Su densidad es $0,91 \text{ g/cm}^3$ y su índice de refracción es 1.469. La trioleína empleada, grado práctico de Sigma® (N° CAS: 122-32-7), no es totalmente pura debido al elevado coste de ésta.



Fgl.1 : Estructura molecular de la trioleína.

La **tta**, glicerol tributirato o 1,2,3-Tributirilglicerol, de fórmula $C_{15}H_{26}O_6$ y de peso molecular 302,4 g/mol, es un triglicérido, triéster de la glicerina y el ácido butírico. Su densidad es de $1,04 \text{ g/cm}^3$ y su índice de refracción es 1.436. La tributirina empleada es prácticamente pura, utilizándose tanto una que provee Sigma® de >99%, como otra de Merck® de >98% (N° CAS: 60-01-5).

El uso de estas dos sustancias como fase grasa dispersa responde a varios motivos. Por un lado se puede contrastar el empleo de una grasa natural como la trioleína, presente en la naturaleza y otra sintética o artificial como la tributirina que por el contrario, no se encuentra en la naturaleza. Por otro lado se considera que la trioleína es una triglicérido formado a partir de un ácido de cadena larga y que además posee un doble enlace (el ácido oleico), mientras que la tributirina se forma a partir de un ácido de apenas cuatro átomos de carbono como es el ácido butírico, que carece de doble enlace.

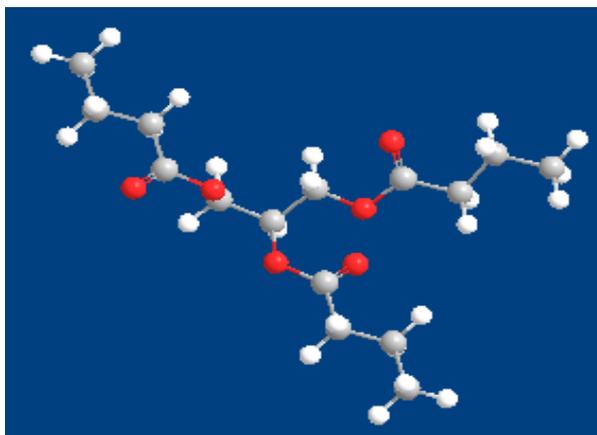


Fig.2: Estructura molecular de la tributirina.

Se ha usado **EtOH** envasado para algunas determinaciones.

Atb (N° CAS 100-51-6) de Fluka® con una pureza >99 %. El alcohol bencílico de fórmula molecular C_7H_8O y masa molecular: 108.1 g/mol es un líquido incoloro de olor característico. Su densidad relativa es 1.04 g/cm³ y su solubilidad en agua es de, 3.5 g/100 ml a 25 °C.

Finalmente se ha empleado un **pp** natural insoluble en agua denominado **C.I. Natural Orange 2**, que había sido obtenido de Alps Industries Ltd. (India). El principal componente fenólico de este pigmento, obtenido de las glándulas rojizas de los frutos de la *Mallotus philippinensis* (Kamala) es el Rottlerin ($C_{30}H_{28}O_8$). El pigmento crudo que contiene aproximadamente un 25 % de impurezas fue purificado mediante solubilización en etanol seguida de filtración. Al evaporar el filtrado se obtiene un residuo marrón que se redisuelve en etanol, filtrándose la disolución resultante en caliente. Al enfriar se obtiene el pigmento puro, que es cuidadosamente triturado, recogido y almacenado, usándose de esta forma en este trabajo.

Se preparó una disolución de **EtOH** 0.017 M por dilución de ácido acético glacial de pureza >99.8 %, de Fluka® (N° CAS 64-19-7).

2.1.2. FASE ACUOSA.

Como fase continua se emplea agua desionizada doblemente filtrada mediante un sistema Milli-Q®, de la casa Millipore.

2.1.3. EMULSIONANTES.

2.1.3.1. ~~Agua~~

Éste tiene como misión el conferir una cierta estabilidad a la emulsión de la grasa y el agua. Contiene goma arábica como agente emulsionante, aunque no contiene tensioactivos como tales. Su valor HLB puede considerarse entre 8 y 12 [Stauffer, 1999]. Se han utilizado concentraciones de goma arábica de entre 6 g/L y 30 g/L.

Para su preparación (en el caso de una concentración de 6 g/L) se pesan y disuelven en agua 4,4750 g de NaCl (QP de Panreac), 0,1025 g de KH₂PO₄ (QP de Panreac). El agua empleada es agua desionizada Milli-Q. Una vez disueltas ambas sales se adiciona al conjunto 135 mL de glicerina (QP de Panreac) y se agita para favorecer la mezcla. Al conjunto anterior se le añaden 1,50 g de goma arábica (Merck; N° CAS: 9000-01-5), con una vigorosa agitación y con un ligero calentamiento sobre el recipiente de la mezcla. La adición de la goma arábica se realizará lentamente para evitar la formación de grumos de lenta y difícil disolución. Una vez disuelta toda la goma arábica se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se vierte en un matraz aforado de 250 mL enrasando con el agua necesaria.

Este preparado no debe usarse más de un mes desde su preparación y se conservará a temperatura ambiente [García-Román, 2002].

2.1.3.2. ~~T~~

Se han empleado varios tipos de tensioactivos, que se han disuelto en agua y se han incorporado al sistema correspondiente. Los tensioactivos empleados son:

- GLUCOPÓN 650 de Henkel-Cognis. Se trata de un alquilpoliglucósido, tensioactivo no iónico, de fórmula molecular promedio C_{10.7}G_{1.4}, con un grado de polimerización de 1.4 y un valor HLB estimado de 11.9. Algunas de sus propiedades físicas y químicas son: un color amarillo pálido, posibilidad de débil enturbiamiento a

temperatura ambiente, alta viscosidad (1500-3000 mPa·s a 20 °C) y un pH de entre 11.5 y 12.5. Normalmente se usa directamente sin tratamiento previo, considerando que tiene un contenido de agua de aproximadamente un 49-50 %.

Por otra parte, para realizar varios diagramas de fase, se ha empleado el mismo tensioactivo pero con el contenido mínimo de agua posible. La eliminación del agua del Glucopon 650 (con un porcentaje inicial del 50 % en peso) se ha realizado mediante un secado por liofilización, para lo cual se congela el tensioactivo a -42 °C, aproximadamente en unas 30 horas, y seguidamente comienza la sublimación a vacío (5 mmHg) a una temperatura de 31 °C durante unas 24 horas [Platz et al., 1995].

Se comprobó el grado de humedad que contienen las muestras de tensioactivo liofilizadas usando una balanza de infrarrojos (AND, modelo AD-4714 A) previamente calibrada. Se estableció una temperatura de secado de 102 °C. Este equipo ofrece el peso de la muestra cada 30 segundos y expresa en pantalla, directamente, el porcentaje de humedad (calculado por diferencia respecto de la pesada inicial). Se registra el valor de la humedad hasta que se observe pesada constante durante varios minutos. Según los datos de bibliografía, el tiempo necesario aproximado para alcanzar un valor constante será de 90 minutos [Cuevas, 2001]. La muestra se prepara intentando triturar lo más posible el producto seco y tomando porciones representativas del mismo en varias zonas del recipiente que lo contiene.

Tras realizar varias estimaciones se tomará como valor medio de humedad el 3.6 % con un margen de confianza de ± 0.2 %.

- FINDET 1214N/23 de Kao Corporation S.A. (Japón). Es una mezcla de alcoholes grasos etoxilados, tensioactivos no iónicos, de fórmula molecular promedio promedio $C_{16.2}E_{11}$ y un valor HLB estimado de 14.4. Se usa directamente sin tratamiento previo. Entre sus propiedades físicas y químicas reseñamos el color blanco, el estado sólido a 20 °C, un pH de entre 6 y 8 (en disolución al 5% en peso), una densidad de 1,007 g/cm³ (a 40 °C), una viscosidad de entre 25 y 100 cP (a 40 °C) y facilidad de disolución en agua fría. Su contenido en agua es de menos de 0,3 %.

- LAS (alquilbenceno sulfonato lineal) de Kao Corporation S.A. (Japón). Es un tensioactivo aniónico muy frecuente con una longitud de cadena carbonada de entre 11 y 14 carbonos (según datos del fabricante).

• También se usaron los tensioactivos no iónicos de grado técnico recogidos en la *Tabla II.1* junto a algunas de sus propiedades.

• Finalmente, en la *Tabla II.2* se presentan varios tensioactivos iónicos puros, tanto catiónicos como aniónicos, usados en el estudio del comportamiento físico con la temperatura de mezclas catiónicas.

Tipo	Fñ	HLB	Sñ		P _{sol} t _{sol}
Synperonic A11		C ₁₃₋₁₅ OE ₁₁	13.9	Uniquema®	~84 °C
Synperonic A20		C ₁₃₋₁₅ OE ₂₀	16.2	Uniquema®	>105 °C
Brij 35		C ₁₂ OE ₂₃	16.9	Uniquema®	~91 °C
Brij 78		C ₁₈ OE ₂₀	15.3	Uniquema®	>105 °C

Tabl.1 : Otros tensioactivos comerciales no iónicos utilizados.

Tipo	Fñ	Ala	Sñ		P _{sol} K _f °C
bromuro de dodeciltrimetilamonio		C ₁₅ H ₃₄ NBr	DTAB	Lancaster®	<0 x
bromuro de tetradeciltrimetilamonio		C ₁₇ H ₃₈ NBr	TTAB	Fluka®	13
bromuro de hexadecil- o cetiltrimetilamonio		C ₁₉ H ₄₂ NBr	CTAB	Fluka®	28
dodecilsulfato sódico		C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	SDS	Merck®	17
laurato sódico		C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Na	SLa	Sigma®	27
miristato sódico		C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Na	SMy	Sigma®	45
palmitato sódico		C ₁₆ H ₃₁ O ₂ Na	SPa	Sigma®	58
estearato sódico		C ₁₈ H ₃₅ O ₂ Na	SSt	Sigma®	70
laurato de litio		C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Li	SLi	*	95
laurato de tetrametilamonio		C ₁₆ H ₃₅ NO ₂	TMALa	*	<0

*Ambos tensioactivos fueron preparados a partir del ácido laúrico (Fluka®) y las respectivas bases: hidróxido de litio (Sigma®) e hidróxido de tetrametilamonio (Sigma®).

Tabl.2 : Otros tensioactivos comerciales no iónicos utilizados.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES ESTUDIADAS.

2.2.1. PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES.

Las emulsiones siempre se prepararon añadiendo los diferentes componentes en el orden siguiente: en primer lugar la grasa, a continuación el emulsionante y finalmente el agua, completando el volumen hasta los 60 mL.

La agitación se realizó mecánicamente con un agitador u homogeneizador mecánico denominado Ultraturrax T25 de la casa IKA-WERKE, que consta de un selector de velocidad de agitación con varias posiciones entre 11.000 y 24.000 r.p.m. y que posibilita la formación de la emulsión al disminuir progresivamente el tamaño de las gotas a través de un esfuerzo de cizalla que provoca la ruptura de gotas grandes para dar lugar a varias gotas más pequeñas.

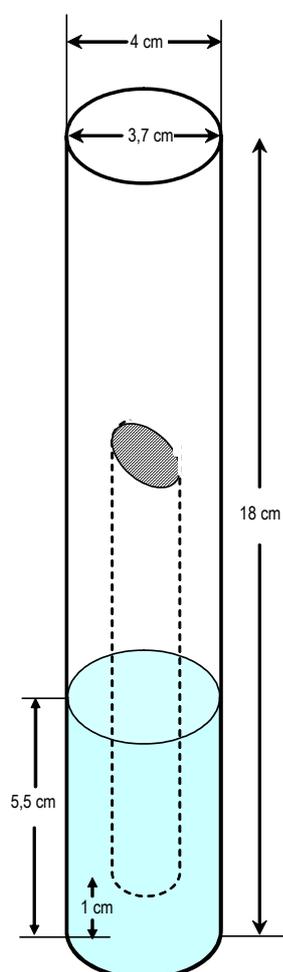
Dentro del rango de velocidades y tiempos de agitación, las emulsiones se preparan agitando los tres componentes indicados durante 1 minuto a 13.000 r.p.m. (posición 2 del equipo). La elección de este tiempo y velocidad-potencia del equipo se fundamenta en que, de este modo, como indican Abismäil et al. (1998), se elimina una posible fuente de variabilidad en los resultados al asegurar, con un elevado margen de confianza, la independencia respecto de estos valores del tiempo y la velocidad de agitación en la preparación de la emulsión. Aumentando el tiempo de agitación o la velocidad no se producen variaciones en las propiedades de las emulsiones resultantes.

Con el objetivo de optimizar el método de preparación de emulsiones, se realizaron pruebas sobre el tipo de vaso empleado en la preparación de las emulsiones y su posición respecto de la cabeza del agitador mecánico. Así, se probaron dos tipos de vaso: un tubo de vidrio de diseño especial alargado, con las dimensiones características mostradas en la *Figura II.3* y un vaso de precipitado de 250 mL, y, por otra parte, se modificó la distancia entre la cabeza de agitación y el fondo del vaso, situando la cabeza a unos 15 mm del fondo del vaso y a unos 5 mm del mismo. Con el vaso de precipitado las distribuciones de tamaños de gota resultaban muy heterogéneas y poco reproducibles y por tanto no parece conveniente, ni siquiera, establecer aquí un valor medio. Los resultados obtenidos para el caso del tubo con diseño especial, el diámetro de Sauter calculado a partir de la distribución de tamaños de gota, se muestran tabulados a continuación:

DIÁMETRO DE SAUTER (μm)		
F_{ag}	$D_{3,2}$	
	5 m	15 m
TRIBUTIRINA 1%	4.42	5.34
TRIOLEÍNA 1%	2.62	2.77

Tbl.3 : Influencia de la geometría en la agitación. Variación del $D_{3,2}$.

A la vista de estos resultados y de las conclusiones anteriores se usarán para todas las preparaciones unos vasos de vidrio especiales con las dimensiones características mostradas en la *Figura II.3* y se colocará la cabeza del agitador Ultraturrax siempre en la misma posición a 0.5 cm del fondo del vaso. Se elimina así una posible fuente de variabilidad en los resultados.



Figl.3 : Recipiente empleado y geometría de la agitación con Ultraturrax.

2.2.2. PROCEDIMIENTO PREPARATIVO DEFINITIVO. REPRODUCIBILIDAD DE LAS EMULSIONES.

Se estableció definitivamente, a partir de los resultados obtenidos en el estudio anterior, el procedimiento a emplear para la preparación de todas las emulsiones que fueron objeto de estudio. Dicho procedimiento se resume en la *Tabla II.4*. Es importante indicar que tras cada preparación el equipo de agitación fue cuidadosamente limpiado con un para de enjuagues con agua caliente, otro con un disolvente orgánico para solubilizar posibles restos de grasa y finalmente con agua destilada.

Orden de adición de componentes	1º) grasa – 2º) emulsionante – 3º) agua
Mecanismo	Ultraturrax (agitación mecánica)
Intensidad del tratamiento	13000 r.p.m. durante 1 minuto
Recipiente	Vaso de diseño especial (<i>Figura II.3</i>)
Geometría	Cabeza agitadora a 5 mm del fondo del vaso

Tabl.4 : Resumen de las condiciones de preparación de las emulsiones.

Siguiendo el procedimiento descrito se ha conseguido una buena reproducibilidad en las propiedades de las emulsiones resultantes, tal y como demuestra el análisis de la distribución de los diámetros de las series de muestras preparadas en unas determinadas condiciones respecto al valor medio de todas ellas (ver *Figuras desde II.4 a II.6*) y las distribuciones de tamaño de gota (ver *Figuras II.7 y II.8*). Este aspecto se analizará con más profundidad más adelante, en el capítulo de resultados.

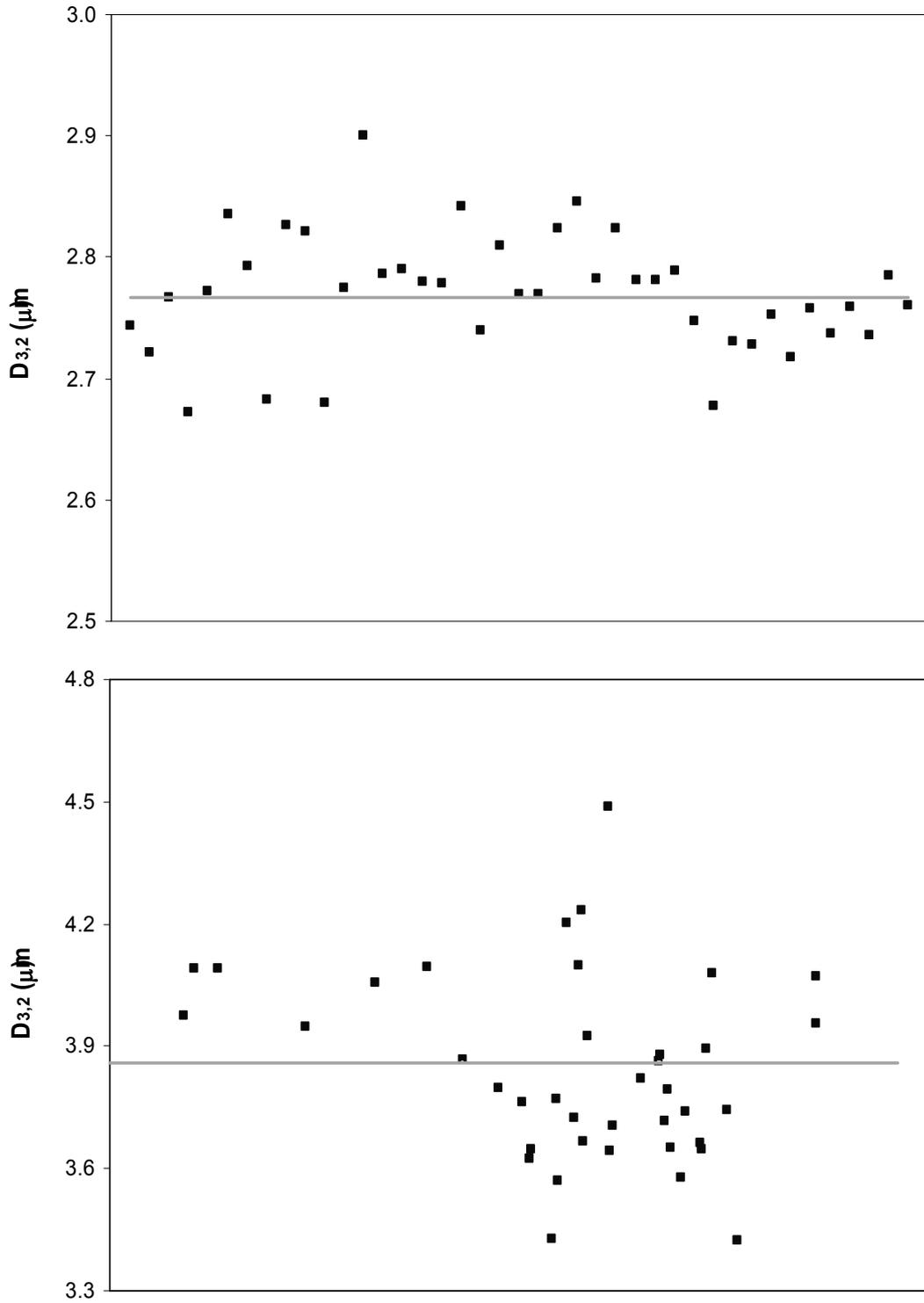


Fig.4 : Diámetro de Sauter de emulsión de trioleína al 1% (arriba) y al 3% (abajo).

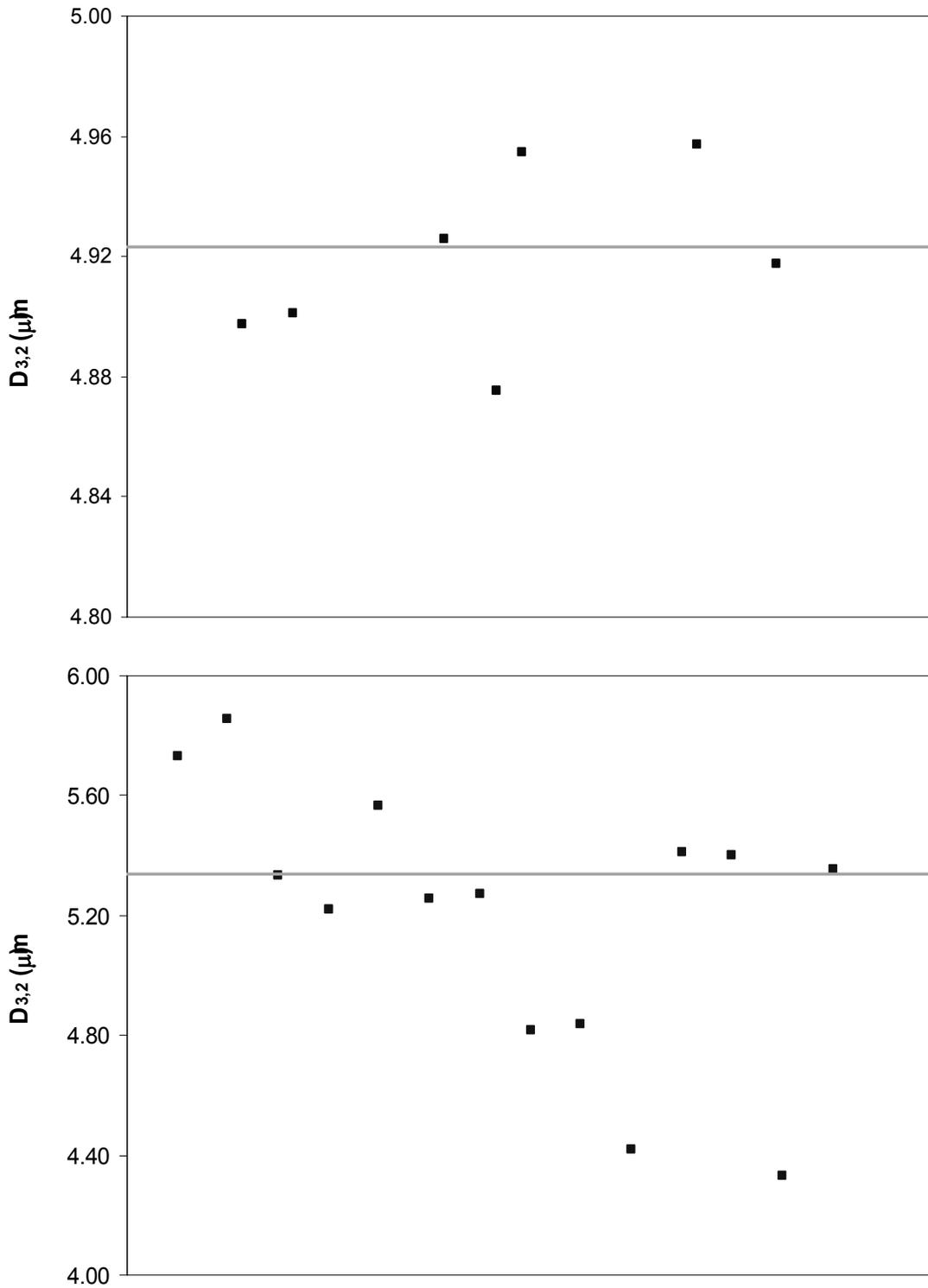


Fig.5 : Diámetro de Sauter de emulsión trioleína al 5% (arriba) y de tributirina al 1% (abajo).

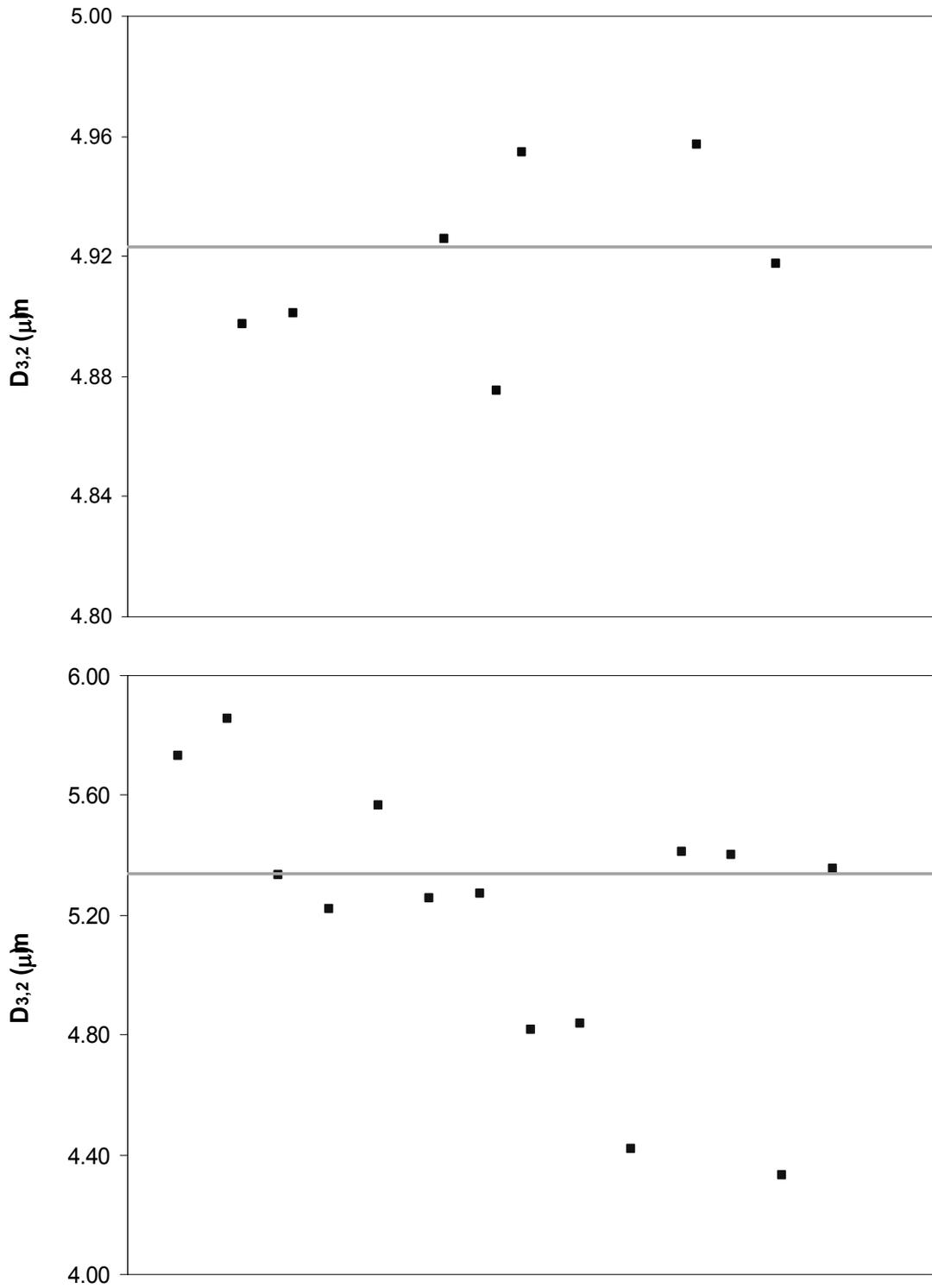


Fig. 6 : Diámetro de Sauter de emulsión de tributirina al 3% (arriba) y al 5% (abajo).

También se muestran a continuación las distribuciones de tamaños de partícula para cada caso. En el eje de abscisas se representa el porcentaje en volumen respecto del total analizado, mientras que en el eje de ordenadas se encuentran los tamaños en micras.

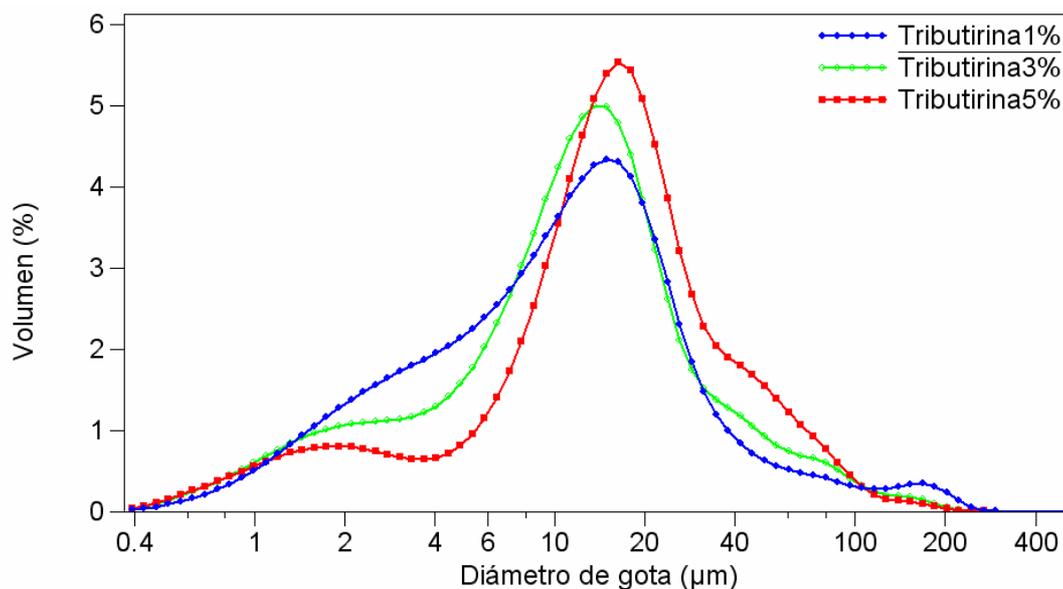


Fig.7 : Distribución de tamaños de gota para emulsiones de tributirina. Influencia de la concentración de fase dispersa.

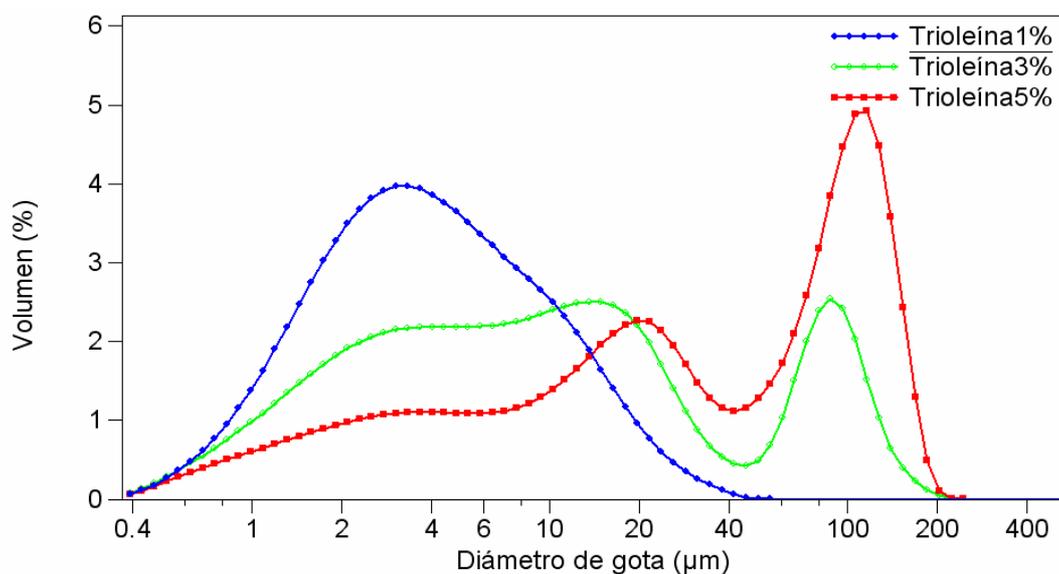


Fig.8 : Distribución de tamaños de gota para emulsiones de trioleína. Influencia de la concentración de fase dispersa.

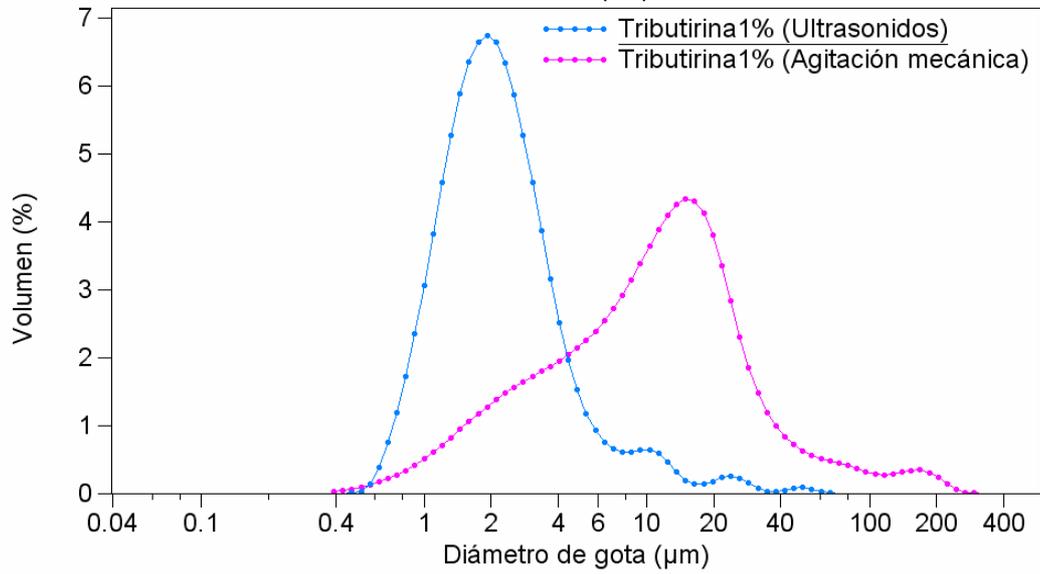
CAPÍTULO II

Finalmente, para emulsiones con un 1 % en volumen de fase dispersa, se ha realizado la comparación entre la preparación por ultrasonidos y la preparación por agitación mecánica tanto para las distribuciones de tamaños de gota (*Figuras II.9 a II.10*) como para los valores medios de $D_{3,2}$ obtenidos en cada caso (*Tabla II.5*). El equipo de ultrasonidos es el modelo VIRSONIC 300, de la casa VIRTIS, compuesto por un generador y el correspondiente convertidor o sonda. Tiene una frecuencia de 20 KHz y una potencia de 400 w. Se respetan en la preparación de la emulsión las posiciones y distancias indicadas para el agitador mecánico y el tratamiento dado se prolonga, igualmente, durante un minuto.

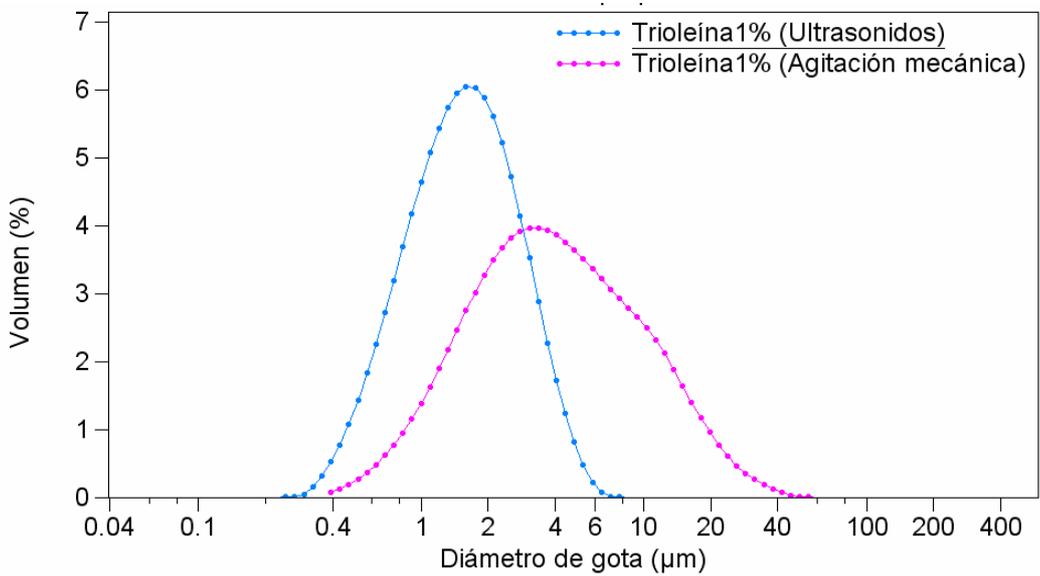
VALORES MEDIO DE LOS DIÁMETROS DE SAUTER (μm)		
Fase	Método	
	Ultrasonidos	Agitación
TRIBUTIRINA 1%	1.85	4.42
TRIOLEÍNA 1%	1.28	2.62

Tab. 5 : Comparación del diámetro de Sauter de la emulsión resultante según haya sido preparada por ultrasonidos o agitación mecánica con Ultraturrax.

Viendo los resultados se comprueba que las distribuciones de tamaños de gota tienen forma parecida, si bien las correspondientes a la agitación mecánica presentan mayor grado de polidispersidad, manteniendo la forma gaussiana, y tienen un tamaño de gota algo mayor. La elección del método de agitación se justifica por su uso a nivel industrial y el menor gasto energético.



Fgl.9 : Comparativa de las distribuciones de tamaños de gota de emulsiones de tributirina al 1% preparadas con ultrasonidos y agitación mecánica con Ultraturrax.



Fgl.10 : Comparativa de las DSD de emulsiones de trioleína al 1% preparadas con ultrasonidos y agitación mecánica con Ultraturrax.

2.2.3. TABLA RESUMEN DE TODAS LAS EMULSIONES PREPARADAS.

Se han preparado emulsiones del tipo O/W utilizando agua calidad Milli-Q® como fase continua y dos triglicéridos como fase grasa, tributirina y trioleína, a diferentes concentraciones. En la *Tabla II.6* se muestra la composición de las diferentes emulsiones preparadas en esta investigación.

CONCENTRACIÓN EN FASE GRASA DE LA EMULSIÓN			1 %
PROCEDIMIENTO DE AGITACIÓN			Ultraturrax
FASE GRASA	VOLUMEN	EMULSIONANTE	CANTIDAD
Trioleína	0.6 mL	Goma Arábica	0.060 g
Tributirina	0.6 mL	Goma Arábica	0.060 g
Trioleína	0.6 mL	Glucopón 650	0.006 g
Trioleína	0.6 mL	Glucopón 650	0.012 g
Trioleína	0.6 mL	Glucopón 650	0.018 g
Trioleína	0.6 mL	Findet 1214N/23	0.006 g
Trioleína	0.6 mL	Findet 1214N/23	0.012 g
Trioleína	0.6 mL	Findet 1214N/23	0.018 g
CONCENTRACIÓN EN FASE GRASA DE LA EMULSIÓN			3 %
PROCEDIMIENTO DE AGITACIÓN			Ultraturrax
FASE GRASA	VOLUMEN	EMULSIONANTE	CANTIDAD
Tributirina	1.8 mL	Goma Arábica	0.060 g
Trioleína	1.8 mL	Goma Arábica	0.060 g
Trioleína	1.8 mL	Glucopón 650	0.006 g
Trioleína	1.8 mL	Glucopón 650	0.012 g
Trioleína	1.8 mL	Glucopón 650	0.018 g
Trioleína	1.8 mL	Findet 1214N/23	0.006 g
Trioleína	1.8 mL	Findet 1214N/23	0.012 g
Trioleína	1.8 mL	Findet 1214N/23	0.018 g

Tabla 6 : Emulsiones preparadas.

CONCENTRACIÓN EN FASE GRASA DE LA EMULSIÓN			5 %
PROCEDIMIENTO DE AGITACIÓN			Ultraturrax
FASE GRASA	VOLUMEN	EMULSIONANTE	CANTIDAD
Trioleína	3.0 mL	Goma Arábica	0.060 g
Tributirina	3.0 mL	Goma Arábica	0.060 g
Trioleína	3.0 mL	Goma Arábica	0.180 g
Trioleína	3.0 mL	Goma Arábica	0.300 g
Trioleína	3.0 mL	Glucopón 650	0.006 g
Trioleína	3.0 mL	Glucopón 650	0.012 g
Trioleína	3.0 mL	Glucopón 650	0.018 g
Trioleína	3.0 mL	Findet 1214N/23	0.006 g
Trioleína	3.0 mL	Findet 1214N/23	0.012 g
Trioleína	3.0 mL	Findet 1214N/23	0.018 g

Tab.6 (t) : Emulsiones preparadas.

La cantidad de emulsión preparada fue siempre de 60 mL para eliminar la influencia del nivel de líquido en el sistema de agitación.

2.3. DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES.

2.3.1. ENVEJECIMIENTO.

En los estudios de estabilidad de las emulsiones en función del tiempo transcurrido desde la preparación, las muestras simplemente se cerraban y se situaban en oscuridad a temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C), tomándose muestras cada cierto tiempo para poder estudiar la evolución de la distribución de tamaño de gota.

2.3.2. DESESTABILIZACIÓN CON LA TEMPERATURA.

En los estudios de estabilidad de las emulsiones en función de la temperatura las muestras, una vez preparadas en el tubo adecuado, se introducían en tubos de ensayo y éstos a su vez en un baño termostático a una temperatura determinada durante el tiempo planificado, tomándose muestras cada cierto tiempo para poder estudiar la evolución de la distribución de tamaño de gota. El baño termostático empleado es de la casa SELECTA equipado con un termostato TECTRON.

2.3.3. DESESTABILIZACIÓN MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN.

Se estudió la desestabilización de emulsiones al someter a estas a procesos de centrifugación combinando diferentes tiempos y velocidades. En los estudios de estabilidad de las emulsiones con la centrifugación las muestras, una vez preparadas por el procedimiento habitual, se introducían en tubos de ensayo con unas propiedades adecuadas (modelo TRIMEX®) y dimensiones específicas para la centrifuga empleada (modelo CENTROMIX de SELECTA®). Las réplicas para una misma emulsión se han realizado con el menor intervalo de tiempo entre unas y otras con el fin de minimizar la posible influencia del envejecimiento, y, en cualquier caso, la aceptación de esta posible incidencia parece más oportuna que la variación introducida por la toma de muestras de varias preparaciones.

Por otra parte, para la obtención del factor centrífugo, el número de veces que la fuerza centrífuga supera a la fuerza de gravedad, hay que partir de la fuerza centrífuga cuyo valor viene expresado por:

$$F_c = m \omega^2 R \quad [2.1]$$

donde m es la masa del cuerpo.

Al compararla con la fuerza gravitatoria se deduce que el factor centrífugo se expresa como:

$$C = \frac{F_c}{p} = \frac{m \omega^2 R}{mg} = \frac{\omega^2 R}{g} = \frac{4\pi^2 N^2 R}{60^2 g} \quad [2.2]$$

donde:

C = Factor centrífugo.

F_c = Fuerza centrífuga (Kg.).

P = Peso del objeto o partícula (Kg.).

m = masa del cuerpo (Kg.).

g = aceleración de la gravedad (= 9.81 m/ seg²).

ω = velocidad angular (radianes/ seg.).

R = Radio de giro (m).

N = r.p.m.

No obstante para el cálculo aproximado puede utilizarse la expresión:

$$C = \frac{R N^2}{900} \quad [2.3]$$

El factor centrífugo se denomina también como "G" ó "Z", planteando que una centrífuga genera un campo centrífugo de tantas "G". Introduciendo las condiciones particulares y disposición de nuestro modelo de centrífuga, con un radio de giro de 0.09 metros se ha determinado el factor centrífugo en función de la velocidad de centrifugación, que será necesario para posteriores cálculos.

2.4. DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE GOTA EN EMULSIONES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE LUZ LÁSER.

La distribución de tamaños de gota (en inglés Droplet Size Distribution o DSD) informa sobre la cantidad de gotas de cada tamaño que tiene la muestra de la emulsión medida. Las distribuciones se pueden expresar como porcentaje del número de gotas de un determinado tamaño, porcentaje del volumen de gotas de un tamaño o porcentaje del área interfacial en función del tamaño de gota. Al mismo tiempo se pueden representar funciones acumuladas o diferenciales.

A partir de las distribuciones se pueden obtener diversos valores medios o parámetros característicos del tamaño de las gotas de la emulsión estudiada. El parámetro que se utiliza en este estudio es el diámetro de Sauter, $D_{3,2}$, valor medio del diámetro basado en la relación volumen-superficie de la partícula. Dicho parámetro puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^2} \quad [2.3]$$

siendo n_i el número de partículas de un determinado tamaño de diámetro d_i .

Con ambos datos, distribución de tamaños de gota y $D_{3,2}$, además de con otros obtenidos con otras técnicas basadas en diferentes principios, se puede caracterizar las emulsiones y seguir el proceso de desestabilización de una emulsión ante diferentes causas de desestabilización, objeto principal de este trabajo de investigación.

Para obtener las distribuciones de tamaños de gota de una emulsión se puede recurrir a diversos procedimientos, tal y como se ha indicado en la introducción. En este trabajo se ha empleado la difracción de luz láser, que permite obtener, tras el procesado matemático de las medidas primarias, las distribuciones indicadas. Dicho procedimiento, así como el equipo necesario se describen un poco más adelante.

2.4.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN LÁSER.

Se usa un equipo para la determinación de distribuciones de tamaño de partícula o gotas en suspensión basado en la difracción de luz láser. Se trata del modelo COULTER LS-230, de la casa BECKMAN COULTER. Este equipo permite medir partículas o gotas cuyo diámetro esté comprendido entre 0,04 y 2000 μm . Cuenta, además, con un módulo especial que permite la medida entre 0,04 y 0,4 μm , rango para el cual la difracción de láser no es eficaz, a la vez que permite una mayor precisión en los tamaños cercanos a 1 μm . Dicho módulo, conocido por PIDS, está basado en la medida de la intensidad de la difracción de luz polarizada.

El equipo del que se dispone para la determinación de distribuciones de tamaño de gota en emulsiones, que como se ha indicado es el COULTER LS-230, de la casa BECKMAN COULTER, se basa en los dos fenómenos anteriormente descritos para realizar las correspondientes medidas.

Un esquema del mismo se refleja en la *Figura II.11*, donde se distinguen fundamentalmente las siguientes partes:

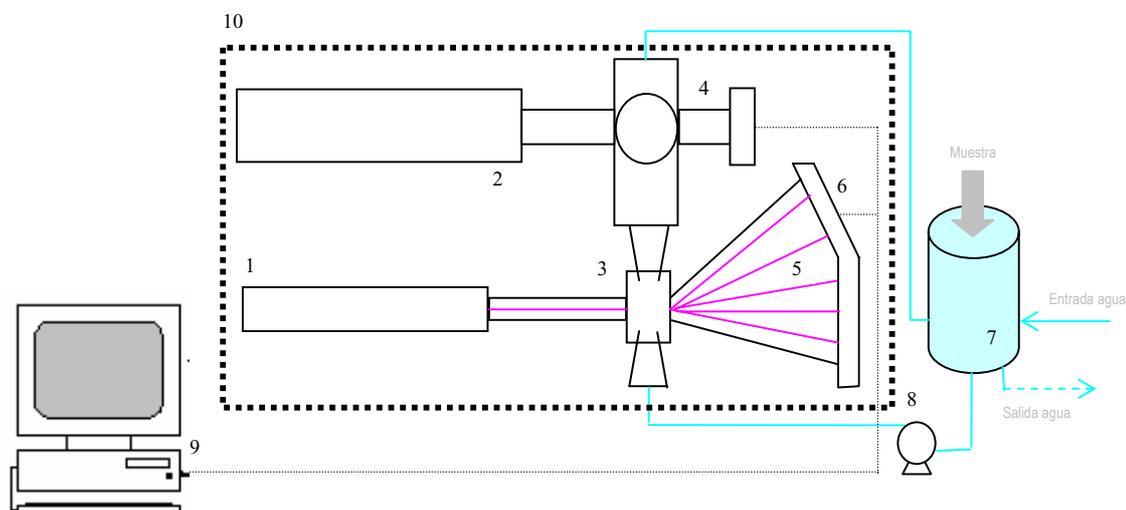


Fig.11 : Esquema del COULTER LS-230.

1. Generador del haz de luz láser

2. Generadores de luz monocromática polarizada (PIDS)
3. Celda de medida para difracción láser
4. Celda de medida para sistema PIDS
5. Haz de luz láser
6. Detectores para la luz láser difractada
7. Depósito externo al que se le adiciona la muestra
8. Bomba centrífuga que impulsa el fluido de transporte del sistema de medida
9. Ordenador personal (que analiza los datos aplicando los modelos ópticos adecuados y desde que se controlan los parámetros del equipo)
10. Carcasa que aísla la parte óptica del equipo

La muestra es añadida en cantidad suficiente al depósito externo (7) donde se diluye en el fluido de transporte, que puede ser agua de la red o destilada. La bomba (8) impulsa dicho fluido hacia el interior del módulo óptico. Allí la muestra circula por el interior de la celda de medida (3), donde es iluminada por el haz láser (5) que se difracta por efecto de las partículas o gotas en suspensión. La luz difractada llega a los detectores (6) dispuestos de forma que en varios grupos cubren los posibles ángulos. A continuación el fluido a analizar llega a la celda del sistema PIDS (4) donde es iluminado por tres haces de luz monocromática (tres longitudes de onda diferentes) polarizada en el plano vertical y horizontal. Los datos de difracción láser y del sistema PIDS se analizan en conjunto para dar un resultado único. Mediante un ordenador personal (9) se convierten los datos que proporciona el equipo (intensidad de luz por canal, cada canal corresponde a un ángulo) en distribuciones de tamaño de partículas en la muestra mediante la aplicación a los datos del módulo matemático citado.

El módulo PIDS puede desconectarse del equipo ya que actúa de manera complementaria al de la difracción de luz láser. Así en determinadas medidas se puede prescindir del mismo y realizar las determinaciones sólo con el sistema de difracción de luz láser. Es útil en el caso de que los tamaños a medir sean mayores a una micra o bien no se requiera una precisión muy elevada de las medidas.

2.4.2. PROCEDIMIENTO OPERATORIO.

El proceso de medida de una emulsión en el equipo descrito anteriormente consta de las siguientes etapas:

1. Encendido del equipo, apertura del grifo de la red de suministro de agua o del depósito de agua destilada.
2. Conexión del ordenador personal que controla el aparato y carga del software correspondiente y de los parámetros que regulan el proceso.
3. Puesta en funcionamiento de la bomba del circuito haciendo circular el agua por el circuito a través de todo el sistema hasta asegurar que éste se encuentre perfectamente limpio y sin ninguna burbuja de aire. En condiciones normales no es necesario realizar una limpieza adicional a la que realiza el propio equipo, aunque periódicamente será necesario realizar ciclos de limpieza específicos de mantenimiento con productos adecuados para ello.
4. El ciclo de medida en sí comprende los siguientes pasos:
 - a. Medida del ruido eléctrico (señal emitida con el láser apagado) de los detectores, de forma que luego pueda ser sustraída a la señal que emitan los detectores cuando el haz de luz láser incida sobre ellos.
 - b. Auto alineamiento del haz láser para que permita una medida fina del ángulo de difracción.
 - c. Medida de la señal debida al fluido de transporte (blanco), en nuestro caso agua pura, e incluso partículas de polvo sobre la lente, etc., que luego debe ser sustraída también de la señal producida por la muestra.
 - d. Medida de la cantidad de muestra necesaria. Al tiempo que se va añadiendo la muestra el propio sistema detecta el momento en que la cantidad de muestra añadida es suficiente para la realización de la medida y proporcionar así unos resultados fiables. Si se añadiese poca muestra la relación señal/ruido sería demasiado baja, mientras que si se adicionase una cantidad elevada, la luz difractada por una partícula podría ser nuevamente difractada por otra, enmascarando los resultados reales.

- e. Medida de la señal debida a la muestra y auto procesamiento de los datos procedentes de los receptores en el ordenador, con auto registro inmediato de los resultados obtenidos.
- f. Ciclo de limpieza, en el que se renueva todo el fluido de transporte (agua) y se elimina la muestra que fue añadida. Además se inyecta agua a presión y aumenta la velocidad de la bomba para facilitar la limpieza del circuito y el depósito de adicción de muestra. El equipo detecta la señal durante el ciclo, de modo que mantiene la circulación del fluido, renovándolo, hasta que obtiene unos valores similares a los del blanco.

2.4.3. ANÁLISIS DE POSIBLES EFECTOS DE LA BOMBA DEL CIRCUITO SOBRE LAS MEDIDAS REALIZADAS.

Se consideró como elemento potencialmente capaz de afectar a las medidas en el equipo a la bomba del circuito, de tipo centrífuga, que impulsa al fluido que transporta a la muestra objeto del análisis. Como se ha indicado con anterioridad, la muestra a medir se diluye en agua que circula por el interior del equipo en un circuito que permanece cerrado en el transcurso de la medida y cuyo volumen aproximado es de 1,7 litros.

En principio se plantearon dos fenómenos por los que las medidas pueden verse afectadas: a) por el calentamiento de la muestra debido al aumento de la temperatura del agua de transporte, que a su vez se debe a la presencia de la bomba en funcionamiento, y b) por la presencia de burbujas de aire provocadas por la bomba al impulsar el agua en el momento de llenado del circuito.

En lo que respecta al primer fenómeno, aunque la bomba es pequeña, al ser de tipo centrífuga y considerando que la cantidad de agua del circuito no es muy grande, se planteó la posibilidad de un calentamiento progresivo del agua de transporte del circuito por el efecto de la disipación de energía por parte de la bomba. Esto a su vez provocaría el calentamiento de la muestra a medir y, por tanto, influiría en los resultados finales. Por ello se planteó el seguimiento de la temperatura del agua en función del tiempo de circulación, considerando distintos valores de la potencia de trabajo de la bomba.

Así el seguimiento se realizó para unos valores de la potencia de la bomba que correspondían al 31%, 62% y 93% de su potencia nominal, lo que se puede traducir en unos caudales de 7.7, 11.4 y 15.2 L/min, respectivamente. El rango de tiempo de seguimiento fue de dos horas desde el momento de llenado del circuito.

Los resultados obtenidos (*Figura II.12*) demuestran que el calentamiento no es nada despreciable, puesto que en dos horas la temperatura del agua aumenta entre 10 y 15 °C aproximadamente, en función de los respectivos valores de potencia de la bomba.

Con este resultado se llega a la conclusión de que las medidas han de realizarse lo más rápidamente posible desde el llenado del circuito para minimizar así el calentamiento del agua del circuito y su correspondiente efecto sobre la muestra a analizar.

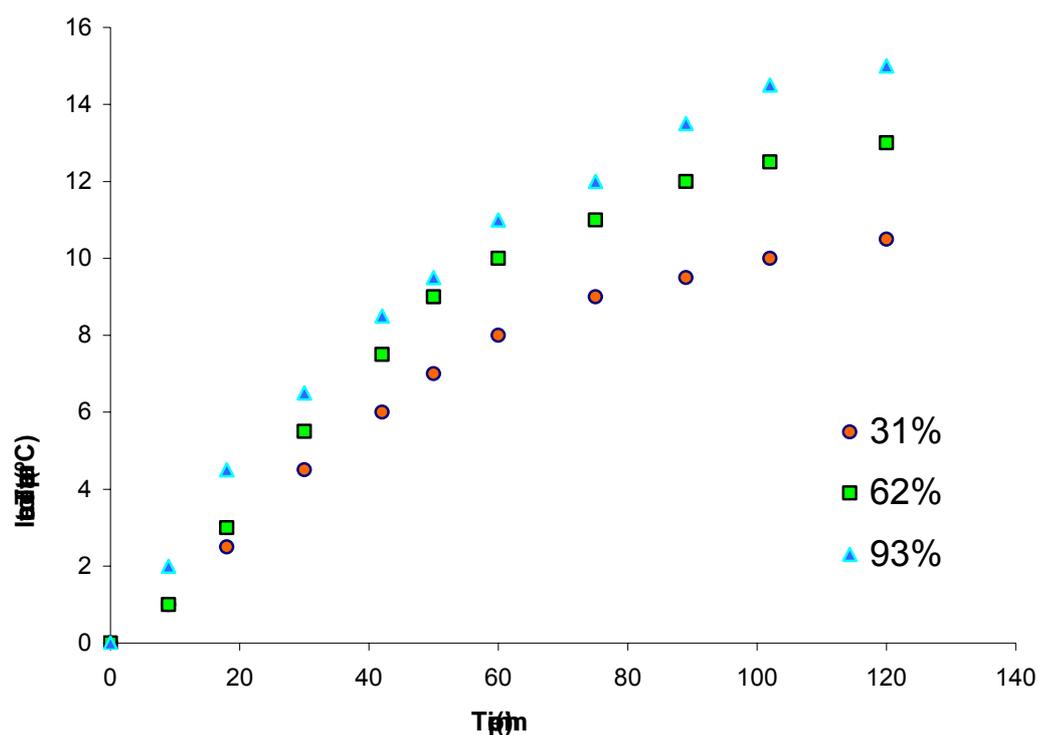


Fig.12 : Calentamiento del agua del circuito por efecto de la bomba.

En lo referente al segundo fenómeno, en primer lugar se realizó un seguimiento visual de la parte del circuito que queda al descubierto en un tramo de goma traslúcida y

en el depósito principal en el que se introduce la muestra. Se observó la presencia de burbujas en los 2-3 primeros minutos desde el llenado del circuito, lo que nos llevó a considerar un seguimiento más en profundidad de la posible presencia de pequeñas burbujas, no perceptibles visualmente, que pudieran estar presentes en algún punto del circuito y afectar a la realización de las medidas, puesto que el tamaño de esas burbujas se encuentra dentro del rango de valores de los resultados que se obtiene y la influencia es directa, pudiéndose falsear completamente los resultados obtenidos.

Se plantearon experimentos en los que se medía un “blanco”, considerando como tal el agua del circuito sin ninguna muestra. Se realizó un programa de medida específico para estos casos que ofrece el equipo y se realizaron los seguimientos de la presencia de burbujas y su tamaño en función del tiempo de circulación desde el llenado del circuito y la potencia de funcionamiento de la bomba.

Los resultados muestran en primer lugar que el tamaño medio de las burbujas de aire se sitúa siempre en torno a los 100 μm , de acuerdo a una distribución normal, tamaño éste que está dentro del rango de los tamaños tipo de las emulsiones que se miden, por lo que se hace inevitable evitar su presencia en el proceso de medida. Por otro lado se comprueba que a potencias superiores al 40% la presencia de burbujas se mantiene durante más de 10 minutos, mientras que a potencias menores desaparecen pasados unos 5-8 minutos en función de la potencia de la bomba.

Por lo tanto se deduce que para minimizar la presencia de burbujas la potencia de la bomba debe ser lo menor posible y que es necesario esperar unos minutos, en función de la potencia de trabajo, para realizar la medida.

Finalmente, hay que considerar que el agua debe circular a una velocidad lo suficientemente elevada para que la medida sea fiable, evitando que haya cúmulos de partículas o gotas de las muestras a lo largo del circuito debido a una velocidad muy reducida que favorezca su deposición, e, igualmente, que la muestra circule continuamente, logrando que cada elemento diferencial de volumen de la misma pase por delante de la cápsula de medida en repetidas ocasiones, tal y como requiere el procedimiento de medida que sigue el equipo. Esto hace que el valor de la potencia de la bomba no pueda ser muy reducido, en contraposición al valor que podría establecerse al considerar el efecto de la bomba en la aparición de burbujas.

Se pueden resumir los resultados obtenidos de la siguiente manera: por un lado es aconsejable una reducida potencia de la bomba y una medida rápida desde el llenado del circuito para evitar el calentamiento del agua del circuito, por otro lado es necesario un tiempo mínimo de espera y a la vez es favorable una potencia reducida para eliminar la presencia de burbujas de aire en el circuito, y, además, hay que considerar que se requiere un valor de la potencia de la bomba lo suficientemente elevado para asegurar la correcta circulación del agua y la muestra diluida por el circuito.

Con todo ello se llegó a la conclusión de que el valor óptimo de la potencia de la bomba se encuentra en el 31% aproximadamente de la potencia nominal y se establece un período de 8 minutos desde el llenado del circuito para realizar la medida, suficiente para tener certeza de la ausencia total de burbujas y no lo suficientemente elevado como para provocar un calentamiento significativo del agua (sólo sería de aproximadamente 1°C). Por consiguiente, se establecen estos valores dentro del protocolo de medida en el equipo.

2.5. EQUIPAMIENTO ÓTICO EMPLEADO.

Se ha empleado un microscopio óptico binocular/trinocular, modelo TOPIC de la casa CETI, con cuatro objetivos de 4x, 10x, 40x y 100x (objetivo de inmersión en aceite), un adaptador para cámara fotográfica y un set de polarización incorporado. La lámpara es de 12V y 20W. Se han acoplado dos cámaras digitales: el modelo COOLPIX 770 de NIKON con 2,5 Mpixel y el modelo CANON EOS 600, reflex digital con 6,9 Mpixel.

En el estudio de la estabilidad de emulsiones se ha realizado un seguimiento visual de las muestras y se han realizado fotografías para intentar caracterizar mediante imágenes las emulsiones preparadas y el proceso de desestabilización de las mismas, incluyendo la posible aparición de fenómenos como el cremado o la sedimentación [Chanamai, 2000].

Con el objetivo de cuantificar esta caracterización visual se realizan fotografías con el microscopio de muestras de emulsiones sometidas a procesos de desestabilización, de manera que sus dimensiones puedan ser establecidas visualmente al realizar una comparación con un escalímetro [Isaacs, 1992].

Igualmente se han realizado microfotografías de las muestras de cristal líquido durante la determinación de los diagramas de fase. Para la detección de dichos cristales líquidos se han observado las muestras susceptibles de contenerlos entre polarizadores cruzados para detectar la presencia de birrefringencia.

2.6. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE GRASA EMULSIONADA.

Se llevaron a cabo experimentos para determinar la cantidad de grasa que formaba parte de la emulsión a partir de la cantidad de grasa adicionada al sistema a emulsionar, con el objetivo de poder relacionar mejor el tamaño de gota de las emulsiones preparadas con la cantidad de grasa presente y por tanto llegar a obtener el área interfacial específica.

Se observa que siempre queda una pequeña cantidad de grasa sin emulsionar una vez finalizado el procedimiento de preparación de la emulsión. Este hecho es más frecuente en el caso de grasas con una densidad inferior a la del agua, puesto que tienden a situarse en la superficie y no son agitadas en su totalidad durante la agitación mecánica.

Es por ello que no toda la cantidad de grasa medida y adicionada al sistema a emulsionar va a formar parte de la emulsión formada, y, por tanto, es muy importante determinar la cantidad no emulsionada para no considerarla en el cálculo del área interfacial específica y no falsear los resultados obtenidos.

Se planteó una recuperación de la grasa por extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico [Pablos, 1999], fue usado hexano, una vez que la emulsión estaba preparada, considerando que la grasa emulsionada no sería disuelta en la fase orgánica dado que está estabilizada y recubierta por la “gruesa” capa estabilizante del emulgente (goma arábiga). Así se procedía a sucesivas extracciones en un embudo de decantación, para finalmente evaporar el disolvente orgánico en un rotavapor y obtener la cantidad de grasa pura no emulsionada. Se realizaron, previamente, unos ensayos con un blanco de trioleína pura para detectar posibles errores en el procedimiento de extracción, determinando que el error no alcanzaba el 1% en peso de la cantidad recuperada.

Se realizaron ensayos para varias concentraciones de trioleína y se encontró que la cantidad no emulsionada se situaba de manera variable entre el 5 y el 10%. Considerando que el error observado al extraer un blanco correspondía al 1% la variabilidad resultante es notable y habrá que considerar con cautela estos valores en el cálculo del área superficial.

2.7. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

2.7.1. INTRODUCCIÓN Y MÉTODO EMPLEADO.

La tensión superficial es una magnitud macroscópica físicamente medible. Su origen está en la fuerza de atracción intermolecular que opera entre las moléculas de un líquido. Para aumentar la superficie del líquido, se exige una energía para superar ésta fuerza de atracción. El trabajo requerido para aumentar la superficie por unidad de área se llama trabajo superficial específico. El valor y la dimensión de esta cantidad son iguales a la tensión superficial, esta se define como la fuerza que ejerce la superficie de los líquidos sobre un borde rectilíneo de longitud determinada.

En esta investigación, los valores de la tensión superficial se han medido utilizando el método estático, en el que la interfase aire-disolución no cambia de tamaño. Dentro de los métodos estáticos se ha usado el método de la lámina o de Wilhelmy que no necesita una posterior corrección de los datos obtenidos.

En la *Figura II.13* se representa un esquema del proceso de contacto entre el líquido y la placa:

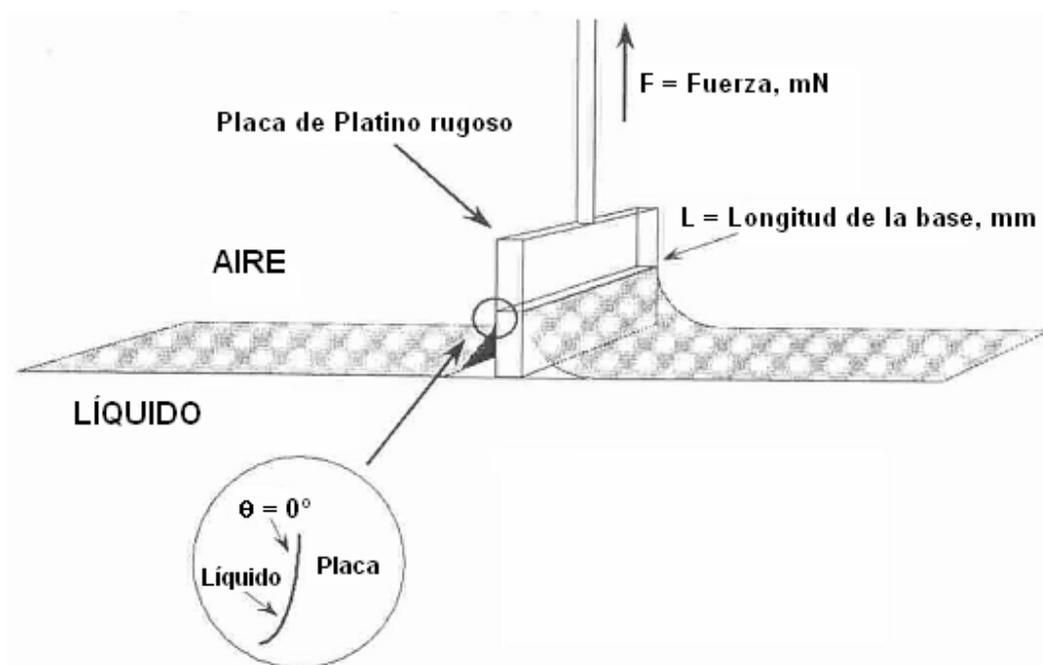


Fig.13 : Esquema del proceso de contacto entre la placa y el líquido.

La expresión para el cálculo de la tensión superficial, σ , es:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad [2.4]$$

El tensiómetro utilizado para la determinación de la tensión superficial ha sido el modelo K-11, de la casa KRÜSS, que consiste en una balanza debidamente graduada y contrastada capaz de medir la fuerza que se debe ejercer sobre la lámina de platino para separarlo de la superficie de un líquido. La lámina está unida a una varilla que se sumerge en el líquido y después se retira lentamente de modo automático, estimándose la fuerza necesaria para retirar la lámina, lo cual se expresa directamente en mN/m.



Fig.14 : Tensiómetro modelo K-11 de KRÜSS.

El equipo dispone de una camisa conectada a un vaso termostatzado, lo que permite realizar las mediciones a temperatura constante. Además el equipo tiene un sensor que mide la temperatura durante el proceso y registra su valor junto con el correspondiente de tensión (*Figura II.14*).

El tensiómetro empleado suministra directamente los valores de tensión superficial, que no deben ser sometidos a ninguna corrección. Además, tiene un auto-calibrado y las medidas se suministran mediante una pantalla de cristal líquido, permitiendo la conexión a un PC para la recogida de datos.

Es importante tener presente que la tensión superficial se ve afectada de manera muy sensible por muchos tipos de contaminación, por lo que todas las partes en contacto con la muestra que va a ser medida tienen que mantenerse meticulosamente limpias. La limpieza de la lámina de platino se realiza con acetona o agua destilada y, posteriormente, se calienta con la llama de un mechero o quemador Bunsen hasta el rojo vivo. Por otra

parte se limpia el vaso o cubeta de medida y se enjuaga con mezcla sulfocrómica y acetona.

El enriquecimiento de moléculas activas en la superficie o en la interfase, en general, tiene lugar lentamente y los parámetros tiempo y temperatura influyen en la medida significativamente. Por ello durante cualquier serie de medidas es esencial mantener constantes las condiciones del ensayo y, realizar, además, las medidas en función del tiempo para descartar tendencias y encontrar valores de equilibrio. Se ha prestado especial atención a la correcta preparación y homogeneización de la muestras y se ha seguido escrupulosamente el proceso de limpieza, incluyendo siempre tras el mismo una medida de comprobación de agua pura para asegurar el perfecto estado del equipo.

Todas las medidas realizadas constan de 20 estimaciones en función del tiempo para una misma muestra, lo cual se realiza de modo automático por el equipo, con intervalos de tiempo constantes, obteniéndose un valor final, que es una media de los valores considerados adecuados por el equipo en función de las tendencias y desviaciones típicas de la serie de datos en función del tiempo. Además se realizaron varias réplicas de este procedimiento con nuevas muestras.

2.7.2. TENSIONES SUPERFICIALES DE EMULSIONANTES Y GRASAS ESTUDIADOS.

Con el objetivo de profundizar en la explicación de las diferencias en los comportamientos de las emulsiones preparadas con distintos emulsionantes, tanto en las distribuciones de tamaños de gota, como en su evolución o estabilidad con el tiempo, se realizaron determinaciones de las tensiones superficiales de los tensioactivos no iónicos y del agente emulsionantes con goma arábica empleados en la preparación de emulsiones O/W. Por otra parte se midieron las tensiones superficiales de las grasas empleadas en la preparación de emulsiones O/W. Se realizaron determinaciones a distintas temperaturas (de entre 25 °C y 60 °C) para analizar la variación de las tensiones superficiales en cada caso.

Se han determinado las tensiones superficiales de disoluciones acuosas de diversos tensioactivos con una concentración de 0.2 g/L, unos no iónicos: el Findet

1214N/23 o el Glucocon 650, utilizados en la preparación de emulsiones, y otro iónico, el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS). Los resultados se muestran en la *Tabla II.7*.

T _{sol}	T _{pa}	σ	S _d
	°C		
Findet 1214N/23 0.2 g/L	30	32.5	0.1
	40	32.3	0.2
	60	30.7	0.1
Glucocon 650 0.2 g/L	30	29.1	0.2
	40	28.9	0.1
	60	28.0	0.1
LAS 0.2 g/L	30	39.7	0.1
	40	41.4	0.1
	60	45.3	0.1

Tabl.7 : Tensiones superficiales de disoluciones acuosas de tensioactivos en función de la temperatura.

También se han realizado medidas de disoluciones acuosas del agente de emulsificación con distintas concentraciones de goma arábiga (cuya preparación fue descrita en el *apartado 2.1.3.1*), también empleado en la preparación de emulsiones. Las concentraciones indicadas son las correspondientes al total de goma arábiga en las muestras analizadas, considerando que se ha diluido en agua el agente emulsionante de la misma manera que se diluye en la preparación de las emulsiones estudiadas. Los resultados se muestran en la *Tabla II.8*. Finalmente se determinaron (*Tabla II.9*) las tensiones superficiales de grasas puras: trioleína, tributirina y aceite de oliva.

A _{pa}	E _{pa}	T _{pa}	σ	S _d
		°C		
Goma A.	0.1	25	53.8	0.1
		25	51.8	0.2
		40	49.7	0.2
		40	49.7	0.2
		55	46.9	0.2
		55	45.8	0.3

Tabl.8 : Tensiones superficiales del agente emulsionante con distintas concentraciones de Goma arábiga en función de la temperatura.

A_{ga}	T_{pa}	σ	S_d
E_{ga}	°C	N/m	N/m
G₅₀	25	47.5	0.1
	25	48.2	0.2
	40	45.6	0.4
	40	43.7	0.1
	40	43.0	0.1
	40	43.4	0.2
	55	42.5	0.2
	55	42.4	0.1
G₃₀	25	45.7	0.3
	25	44.6	0.2
	40	42.8	0.3
	40	43.0	0.1
	55	40.8	0.1
	55	40.3	0.2

Tabl.8 : Tensiones superficiales del agente emulsionante con distintas concentraciones de Goma arábica en función de la temperatura.

G_a	T_{pa}	σ	S_d
(pura)	°C	N/m	N/m
T_{1a}	25	31.0	0.3
	25	29.7	0.2
	25	28.8	0.2
	25	29.7	0.1
	40	28.8	0.2
	40	28.1	0.1
	55	26.7	0.2
	55	27.0	0.6
	T_{2a}	25	30.9
25		30.8	0.1
40		30.3	0.2
40		30.2	0.2
40		29.9	0.2
55		29.2	0.2
55		28.9	0.2
A_{1a}	25	32.5	0.1
	25	31.9	0.1
	40	30.7	0.2
	40	30.9	0.2
	55	29.7	0.2
	55	27.9	0.3
	55	29.0	0.2

Tabl.9 : Tensiones superficiales de grasas puras en función de la temperatura.

A partir de los datos recogidos en la *Tabla II.7* se construyen las gráficas de la variación de la tensión superficial con la temperatura para los distintos tensioactivos (*Figura II.15*) y a partir de la *Tabla II.8* el agente emulsionante con distintas concentraciones de goma arábica (*Figura II.16*).

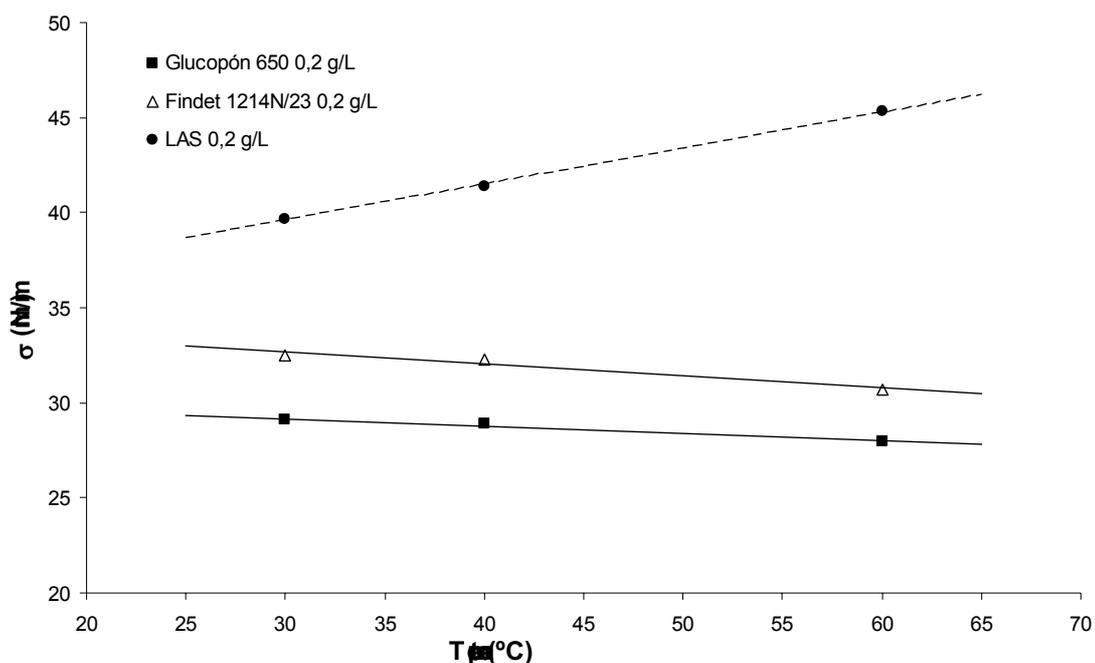


Fig.15 : Tensiones superficiales de disoluciones acuosas de tensioactivos (0.2 g/L) en función de la temperatura.

Los parámetros de los ajustes por el método de los mínimos cuadrados ($y = a + b \cdot x$) se recogen en la *Tabla II.10*. Se observa como las tensiones más bajas se obtienen para el Glucopon 650 en todo el rango de temperaturas. Las tensiones de las disoluciones con Findet 1214N/23 son ligeramente más altas, unos 3 mN/m, mientras que las del LAS son bastante más altas. Al aumentar la temperatura las tensiones disminuyen para el Glucopon 650 y para el Findet 1214N/23 pero, por el contrario, aumentan con una considerable pendiente para el LAS. Respecto al agua pura se consigue una disminución de casi 45 mN/m para el Glucopón y de unos 42 mN/m para el Findet, lo cual puede ser manifiesto la elevada actividad interfacial de ambos y se puede relacionar con el menor tamaño de gota y mayor estabilidad de las emulsiones preparadas con dichos tensioactivos como emulsionantes. Alguno de estos valores ha sido contrastado con valores publicados por [Nikel et al., 1992; Folmer and Holmberg, 2001].

Agente	b	a	r	r ²
Glucopon 650 0.2 g/L		-0.038	30.307	0.974
Findet 1214N/23L 0.2 g/L		-0.063	34.557	0.947
LAS 0.2 g/L		0.188	33.993	0.999

Tbl.10 : Parámetros de ajuste de las tensiones superficiales de disoluciones acuosas (0.2 g/L) de diferentes tensioactivos en función de la temperatura.

También se muestran en la *Figura II.17* los valores de las tensiones superficiales para las disoluciones del agente emulsionante con diferentes concentraciones de Goma arábica en función de la temperatura presentados en la *Tabla II.8*.

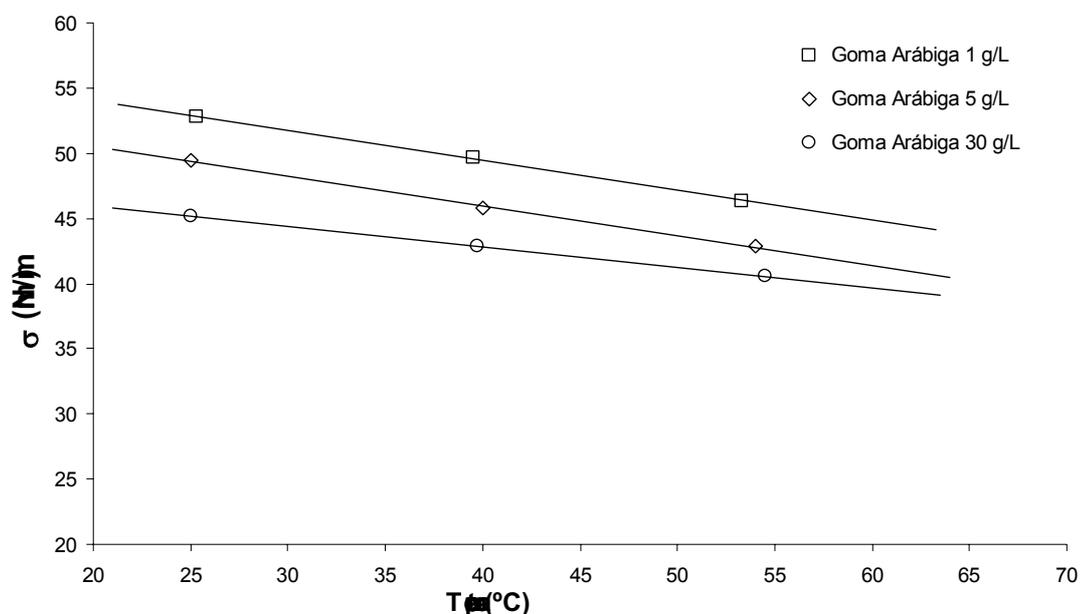


Fig.16 : Tensiones superficiales de disoluciones acuosas del agente emulsionante con distintas concentraciones de Goma arábica en función de la temperatura.

Los parámetros de los ajustes por el método de los mínimos cuadrados ($y = a + b \cdot x$) se recogen en la *Tabla II.11*. Se observa como las tensiones disminuyen al aumentar la concentración de goma arábica, aunque no de manera proporcional al aumento de la concentración. Al aumentar la temperatura las tensiones disminuyen en todos los casos. Respecto al agua pura se consigue una disminución de unos 26 mN/m para la mayor de las concentraciones, 20 g/L y de unos 18 mN/m para la menor, 1 g/L, lo cual puede

traducirse en un cierto efecto interfacial de los componentes del agente emulsionante, fundamentalmente de la goma arábica.

Agua	b	a	r	²
Goma arábica 1 g/L		-0.230	58.683	0.999
Goma arábica 5 g/L		-0.228	55.087	0.998
Goma arábica 30 g/L		-0.156	49.063	0.999

Tb2.11 : Parámetros de ajuste de las tensiones superficiales de disoluciones acuosas de agente emulsionante con distintas concentraciones de Goma arábica en función de la temperatura.

En la *Figura II.17* se comparan las tensiones superficiales obtenidas para las disoluciones de 0.2 g/L de diferentes tensioactivos y para disoluciones del agente emulsionante con diversas concentraciones de Goma arábica. Puede apreciarse claramente como las tensiones correspondientes a los dos tensioactivos no iónicos son bastante inferiores a las de las disoluciones del agente emulsionante. En el caso del LAS, aunque a temperatura ambiente la tensión superficial es menor que la correspondiente a las distintas muestras con goma arábica, a unos 60 °C pasa a ser mayor que incluso el agente emulsionante con 1 g/L de Goma arábica. Se ha introducido la tensión superficial del agua pura para establecer las comparaciones y observar la disminución que proporciona cada uno de los emulsionantes analizados.

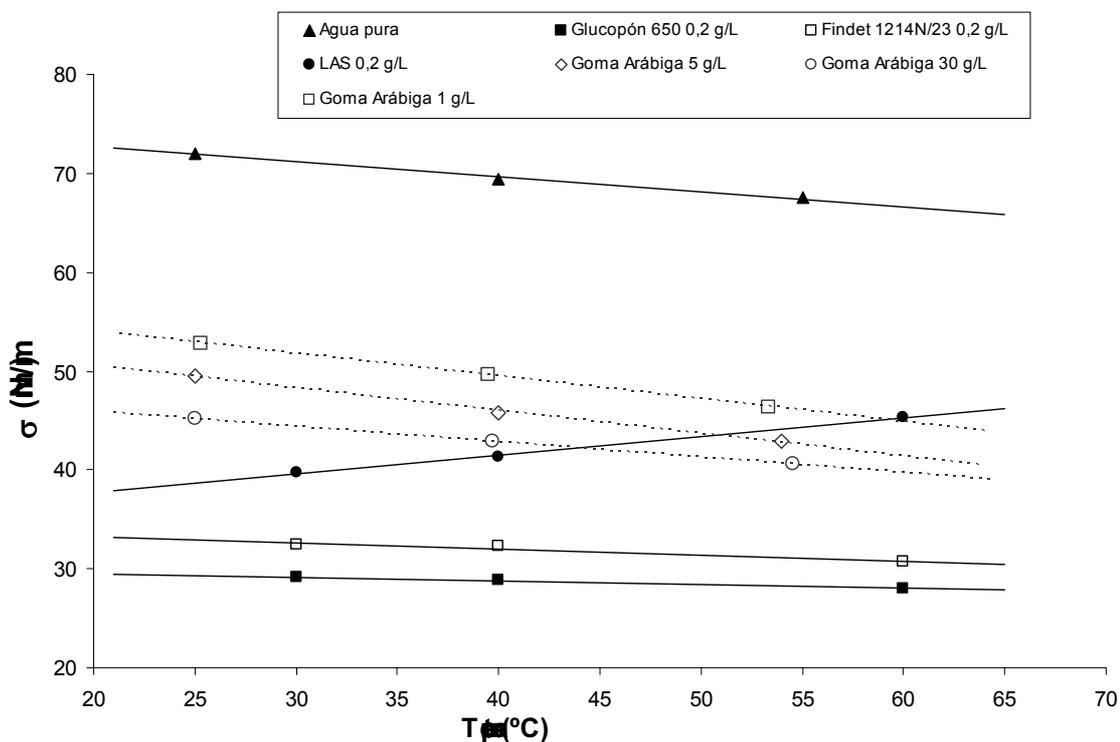


Fig. 17 : Comparación entre las tensiones superficiales de disoluciones acuosas del agente emulsionante con distintas concentraciones de Goma arábica y de varios tensioactivos en función de la temperatura.

A partir de los datos recogidos en la *Tabla II.9* se construyen las gráficas de la variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas grasas (*Figura II.18*).

Los parámetros de los ajustes por el método de los mínimos cuadrados ($y = a + b \cdot x$) se recogen en la *Tabla II.12*. Se observa como las menores tensiones corresponden al caso de la tributirina, unos 2 mN/m más bajas que para el aceite de oliva y 1 mN/m más baja que para la trioleína. Cabe destacar también la escasa variación de la tensión superficial de la trioleína al aumentar la temperatura, de manera que a 60 °C la tensión superficial del aceite de oliva es inferior al de la trioleína. Respecto al agua pura existe una diferencia de aproximadamente 40mN/m. El valor del coeficiente de correlación es bastante bueno en todos los casos.

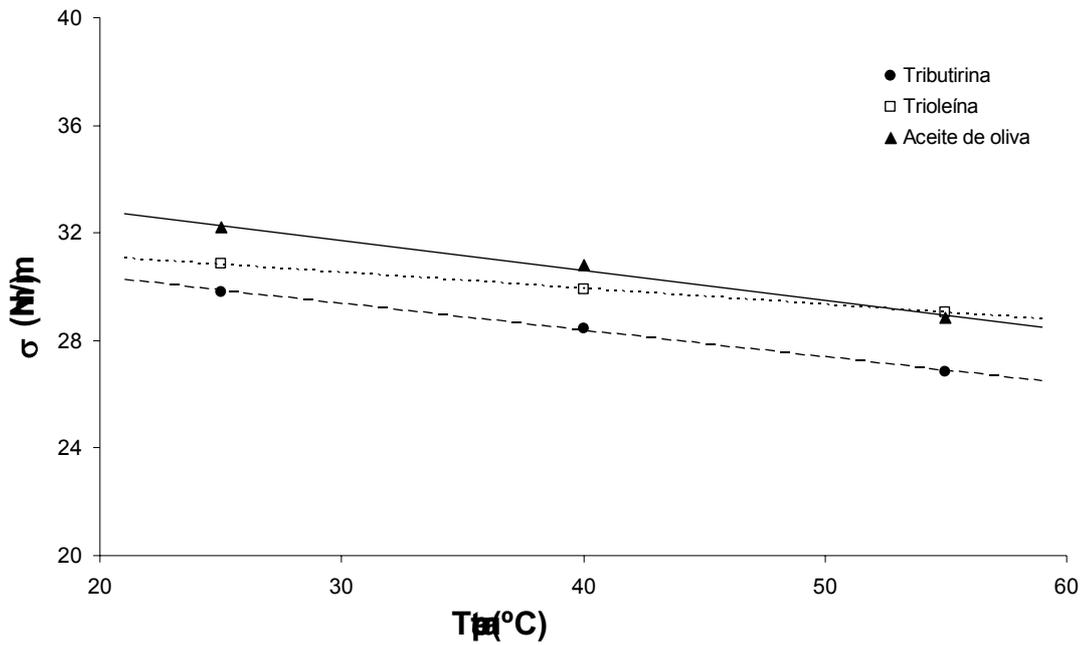


Fig. 18 : Tensiones superficiales de grasas en función de la temperatura.

Ga	b	a	r	²
Trioleína	-0.060	32.333	0.999	
Tributirina	-0.098	32.300	0.998	
Aceite de oliva	-0.111	35.067	0.992	

Tabl. 12 : Parámetros de ajuste de las tensiones superficiales de distintas grasas en función de la temperatura.

2.8. PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE.

2.8.1. SOLUBILIZACIÓN DE PIGMENTO EN MICROEMULSIÓN.

Determinación de la solubilidad

La determinación de la solubilidad máxima del pigmento en varios disolventes se llevó a cabo preparando muestras con exceso de pigmento, sometiendo dichas muestras a un tratamiento con ultrasonidos durante unos minutos y dejando que el exceso de pigmento se depositara durante 2 días. La disolución sobrenadante se centrifugó, se filtró y se determinó la concentración de pigmento mediante la medida del espectro de absorción visible a $\lambda_{max}=279$ nm, con un espectrofotómetro Varian Cary 300 Bio UV-VIS y la comparación con la curva de calibración [Wormuth et al. 1990].

Determinación a 25 °C.

El comportamiento fásico de sistemas agua / tensioactivo no iónico / alcohol bencílico se estudió a 25 °C por el método de la titración, es decir, añadiendo pequeñas cantidades de agua a mezclas de tensioactivo-alcohol con diferentes relaciones másicas. Los límites de la región de microemulsión O/W (W_m) se determinaron mediante inspección visual de las muestras. Las fases de cristal líquido se identificaron por microscopía óptica con polarizadores cruzados. Las líneas que delimitan las regiones de cada fase en el diagrama vienen dadas por la unión de los puntos equidistantes entre dos medidas experimentales consecutivas, en uno y otro lado dicho límite de fases.

Concentración

Temperatura

Relación

Preparación

Posteriormente y para los sistemas que se han indicado se estudió también el comportamiento fásico con la temperatura en el rango de 20 °C a 100 °C de muestras con una concentración de fase acuosa del 99 % p/p y con diferentes relaciones másicas fase grasa / tensioactivo, con intervalos aproximados del 10 % respecto de la suma de ambos. Para ello las muestras eran preparadas pesando las cantidades correspondientes de los distintos componentes dentro de una ampolla, que a continuación era sellada herméticamente con un mechero Bunsen. Finalmente las ampollas eran agitadas correctamente para asegurar una perfecta mezcla.

Detalle

trabajo

El punto de enturbiamiento se determinó por inspección visual de las muestras, aumentando la temperatura en una primera aproximación de 5 en 5 °C y posteriormente en tres repeticiones con incrementos de 1 °C.

Posteriormente se repite el procedimiento incluyendo el pigmento en los sistemas. Para ello el pigmento se adicionaba muy lentamente sobre las cantidades correspondientes de fase grasa y tensioactivo a la vez que se agitaba la ampolla y se calentaba suavemente para favorecer la mezcla. Posteriormente se incluía el agua y se sellaba la ampolla.

2.8.2. SOLUBILIZACIÓN DE GRASAS CON TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS.

Sistema

Para pesar los distintos componentes de las muestras se empleó una microbalanza de precisión de la casa METTLER TOLEDO modelo M-3. Mientras que para la homogeneización de las mismas se emplea un agitador de tubos Vortex Mixer. Para la dosificación y adición de pequeñas y repetidas cantidades de agua se ha usado una bureta digital modelo BT50 de Bibby Sterilin con una resolución de 0.01 ml.

Para el estudio de los diferentes sistemas binarios: grasa-tensioactivo, agua-tensioactivo siempre se ha partido del tensioactivo puro y adicionado pequeñas cantidades del otro componente, agitando y dejando alcanzar el equilibrio a 25 °C. Algunas muestras se estudiaron para el rango de temperaturas de entre 0 °C y 70 °C con la ayuda de un baño termostático con criostato incorporado. En todos los casos se usaron tubos de ensayo Pyrex de 12 ml de capacidad con tapón a rosca. Las fases de cristal líquido se identificaron por microscopía óptica con polarizadores cruzados.

En el caso de los sistemas agua-tensioactivo se prepararon distintas muestras con diferentes relaciones másicas y se realizó un estudio de fases más completo en función de la temperatura y de la composición.

Sistema

Se han estudiado a 25 °C los sistemas agua / mezcla de tensioactivos no iónicos / grasa por el método de la titración, partiendo de muestras con distintas relaciones tensioactivo-grasa. En todos los casos se usaron tubos de Pyrex de 12 ml de capacidad.

2.8.3. COMPORTAMIENTO FÍSICO EN MEZCLAS CATANIÓNICAS ACUOSAS.

Descripción

En primer lugar se preparaban disoluciones madre de cada uno de los tensioactivos aniónicos o catiónicos por separado. Se mezclaban correctamente con agitación y suave calefacción durante el tiempo necesario. A continuación en tubos de ensayo se procedía a la mezcla en las proporciones adecuadas de las disoluciones madre para conseguir las distintas relaciones másicas: tensioactivo catiónico/tensioactivo aniónico. Seguidamente se añadía el agua necesaria para lograr (en todas las muestras) que la concentración total de tensioactivo fuese de un 1 % en peso. Se cierran los tubos y se agita vigorosamente el sistema. Una vez todas las muestras se consideran mezcladas se introducen en un baño con hielo a 0,5 °C durante un mínimo de 5 horas. Una vez transcurrido este tiempo comienza el proceso de determinación de la temperatura de solubilidad y el comportamiento de fases incrementando poco a poco la temperatura. En los casos donde pueda haber cristal líquido se comprueba la existencia de birrefringencia.

Para analizar la influencia del tiempo en la temperatura de solubilidad de las mezclas cataniónicas se realizaron varias determinaciones de las mismas con grandes intervalos de tiempo entre las mismas, del orden de semanas o meses.

Equipos

Se realizaron mediciones de dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering) para el estudio de la evolución de los agregados supramoleculares en estos sistemas. El equipo empleado está acoplado a un correlacionador digital de tau múltiple ALV-5000 (de ALV, Langen, Alemania). Las muestras a medir eran cuidadosamente filtradas en filtros de unos 800 nm e introducidas en cubetas de cuarzo perfectamente limpias con unas toallitas especiales para superficies y sometidas a un chorro de nitrógeno.

Experimentación

Se llevó a cabo también un estudio de la variación de la turbidez en función del tiempo, para lo cual se empleó un turbidímetro (Hitachi U-1000) con un haz luminoso de longitud de onda de 514.5 nm.

2.9. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para minimizar el número de experimentos sin detrimento de la calidad de los resultados obtenidos, se ha recurrido a la utilización de la metodología del diseño estadístico de experimentos (véase *apartado 6* de la introducción). Dicha metodología permite establecer una matriz de experimentos a realizar, minimizando el trabajo experimental necesario para evaluar la influencia de las distintas variables.

Se ha empleado un diseño compuesto central de cara centrada, CCF, que consiste en estimar un punto central de coordenadas X_1, X_2, \dots, X_n próximos al óptimo, siendo este punto la media aritmética de dos valores extremos localizados a izquierda y a derecha de cada variable denominados -1 y +1. Para un diseño compuesto central CCF con dos variables (X_1 , y X_2) la matriz de experiencias a considerar se corresponde con un diseño factorial con dos factores (concentración de tensioactivo y concentración de grasa) estudiados a tres niveles (factorial 3^2). La matriz de experimentos expresada en términos de variables de diseño (codificadas) y variables ensayadas (decodificadas) se muestra en la *Tabla II.13*, que ha sido obtenida mediante el programa Modde 6.0.

Nº. Exp	V _{de}		V _{ej}	
	T _{de}	G _a	T _{ej} (%)	G _a (%)
1	- 1	- 1	0.01	1
2	0	- 1	0.02	1
3	+ 1	- 1	0.03	1
4	- 1	0	0.01	3
5	0	0	0.02	3
6	+ 1	0	0.03	3
7	- 1	+ 1	0.01	5
8	0	+ 1	0.02	5
9	+ 1	+ 1	0.03	5
10	0	0	0.02	3
11	0	0	0.02	3
12	0	0	0.02	3

Tabl.13 : Matriz de experiencias referente al diseño (variables codificadas).

En la *Tabla II.14* se presentan los intervalos de las variables estudiadas en estos diseños, modificándose el tipo de tensioactivo utilizado.

En los diseños presentados en la *Tabla II.14* se mantuvo constante la metodología de preparación y aproximadamente la cantidad de agua del sistema. La respuesta evaluada fue el diámetro de Sauter de las emulsiones preparadas, cuantificado a partir de la distribución de tamaños de gota, obtenidas a su vez mediante difracción de luz láser.

D _o	T _o	G _a	V _o	I _o
1	Glucopon 650	Trioleína	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Glucopon 650 (%) • Concentración de grasa (%) 	0.01 – 0.03 1 - 5
2	Findet 1214N/23	Trioleína	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Findet 1214N/23 (%) • Concentración de grasa (%) 	0.01 – 0.03 1 - 5

Tab.14: Planificación de los diseños compuestos centrales.

Programas

Software

Existen diversos paquetes interactivos de software elaborados para la elección y el análisis del diseño experimental: Statgraphics®, Modde®, SPSS®, Statistica®, SAS®, Nemrod-W®, etc.

La utilización de estos paquetes implica el seguimiento de determinados pasos comunes a todos ellos, que a su vez consisten en la introducción de las informaciones referentes a los factores y respuestas bajo estudio, así como el tipo de diseño (modelo, objetivo y estructura) a aplicar. Con base a estos datos, el programa genera una hoja de trabajo en la cual se presenta la matriz de experiencias con un orden de aleatorización asignado.

Una vez que el investigador disponga de los valores de la variable respuesta para cada ensayo, los paquetes estadísticos de diseño de experimentos permiten realizar diferentes análisis con los resultados obtenidos [Karmoun *et al.*, 2002]:

- ajustar el modelo matemático elegido;
- estudiar la bondad del ajuste del modelo;

- identificar los factores e interacciones que ejercen un efecto significativo sobre la variable respuesta;
- visualizar la superficie de respuesta en un plano tridimensional;
- evaluar las líneas de contorno de la superficie predicha;
- determinar los valores óptimos de las proporciones de componentes, etc.

En este trabajo se ha utilizado el Modde 6.0 (Umetrics), que presenta una interfaz amigable y un intérprete de resultados que facilitan su utilización y el análisis estadístico de los resultados. Permite el desarrollo de diseños para formulaciones complejas (tipo de restricciones impuestas, número y tipo de factores). Asimismo, posibilita combinar en un mismo diseño factores del tipo de proceso y de formulación [Eriksson et al., 2001].

A continuación se describen los pasos para la elaboración de la matriz de experiencias de un diseño experimental y el procedimiento adoptado para el análisis de los datos en el programa Modde.

Para crear un diseño experimental en el Modde, se comienza seleccionando la opción *New* del menú *File*. Una vez que se haya introducido el nombre del archivo que se desea crear, se inicia la etapa de definición de los factores y respuesta(s).

Para ello, en la ventana *Design Wizard* se introducen las informaciones relativas a los factores: nombre, abreviación para el nombre (que será utilizada en el modelo), valores superiores e inferiores, el tipo de factor, etc.

A continuación se requieren las informaciones a respecto de las respuestas del problema considerado, se solicitan los datos a respecto del objetivo del estudio, del modelo y la estructura del diseño (Factorial completo, factorial fraccionado, D-optimal, etc.), así como el número de puntos centrales y la replicación del diseño. Finalmente el Modde elabora automáticamente la matriz de experiencias (véase *Figura II.19*).

En esta matriz, además de los datos referentes a los factores y las respuestas, aparece una columna equivalente al número del experimento (*Exp No*), los nombres atribuidos automáticamente a cada ensayo (*Exp Name*) y el orden de ejecución de los experimentos, aleatorizado automáticamente (*Run Order*). El usuario también tiene la opción de incluir o excluir ensayos en el análisis del diseño.

1	2	3	4	5	6	7	8
Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	A	B	C	R
1	1 N1	2	Incl	1	0	0	
2	2 N2	12	Incl	0	1	0	
3	3 N3	1	Incl	0	0	1	
4	4 N4	15	Incl	0,666667	0,333333	0	
5	5 N5	13	Incl	0,333333	0,666667	0	
6	6 N6	3	Incl	0,666667	0	0,333333	
7	7 N7	14	Incl	0,333333	0	0,666667	
8	8 N8	10	Incl	0	0,666667	0,333333	
9	9 N9	11	Incl	0	0,333333	0,666667	
10	10 N10	9	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
11	11 N11	8	Incl	0,666667	0,166667	0,166667	
12	12 N12	5	Incl	0,166667	0,666667	0,166667	
13	13 N13	7	Incl	0,166667	0,166667	0,666667	
14	14 N14	4	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
15	15 N15	6	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
16	16 N16	16	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	

Fig.19: Ejemplo de matriz de experiencias generada por el Modde.

Como etapa previa al análisis del diseño y evaluación del modelo, se selecciona el método de ajuste del modelo polinómico a los datos experimentales. Para ello, se recurre a la opción *Select Fit Method* del menú *Analysis* (véase *Figura II.20*).

Si se desea modificar el modelo matemático original se sigue el procedimiento *Design* → *Edit model*. En la ventana *Model Properties*, se puede alterar el modelo inicial añadiendo o quitando terminos.

El análisis del diseño y la evaluación del modelo se realiza mediante las listas y gráficas disponibles en el menú *Analysis*: tabla ANOVA, test del fallo de ajuste (*lack-of-fit*), gráficos de los efectos e interacciones, gráfico de probabilidad normal de los residuos, gráfico de los residuos *versus* orden de ejecución de los ensayos, gráfico de residuos *versus* valores predichos por le modelo, gráfico de los valores predichos y observados de la variable respuesta, etc.

A través de la opción *Summary Plot*, Modde 6.0 dispone para cada respuesta de cuatro barras que corresponden al porcentual de variación de la respuesta explicada por el modelo (R^2), porcentual de variación de la respuesta predicha por el modelo (Q^2), la medida de la validez del modelo (*Model vality*) y la variación en la respuesta para una condición fija (normalmente equivale al punto central), comparada con la variación total de las respuestas (*Reproducibility*).

2. Materiales y métodos

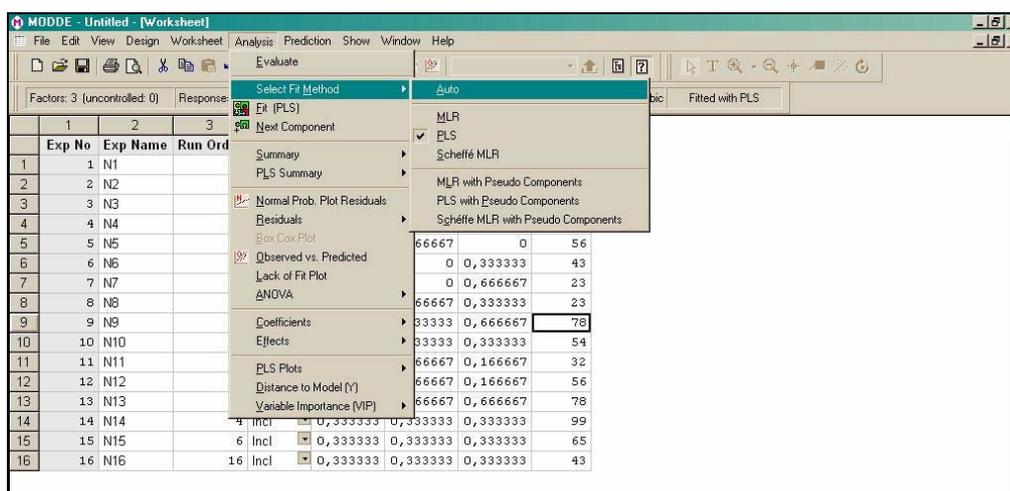


Fig.20: Selección del modelo de ajuste.

El Modde presenta el análisis de la varianza (ANOVA) dividiendo la variación total de la respuesta en dos componentes: al modelo de regresión y a los residuos. En el caso de que existan replicas de un punto, la suma cuadrática de los residuos se divide en el Error puro y en el fallo de ajuste.

Para obtener los valores de cada coeficientes del modelo, se procede seleccionando *Analysis* → *Coefficients* → *List*. A continuación, Modde 6.0 elabora una tabla con los valores de coeficientes (normalizados), sus desviaciones, los p-valores y los intervalos de confianza correspondiente (*Figura II.21*).

	1	2	3	4	5
1	Respuesta				
2	Constant	20,6788	2,0325	1,90915e-005	4,80615
3	A	2,39957	0,954414	0,0401505	2,25686
4	B	3,06188	0,954414	0,0148967	2,25686
5	C	10,1408	0,954414	1,43247e-005	2,25686
6	A*A	1,26704	1,05036	0,260073	2,48373
7	B*B	0,75685	1,05036	0,494531	2,48373
8	C*C	3,40784	1,05036	0,0141654	2,48373
9	A*B	1,125	1,24707	0,396972	2,94888
10	A*C	0,375001	1,24706	0,772373	2,94888
11	B*C	-5,125	1,24707	0,00451769	2,94888
12					
13	N = 17	Q2 = 0,683	Cond. no. = 4,9932		
14	DF = 7	R2 = 0,958	Y-miss = 0		
15		R2 Adj. = 0,903	RSD = 3,5272		
16			Conf. lev. = 0,95		

Fig.21: Ventana Coefficient List.

En el gráfico *Coefficient Plot* los coeficientes del modelo se representan en un diagrama de barras, con sus respectivos intervalos de confianza. Para que los coeficientes puedan ser comparados entre sí, Modde 6.0 los normaliza dividiendo por la desviación estándar de la respuesta.

En el gráfico *Effects Plot* los valores de los efectos de los factores se representan en un diagrama de barras en orden descendiente de importancia (véase *Figura II.22*). Para factores de proceso, los efectos representan un cambio en la respuesta cuando el componente pasa de un nivel a otro, mientras que los demás factores se mantienen en valores constantes (punto central). La interacción entre factores se presenta como un efecto de sinergismo o antagonismo. Los efectos que resultan insignificantes (aquellos que el intervalo de confianza incluye el cero) pueden ser eliminados del modelo. El **Gráfico** (*Figura II.23*), basado en un test de la t de Student sirve, igualmente, para identificar los factores e interacciones que ejercen un efecto significativo sobre la respuesta al nivel elegido (normalmente 95%). Los factores están representados por barras en eje el de la ordenada y los efectos estandarizados de estos efectos, se representan en eje de la abscisa.

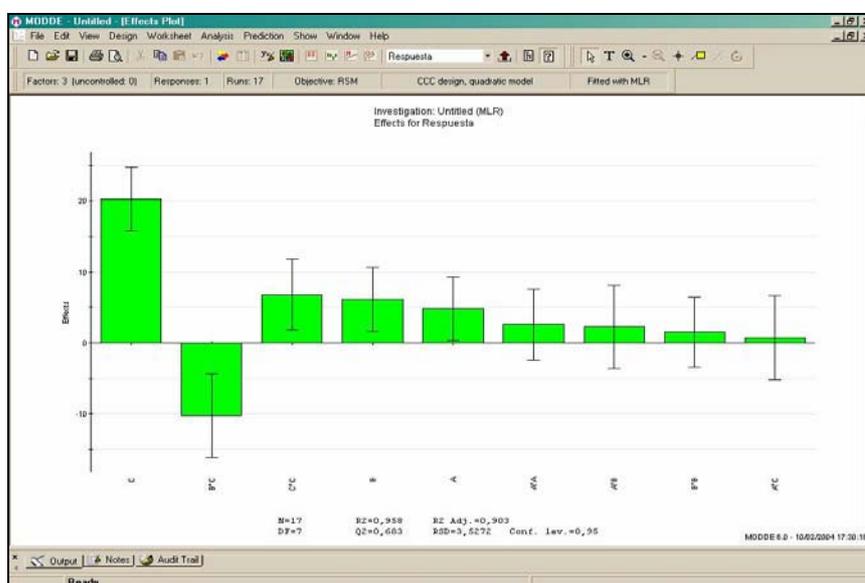


Fig.22: Ventana *Effects plot*.

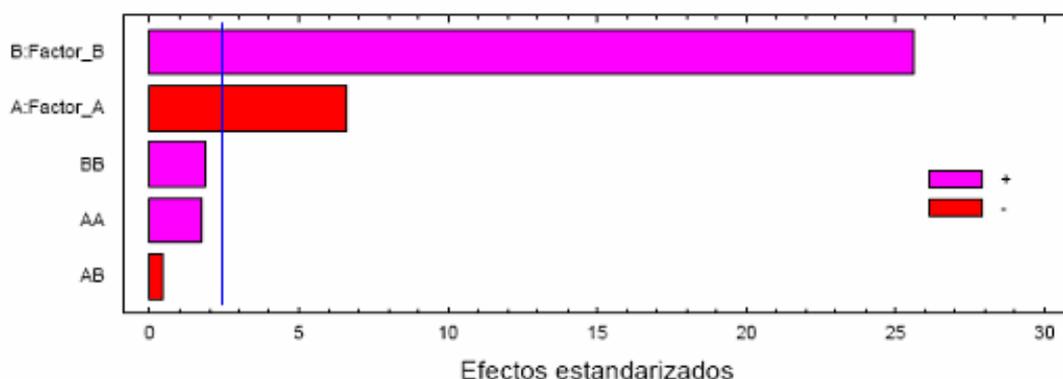


Fig.23: Gráfico de Pareto.

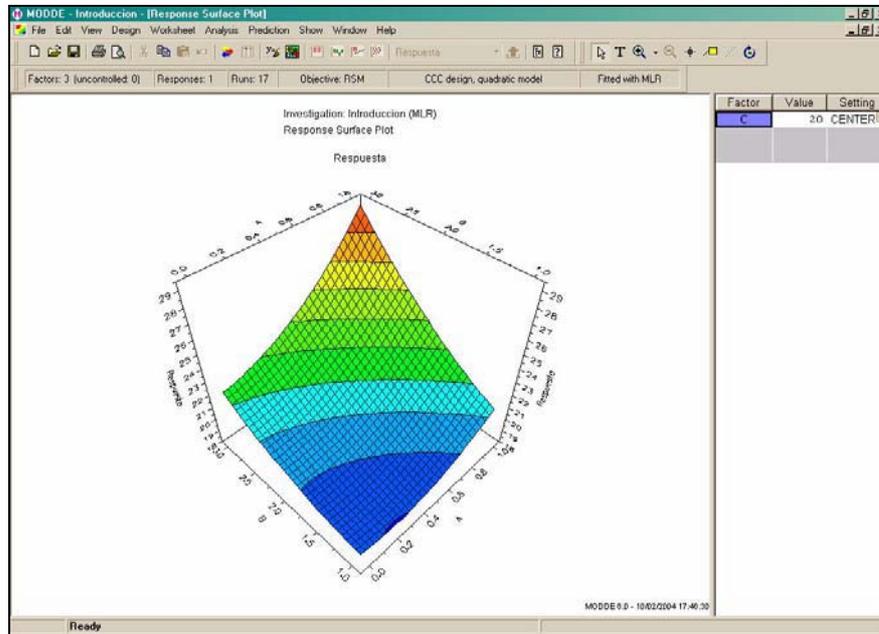
El comportamiento de la respuesta cuando se varía solamente uno de los factores estudiados (los demás se mantienen constantes en el punto central), se observa en el Gráfico de Efectos Principales. La ventana *Main effects Plot* posibilita al usuario observar en una gráfica, la influencia de un factor sobre la variable respuesta, para valores constantes de los demás factores. De modo análogo, la dependencia o interacción entre factores se verifica a través de la ventana *Interaction Effect*. El Gráfico de Interacciones, muestra el comportamiento de la respuesta cuando se utilizan los niveles bajo (-) y alto (+) de los factores considerados. Si las líneas correspondientes a los niveles alto y bajo son paralelas, la interacción entre ambos los factores no es significativa.

Para acceder a las graficas de superficie de respuesta y de contorno, basta seleccionar la opción *Contour Plot Wizard* del menú *Prediction*. Las Figuras II.24 y II.25 corresponden a la superficie de respuesta y su gráfico de contorno asociado para un diseño con tres factores (A, B, C). El factor C se mantuvo constante en ambas las graficas.

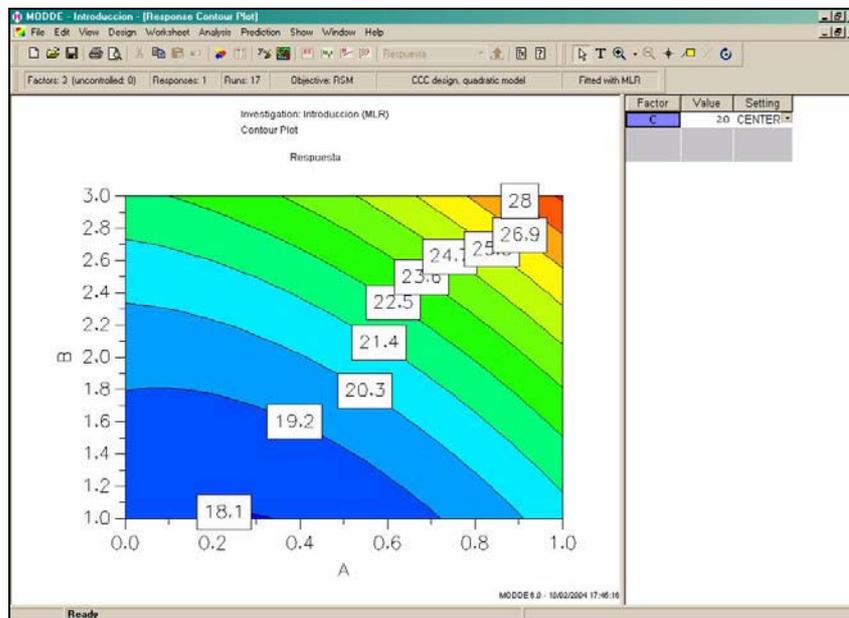
Los gráficos normales de probabilidad sirven para determinar si un conjunto de datos se ajusta a una distribución normal. Cuando en gráfico resulte ser una línea recta situada sobre la diagonal del primer cuadrante, los datos siguen una distribución normal [Pérez, 2001].

Asimismo, hay que destacar la importancia para el análisis y evaluación del modelo de los siguientes gráficos: valor observado frente a valor predicho; residuos frente

a valor predicho; residuos frente a orden de ejecución; residuos frente a factor; y probabilidad normal de los residuos.



Figl.24: Ilustración de grafica de superficie de respuesta.



Figl.25: Ilustración de la grafica de contorno.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES. VARIACIÓN DEL DIÁMETRO DE SAUTER Y VARIACIÓN DEL NÚMERO DE GOTAS ACUMULADO EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE GOTA RESPECTO DEL TIEMPO

3.1.1. TRIOLEÍNA.

En las ~~Fig 1~~ a ~~Fig 8~~ se presentan los valores de $D_{3,2}$ en función del tiempo de vida de la emulsión, de la fracción volumétrica de fase grasa, A, y del emulsionante utilizado. De la 1 a la 8 corresponden a trioleína con A = 1%, de la 9 a la 19 a A = 3% y de la 20 a la 30 a A = 5%

En cada serie de experimentos se presenta un primer valor, denominado inicial, que se corresponde al de la emulsión recién preparada y sin ningún tratamiento.

En las ~~Fig 1~~ a ~~Fig 30~~ se presentan las correspondientes distribuciones del número de gotas acumulado frente al diámetro de gota y en distintas series en función del tiempo transcurrido desde la preparación para las emulsiones cuyos valores de $D_{3,2}$ en función del tiempo han sido presentados.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
25	2.83	2.67	2.68	2.68	2.73
1440	3.65	3.62	3.60	3.60	3.62
2880	3.73	3.74	3.75	3.75	3.74
4320	4.13	4.14	4.20	4.20	4.16
5760	5.00	5.06	4.99	4.99	5.02
10080	6.40	6.10	6.06	6.06	6.19
15840	7.22	7.22	7.32	7.32	7.25

TIII.1 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	3.13	2.79	2.66	2.66	2.86
80	2.73	2.73	2.74	2.74	2.73
140	2.82	2.81	2.81	2.81	2.81
200	2.84	2.87	2.85	2.85	2.85
250	3.10	3.09	3.08	3.08	3.08
290	2.94	2.97	2.95	2.95	2.96
540	3.05	3.06	3.07	3.07	3.06
1460	3.32	3.32	3.33	3.33	3.32
1460	3.52	3.48	3.46	3.46	3.49
2900	3.72	3.74	3.75	3.75	3.74
7210	4.84	4.87	4.87	4.87	4.87
31680	9.07	9.09	9.13	9.13	9.03

TIII.2 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
35	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
600	3.53	3.52	3.52	3.52	3.52
1470	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
1720	3.72	3.71	3.72	3.72	3.72
3110	3.70	3.69	3.69	3.69	3.69
5780	4.25	4.26	4.26	4.26	4.26
6320	4.62	4.61	4.60	4.60	4.61
7200	5.65	5.64	5.64	5.64	5.64

TBII.3 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	2.773	2.776	2.777	2.775	2.775
50	2.797	2.787	2.790	2.791	2.791
65	2.769	2.769	2.767	2.768	2.768
1100	3.417	3.469	3.464	3.450	3.450
1120	3.472	3.416	3.392	3.427	3.427
1140	3.476	3.342	3.370	3.396	3.396
1515	3.500	3.494	3.494	3.496	3.496
1530	3.568	3.534	3.530	3.544	3.544
1550	3.622	3.589	3.578	3.596	3.596
2850	3.963	3.916	3.898	3.926	3.926
2870	3.976	3.969	3.977	3.974	3.974

TBII.4 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	2.781	2.779	2.778	2.779	
35	2.810	2.806	2.805	2.807	
600	3.527	3.519	3.515	3.520	
1470	3.733	3.727	3.726	3.729	
1720	3.723	3.712	3.717	3.717	
3110	3.702	3.690	3.690	3.694	
5780	4.252	4.261	4.263	4.259	
6320	4.615	4.607	4.595	4.606	
7200	5.650	5.639	5.642	5.644	

TBII.5 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	2.82	2.88	2.86	2.85	
1440	3.62	3.62	3.62	3.62	
1860	3.82	3.80	3.82	3.81	
2640	3.96	3.95	3.96	3.95	
3300	4.06	4.01	3.98	4.02	
4080	4.08	4.08	4.08	4.08	
4620	4.27	4.25	4.25	4.26	
8400	5.39	5.37	5.36	5.37	

TBII.6 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (h)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	2.73	2.74	2.73	2.73
960	3.34	3.34	3.34	3.34
1440	3.43	3.43	3.43	3.43
2340	3.51	3.57	3.57	3.55
2940	3.64	3.65	3.65	3.64
3780	3.76	3.77	3.80	3.78
4320	3.93	3.93	3.94	3.93
9540	4.48	4.48	4.49	4.48
10980	5.43	5.43	5.41	5.42

TBII.7 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (h)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	2.76	2.84	2.94	2.84
4300	3.81	3.81	3.82	3.81
5200	3.95	3.95	3.95	3.95
6610	4.06	4.08	4.08	4.07
7260	4.15	4.35	4.38	4.30
8640	4.42	4.44	4.46	4.44
9540	4.51	4.50	4.50	4.50

TBII.8 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

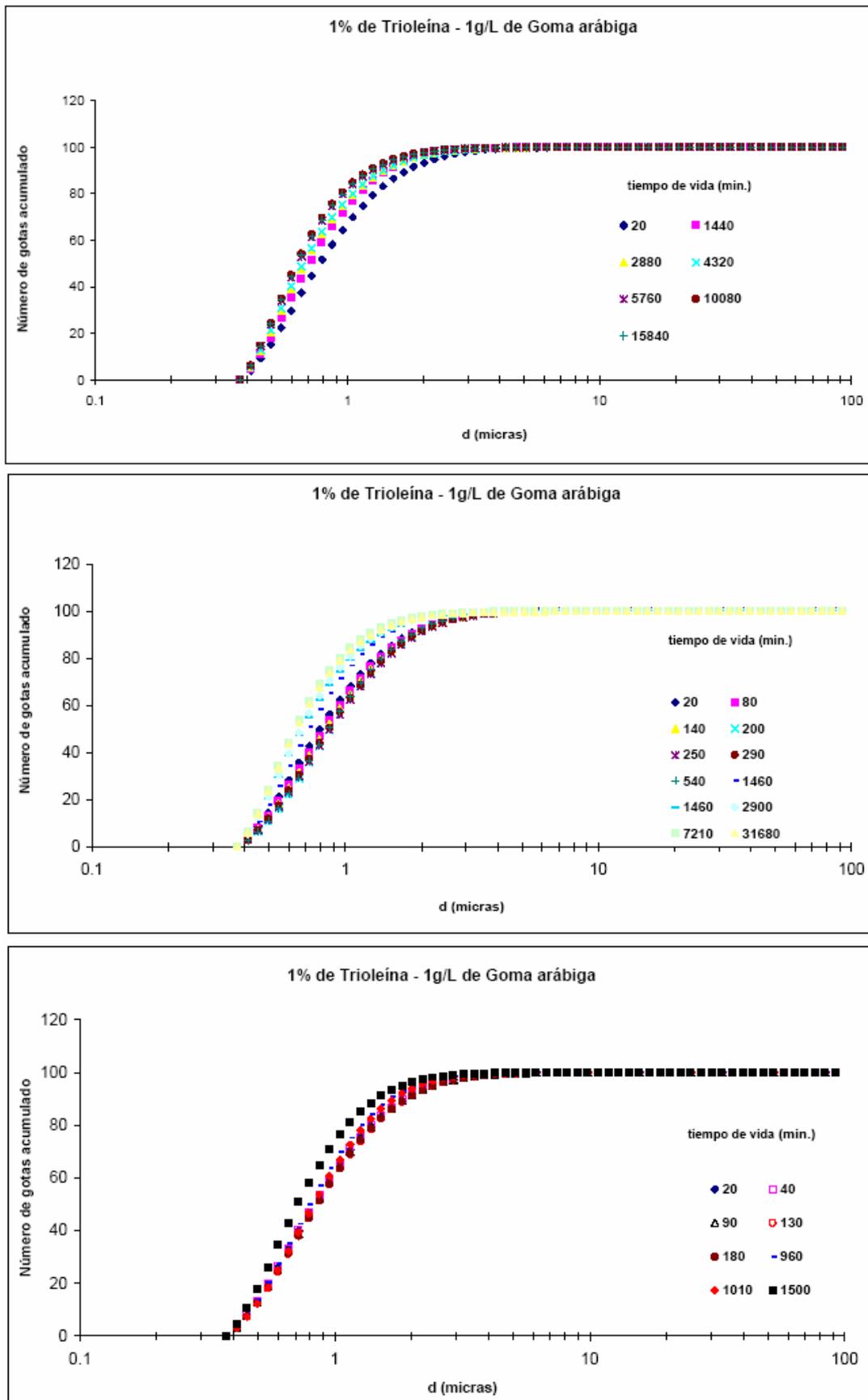


Fig.II.1 aIII.3 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=1\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

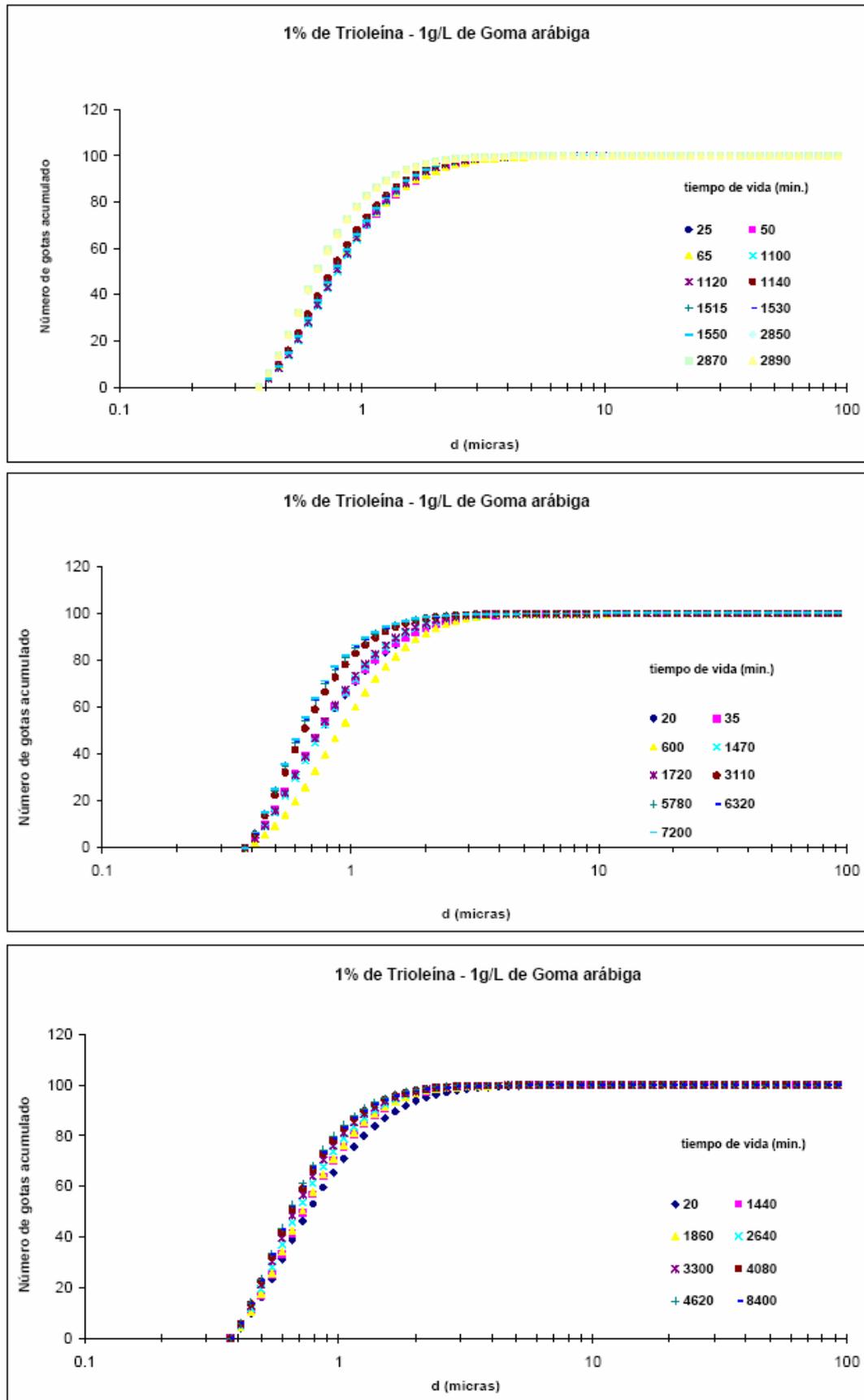


Fig.II.4 aIII.6 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=1\%$ a $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

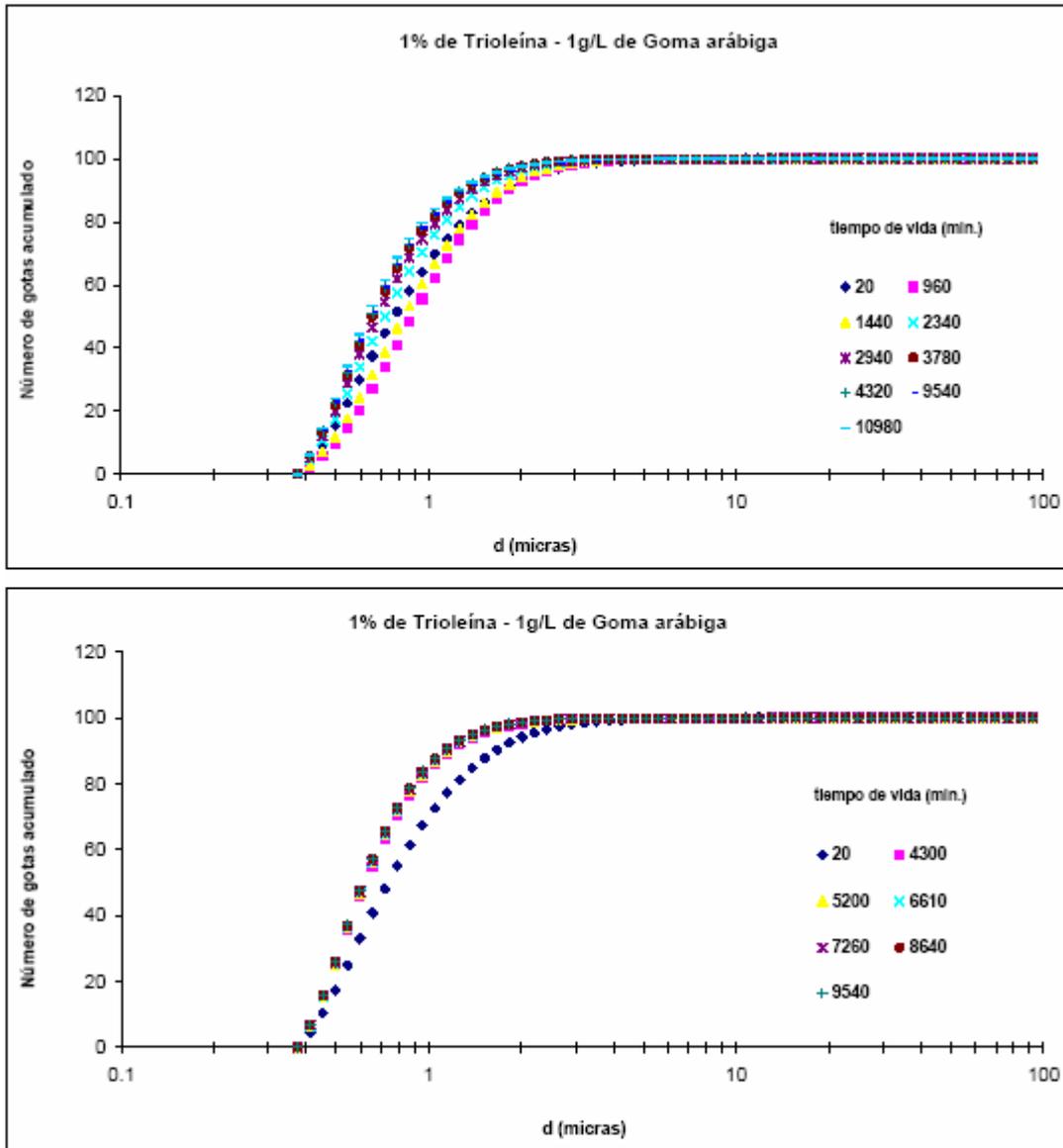


Fig.7 y III.8 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=1\%$ a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.27	4.23	4.21		4.23
53	4.20	4.19	4.17		4.18
73	4.23	4.21	4.17		4.20
93	4.30	4.24	4.20		4.25
113	4.09	4.07	4.05		4.07
133	4.21	4.19	4.17		4.19
153	3.83	3.79	3.77		3.80
173	4.32	4.24	4.20		4.25
330	4.43	4.37	4.34		4.38
4365	5.75	5.66	5.62		5.68
4390	5.51	5.35	5.30		5.39

TBII.9 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.00	3.98	3.96		3.98
40	4.71	4.64	4.59		4.64
60	4.24	4.21	4.19		4.21
80	4.02	4.00	3.98		4.00
220	4.36	4.31	4.28		4.32
240	4.18	4.16	4.16		4.17
255	4.24	4.19	4.17		4.20
520	4.91	4.83	4.80		4.85
545	4.91	4.84	4.81		4.85
560	5.16	5.09	5.06		5.10
1640	5.33	5.29	5.25		5.29
1660	5.34	5.24	5.19		5.26

TBII.10 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.29	4.18	4.14		4.20
40	4.31	4.23	4.20		4.24
85	4.82	4.70	4.63		4.72
100	4.16	4.11	4.09		4.12
600	5.75	5.68	5.63		5.69
615	5.34	5.12	5.07		5.18
635	5.15	5.09	5.08		5.11
4330	5.76	5.72	5.67		5.72
4350	6.93	6.87	6.82		6.87
4370	5.60	5.57	5.59		5.59

TBII.11 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.10	4.09	4.08		4.09
40	4.76	4.70	4.66		4.70
60	4.76	4.72	4.69		4.72
900	6.12	6.02	5.98		6.04
915	6.03	5.97	5.96		5.99
930	4.99	4.95	4.94		4.96
945	5.26	5.22	5.19		5.22
1140	4.44	4.42	4.41		4.42
1155	4.46	4.39	4.36		4.40
1170	5.60	5.51	5.47		5.52
2340	10.81	10.41	10.15		10.46
2355	14.01	14.08	13.43		13.84

TBII.12 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.11	4.09	4.07		4.09
35	4.47	4.45	4.41		4.44
50	4.33	4.31	4.30		4.31
330	5.24	5.21	5.19		5.21
345	4.62	4.58	4.58		4.59
360	4.39	4.33	4.30		4.34
1440	5.65	5.57	5.53		5.58
1455	5.50	5.43	5.41		5.45
1470	6.04	5.83	5.78		5.88
5660	6.17	6.19	6.19		6.18
5675	13.08	13.18	12.61		12.96

TBII.13 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	3.96	3.97	3.95		3.96
40	3.99	3.94	3.90		3.94
60	4.27	4.23	4.20		4.23
120	4.06	4.04	4.01		4.04
520	5.54	5.41	5.34		5.43
600	4.88	4.83	4.80		4.83
690	4.13	4.10	4.09		4.11
4380	4.95	4.93	4.91		4.93
4440	5.92	5.86	5.83		5.87
5850	13.07	13.09	12.69		12.95

TBII.14 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (h)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.09	4.08	4.05		4.07
400	5.32	5.28	5.27		5.29
460	5.32	5.30	5.27		5.29
520	5.13	5.10	5.05		5.09
600	4.99	4.99	4.99		4.99
4260	5.95	5.93	5.92		5.93
4320	5.54	5.50	5.47		5.50
5700	8.67	8.50	8.38		8.52
7140	9.49	9.31	9.20		9.33

Tbl.15 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (h)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	4.12	4.10	4.08		4.10
1440	5.65	5.52	5.60		5.59
2880	6.50	6.46	6.43		6.46
4320	5.84	5.82	5.82		5.83
8120	6.35	6.34	6.33		6.34
9600	7.73	7.59	7.51		7.61
11100	10.28	10.06	9.90		10.08

Tbl.16: D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	3.91	3.88	3.85		3.88
1440	6.03	5.98	5.96		5.99
5190	5.43	5.41	5.40		5.41
6700	6.61	6.52	6.50		6.54
8160	6.68	6.59	6.57		6.62
9480	7.90	7.82	7.76		7.83
10920	15.53	14.71	14.24		14.83

Tabl.17 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	3.89	3.81	3.79		3.83
1440	5.13	5.10	5.08		5.10
5760	6.21	6.14	6.11		6.15
7200	6.86	6.77	6.75		6.79
8640	7.00	6.90	6.84		6.92
10080	8.36	8.22	8.20		8.26
11520	24.41	18.55	17.13		20.03

Tabl.18 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		0,2 g/L de GLUCOPÓN 650						
T _{pn} (h)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	2.24	2.25	2.25	2.18	2.19	2.21	2.22	
205	2.22	2.23	2.24	2.18	2.20	2.21	2.21	
405	2.25	2.25	2.26	2.21	2.21	2.26	2.24	
1223	2.18	2.19	2.20	2.18	2.20	2.22	2.19	
1785	2.21	2.24	2.26	2.16	2.17	2.19	2.21	
2810	2.17	2.18	2.19	2.16	2.16	2.17	2.17	
5800	2.12	2.12	2.13	2.12	2.12	2.13	2.12	
7000	2.15	2.16	2.16	2.15	2.16	2.16	2.15	
8425	2.18	2.18	2.18	2.10	2.11	0.13	2.15	
9925	2.11	2.11	2.12	2.09	2.10	2.10	2.11	
11375	2.12	2.12	2.14	2.14	2.14	2.15	2.13	
12965	2.09	2.10	2.12	2.10	2.10	2.11	2.10	
15835	2.12	2.15	2.17	2.15	2.16	2.19	2.15	
17185	2.09	2.10	2.11	2.04	2.04	2.05	2.08	
18645	2.08	2.09	2.09	2.09	2.10	2.24	2.09	
20025	2.06	2.07	2.08	2.05	2.05	2.05	2.06	
21455	2.04	2.05	2.06	2.05	2.05	2.06	2.05	
23010	2.06	2.06	2.07	2.03	2.03	2.03	2.05	
25750	2.16	2.19	2.21	2.04	2.06	2.09	2.13	
27175	2.05	2.06	2.07	2.07	2.08	2.11	2.07	
28610	2.03	2.04	2.07	2.04	2.05	2.08	2.05	
30035	2.01	2.03	2.04	2.02	2.03	2.04	2.03	
31505	2.04	2.06	2.09	2.04	2.05	2.07	2.06	
35855	2.02	2.03	2.04	2.00	2.00	2.00	2.02	
38935	2.05	2.05	2.05	2.02	2.01	2.02	2.04	

Tabla.19 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

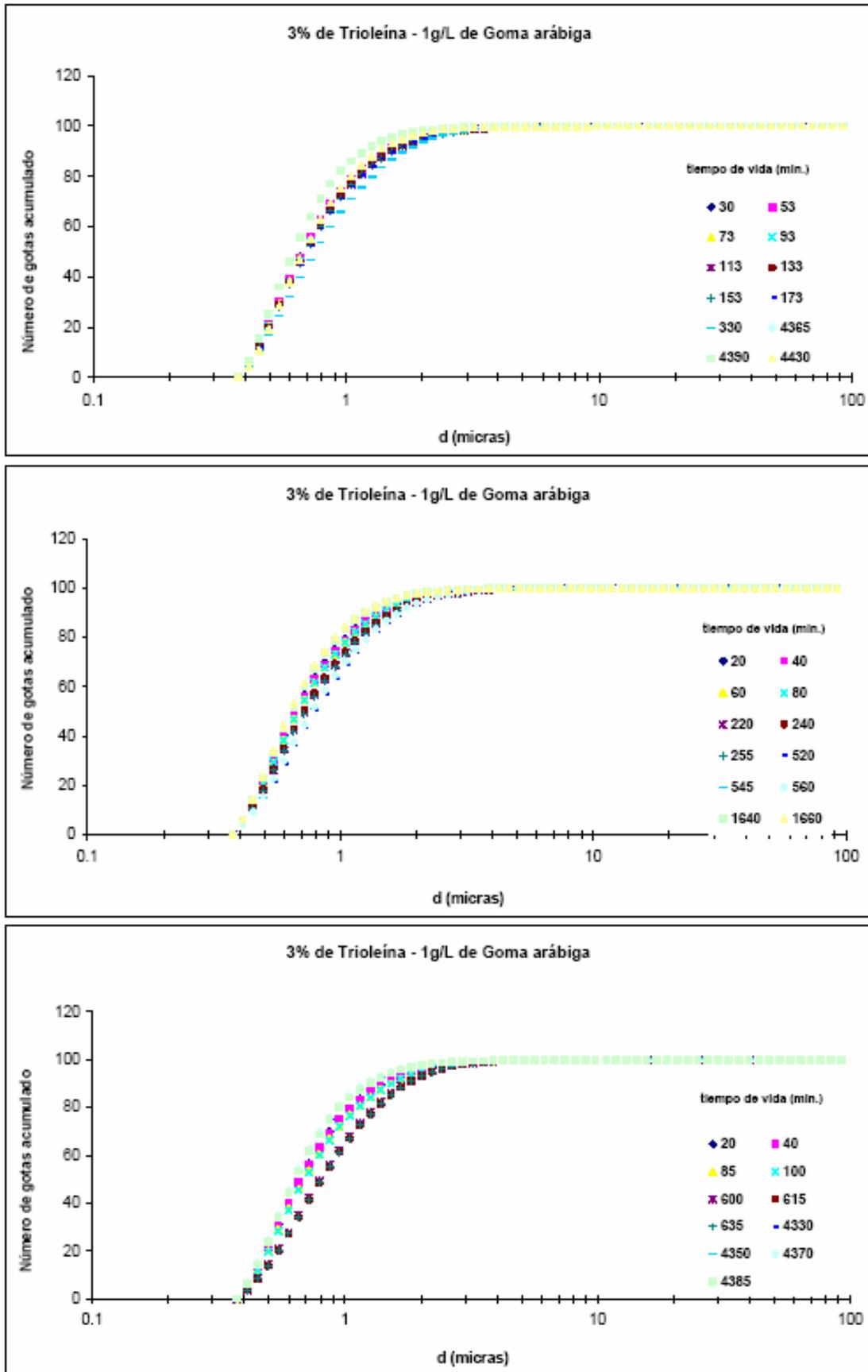


Fig.II.9 all.11 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

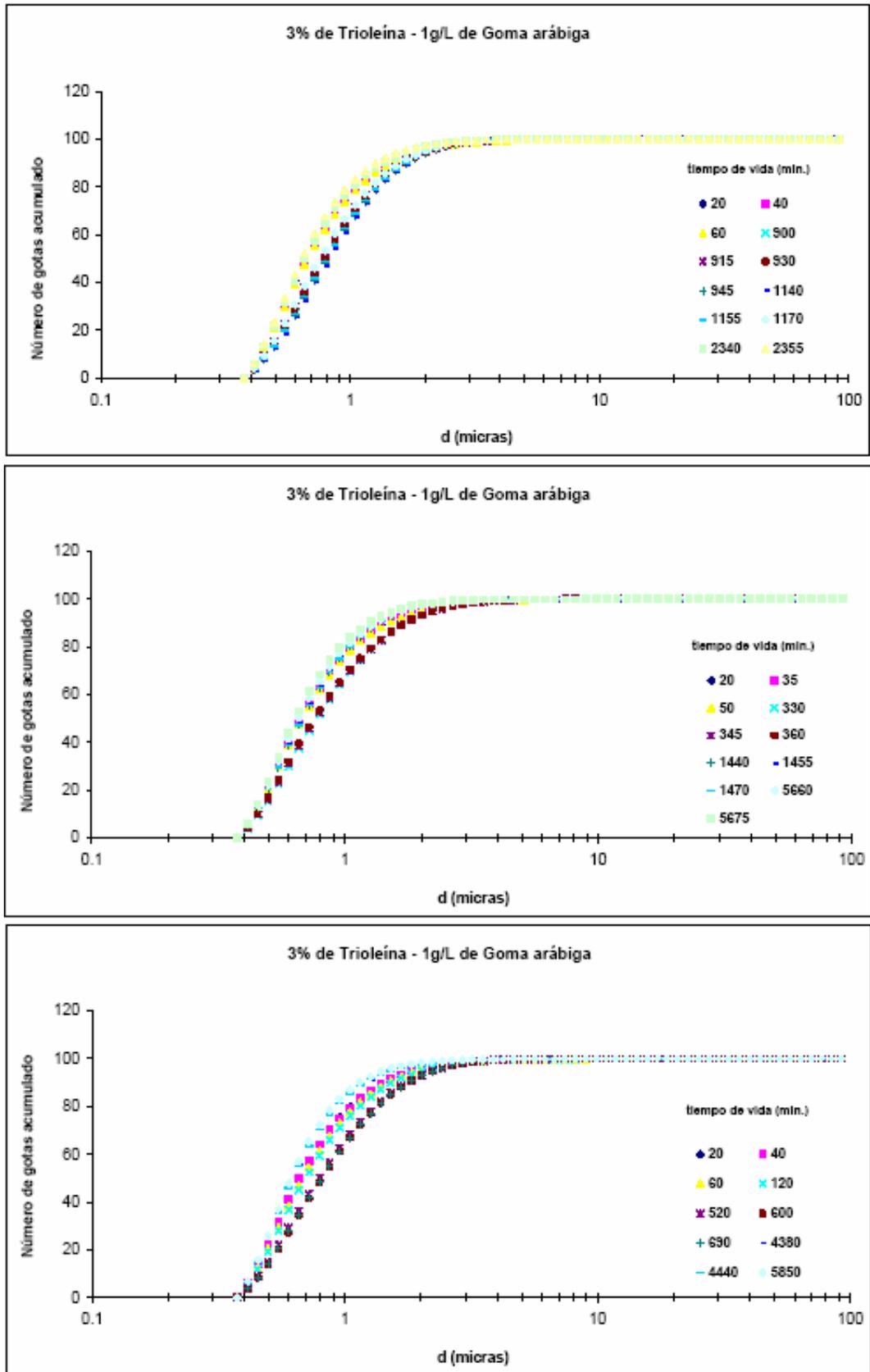


Fig.II.12 aII.14 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

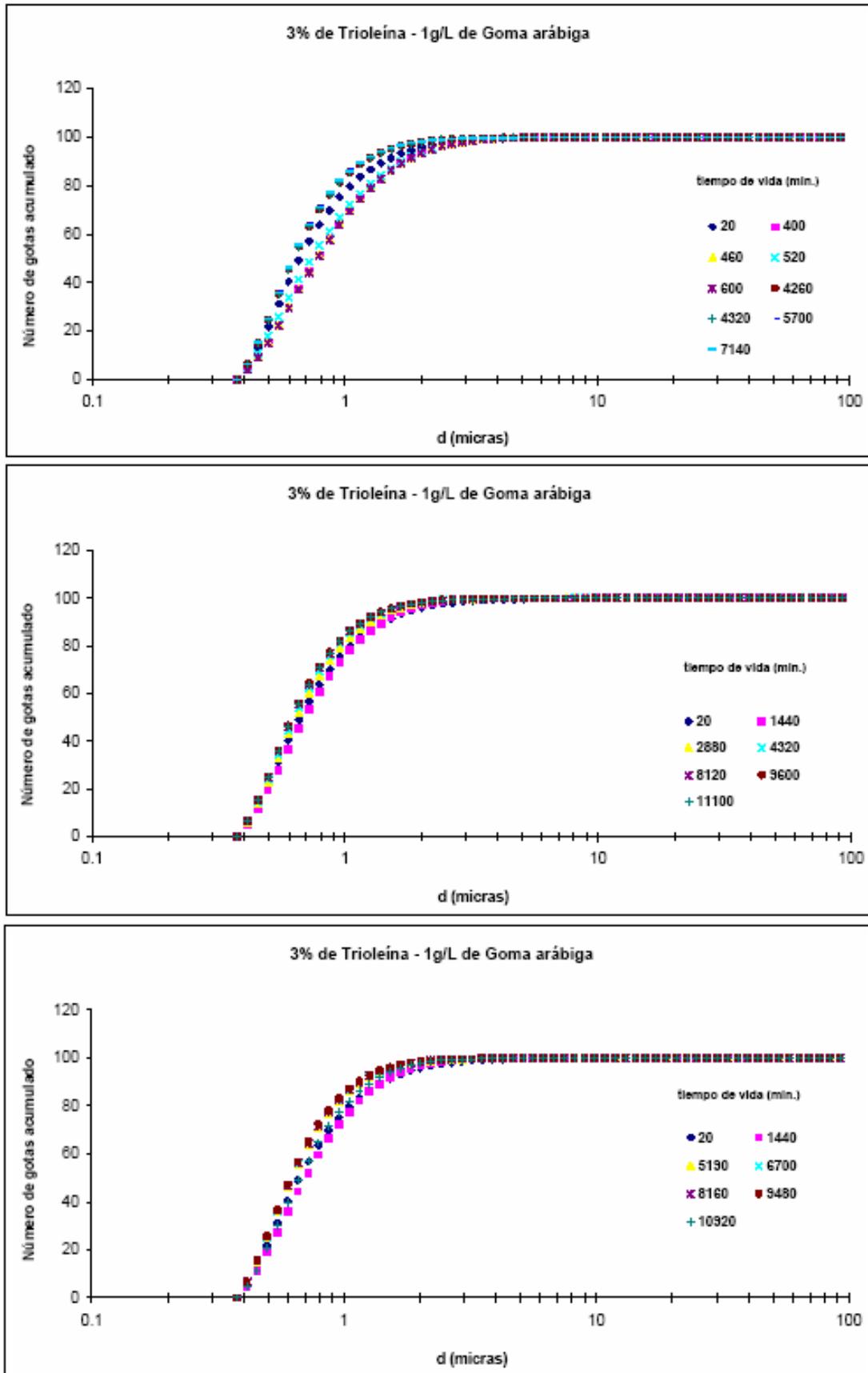


Fig.II.15 aII.17 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

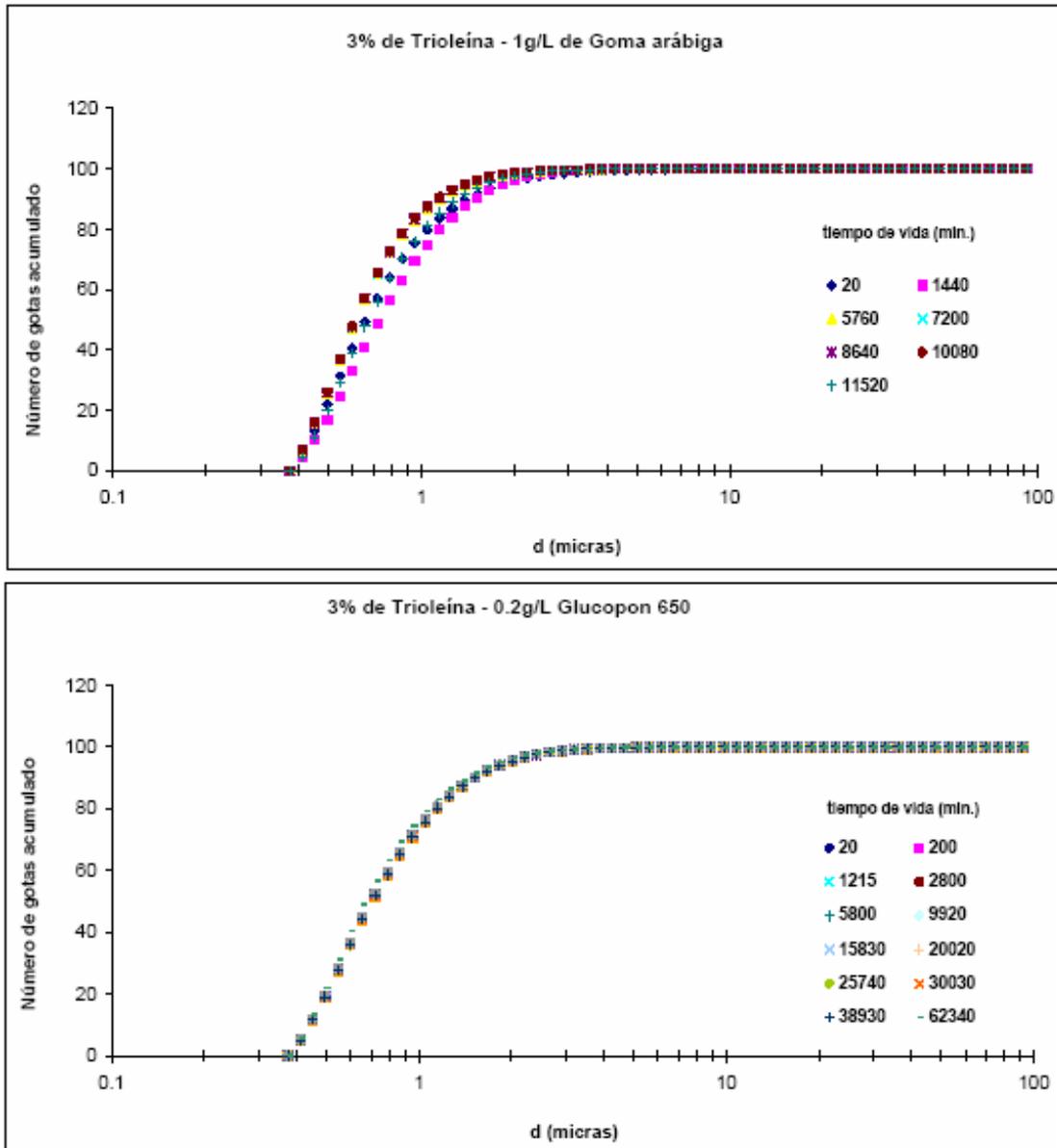


Fig.18 y 19 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

Fase grasa dispersa	TRIOLEÍNA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T_p (h)	$D_{3,2}$ (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.76	6.41	6.43	6.20
30	4.61	4.62	4.60	4.61
1400	6.14	6.10	6.07	6.11
1415	6.18	6.16	6.10	6.14
2880	5.54	5.51	5.50	5.52
4320	7.16	7.10	7.04	7.10
8650	21.68	19.79	18.70	20.06

TBII.20 : $D_{3,2}$ de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa	TRIOLEÍNA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T_p (h)	$D_{3,2}$ (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.32	5.30	5.27	5.29
30	4.62	4.63	4.60	4.62
1400	6.64	6.57	6.53	6.58
1415	5.95	5.90	5.87	5.91
2880	6.20	6.15	6.07	6.14
4330	8.35	8.12	7.98	8.15
8650	19.80	18.54	17.44	18.59

TBII.21 : $D_{3,2}$ de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa	TRIOLEÍNA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.01	5.00	4.98	5.00
30	4.81	4.85	4.85	4.84
1440	5.22	5.16	5.13	5.17
1450	5.59	5.54	5.46	5.53
2860	6.31	6.25	6.21	6.25
4500	7.27	7.08	6.99	7.11

III.22 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa	TRIOLEÍNA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.43	6.44	6.53	6.47
40	9.79	9.38	9.23	9.47
1440	7.21	7.06	6.96	7.08
1450	4.39	4.37	4.38	4.38
2840	5.92	5.86	5.76	5.85
4450	22.83	20.85	19.54	21.07

III.23 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		3 g/L de GOMA ARÁBIGA						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	3.92	3.91	3.91	3.95	3.95	3.95	3.93	
395	4.94	4.93	4.93	4.89	4.88	4.89	4.91	
1410	5.61	5.63	5.64	5.66	5.66	5.67	5.64	
1965	5.04	5.03	5.01	6.02	6.30	6.07	5.58	
2885	5.86	5.88	5.87	5.65	5.73	5.74	5.79	
3435	5.65	5.73	5.74	5.65	5.73	5.74	5.82	
4325	5.65	5.73	5.74	-	-	-	6.03	
5870	5.76	5.77	5.78	-	-	-	5.77	
8675	9.85	9.68	9.57	-	-	-	6.30	

TBII.24 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		3 g/L de GOMA ARÁBIGA						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	3.98	3.99	3.98	4.00	4.01	4.01	4.00	
395	4.94	4.93	4.93	4.91	4.92	4.93	4.93	
1405	5.65	5.65	5.63	5.60	5.61	5.60	5.62	
1965	5.98	5.90	6.08	5.83	5.83	5.81	5.90	
2885	6.24	6.24	6.25	6.09	6.11	6.14	6.12	
3415	6.19	6.20	6.33	6.06	6.06	6.08	6.24	
4320	6.70	6.71	6.91	6.72	6.69	6.73	6.71	
5850	6.80	6.81	7.05	-	-	-	6.81	
8690	6.80	6.80	6.81	6.81	6.83	6.82	6.82	
10715	7.15	7.16	7.15	-	-	-	7.15	
11430	7.02	7.00	6.98	-	-	-	7.00	

TBII.25 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa	TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante	5 g/L de GOMA ARÁBIGA						
T _{pn} (tp)	D _{3,2} (μm)						
	Réplicas						Media
Inicial	3.20	3.19	3.20	3.16	3.16	3.16	3.18
310	3.57	3.56	3.56	3.50	3.50	3.50	3.53
1305	3.90	3.91	3.91	3.88	3.88	3.88	3.89
1855	3.98	3.99	4.01	3.99	4.00	4.01	4.00
2865	4.06	4.06	4.06	4.03	4.03	4.03	4.06
3335	4.12	4.12	4.13	4.06	4.06	4.07	4.09
4210	4.17	4.17	4.18	4.15	4.15	4.15	4.16
4705	4.20	4.20	4.21	4.27	4.33	4.31	4.20
5825	4.24	4.33	4.33	4.35	4.37	4.37	4.30
8610	4.51	4.54	4.52	4.42	4.48	4.46	4.45
9940	4.53	4.53	4.53	-	-	-	4.53
11400	4.53	4.53	4.54	-	-	-	4.53
12870	4.70	4.71	4.73	4.83	4.83	4.83	4.72
14315	4.88	4.86	4.85	4.81	4.80	4.84	4.84
15860	4.92	4.94	4.96	4.92	4.93	4.96	4.94
18660	5.29	5.30	5.29	4.94	4.95	4.95	5.12
20015	5.37	5.38	5.38	5.07	5.08	5.08	5.23
21450	6.16	6.12	6.10	-	-	-	5.33

III.26 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		5 g/L de GOMA ARÁBIGA						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	3.21	3.21	3.21	3.15	3.15	3.16	3.18	
310	3.50	3.50	3.50	3.51	3.52	3.52	3.51	
1305	3.87	3.88	3.88	3.87	3.87	3.87	3.87	
1850	3.97	3.97	3.97	-	-	-	3.97	
2845	4.00	4.00	4.01	4.05	4.05	4.03	4.02	
3315	4.03	4.03	4.04	4.05	4.05	4.09	4.05	
4200	4.13	4.13	4.13	-	-	-	4.13	
4675	4.12	4.13	4.13	4.17	4.19	4.21	4.16	
5815	4.25	4.25	4.37	4.21	4.21	4.22	4.21	
8590	4.36	4.37	4.37	4.34	4.34	4.34	4.37	
9950	4.43	4.43	4.54	4.42	4.43	4.44	4.47	
11420	4.59	4.60	4.61	4.46	4.41	4.66	4.60	
12870	4.71	4.72	4.72	4.68	4.70	4.66	4.68	
14305	4.85	4.87	4.91	4.76	4.79	4.79	4.78	
15855	4.86	4.89	4.89	4.99	5.01	5.01	4.88	
18660	4.99	4.96	4.96	5.10	5.10	5.09	5.03	
20010	5.25	5.27	5.29	4.98	5.00	5.01	5.13	
21450	5.37	5.37	5.36	-	-	-	5.23	

III.27 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		5 g/L de GOMA ARÁBIGA						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	3.18	3.23	3.26	3.17	3.20	3.20	3.21	
535	3.85	3.85	3.86	3.70	3.68	3.66	3.77	
1305	4.04	4.05	4.06	4.04	4.04	4.05	4.05	
1740	4.15	4.16	4.17	4.04	4.04	4.05	4.10	
2755	4.21	4.21	4.16	4.16	4.16	4.17	4.18	
3375	4.27	4.28	4.29	4.23	4.23	4.24	4.26	
4355	4.37	4.36	4.37	4.38	4.38	4.39	4.38	
7245	4.64	4.65	4.76	4.58	4.59	4.59	4.64	
8560	4.97	5.09	4.97	4.92	4.92	4.91	4.96	
10010	5.21	5.20	5.12	4.97	4.97	4.97	5.07	
11410	5.09	5.09	5.09	5.23	5.22	5.21	5.15	
12845	5.36	5.36	5.35	5.41	5.40	5.39	5.38	
14395	5.70	5.74	5.60	5.37	5.35	5.35	5.52	
17250	5.58	5.58	5.58	5.89	5.89	5.89	5.73	
18645	6.08	6.06	6.22	6.41	6.42	6.42	6.27	
19380	9.62	9.21	9.14	-	-	-	9.32	

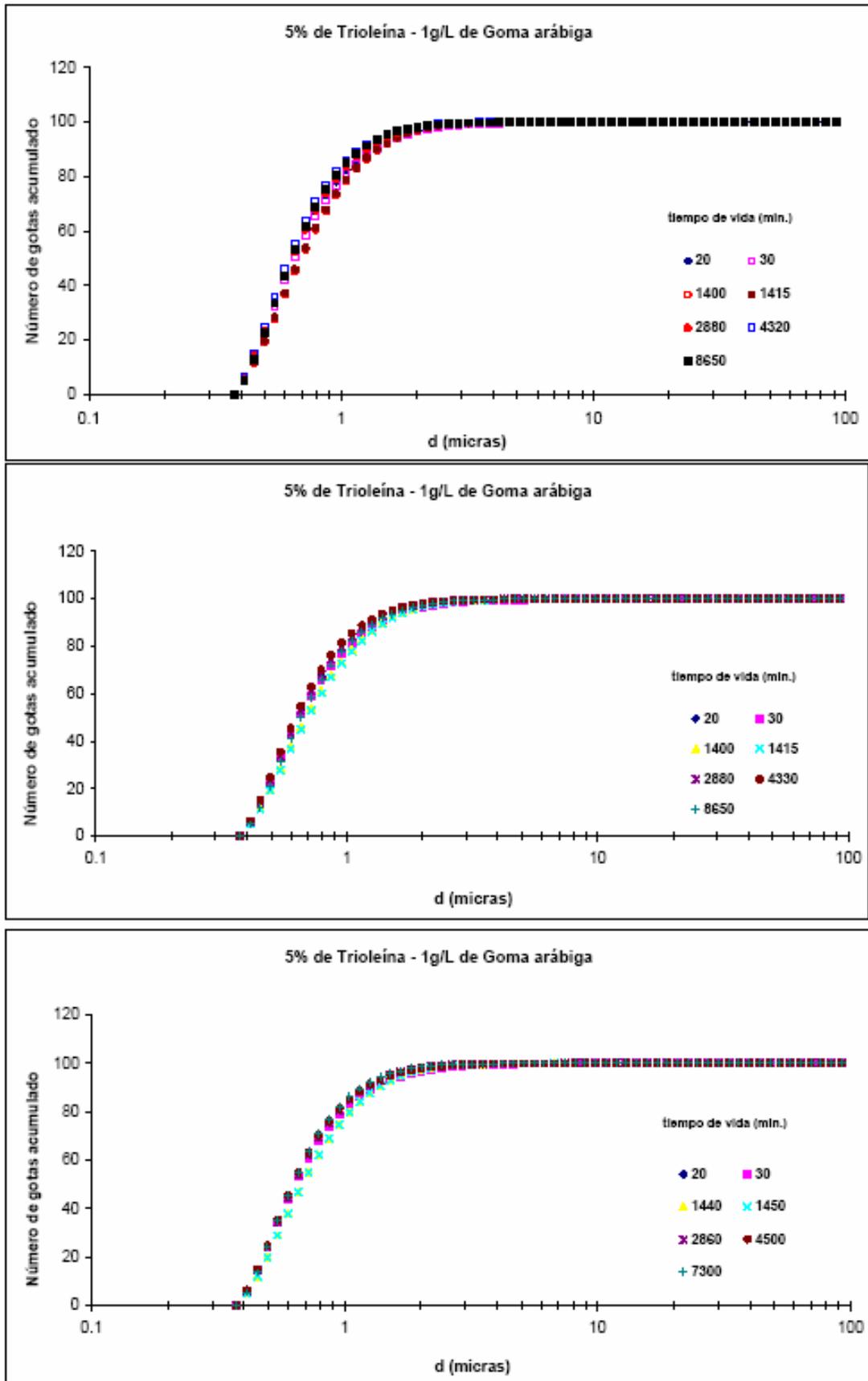
III.28 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		0,2 g/L de GLUCOPÓN 650						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	2.49	2.54	2.66	2.51	2.54	2.67	2.57	
490	2.38	2.40	2.40	2.38	2.40	2.40	2.38	
1410	2.29	2.30	2.30	2.35	2.37	2.39	2.33	
2855	2.18	2.18	2.19	2.21	2.21	2.23	2.20	
4305	2.21	2.21	2.23	2.20	2.22	2.23	2.22	
5910	2.24	2.25	2.27	2.15	2.16	2.17	2.21	
8750	2.21	2.21	2.22	2.18	2.23	2.30	2.23	
10045	2.22	2.22	2.23	2.23	2.24	2.25	2.23	
11525	2.18	2.18	2.18	2.15	2.15	2.16	2.17	
12910	2.16	2.17	2.18	2.21	2.25	2.29	2.21	
14355	2.16	2.17	2.17	2.12	2.13	2.14	2.15	
15905	2.15	2.15	2.15	2.11	2.12	2.12	2.13	
18675	2.18	2.19	2.20	2.14	2.16	2.17	2.17	
20125	2.14	2.14	2.22	2.23	2.24	2.26	2.20	
21555	2.13	2.13	2.13	2.14	2.14	2.14	2.14	
22985	2.12	2.12	2.12	2.20	2.48	2.93	2.14	
24435	2.20	2.20	2.10	2.12	2.17	2.21	2.17	
28780	2.10	2.10	2.10	2.12	2.15	2.18	2.12	
31825	2.09	2.09	2.08	2.05	2.06	2.06	2.07	

TBII.29 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIOLEÍNA						$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		0,2 g/L de FINDET 1214N/23						
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)							
	Réplicas						Media	
Inicial	2.73	2.81	2.91	2.72	2.73	3.20	2.78	
465	2.78	2.91	-	3.33	4.69	7.99	2.78	
1410	2.76	2.82	2.81	2.73	2.73	2.75	2.76	
3565	2.72	2.73	2.74	2.72	2.73	2.74	2.73	
4320	2.75	2.79	2.83	2.72	2.74	2.75	2.75	
5905	2.71	2.73	2.75	2.71	2.73	2.75	2.73	
8760	2.75	2.80	2.82	2.72	2.73	2.75	2.76	
10060	2.75	2.75	2.79	2.72	2.75	2.77	2.75	
11525	2.74	2.74	2.73	2.75	2.75	2.76	2.75	
12910	2.72	2.73	2.79	2.72	2.73	2.74	2.74	
14345	2.75	2.76	2.76	2.72	2.73	2.74	2.74	
15905	2.82	2.84	2.83	2.71	2.71	2.73	2.77	
18675	2.75	2.81	2.87	2.72	2.77	2.81	2.79	
20130	2.75	2.75	2.75	2.72	2.75	2.77	2.75	
21560	2.76	2.80	2.94	2.74	2.77	2.82	2.80	
22980	2.77	2.82	2.87	2.79	2.82	2.86	2.82	
24445	2.78	2.82	2.86	2.71	2.73	2.76	2.78	
28805	2.74	2.77	2.80	2.75	2.77	2.79	2.77	
31810	2.74	2.76	2.78	2.78	2.78	2.81	2.77	

TBII.30 : D_{3,2} de emulsión de trioleína, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.



FigII.20 aII.22 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=5\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

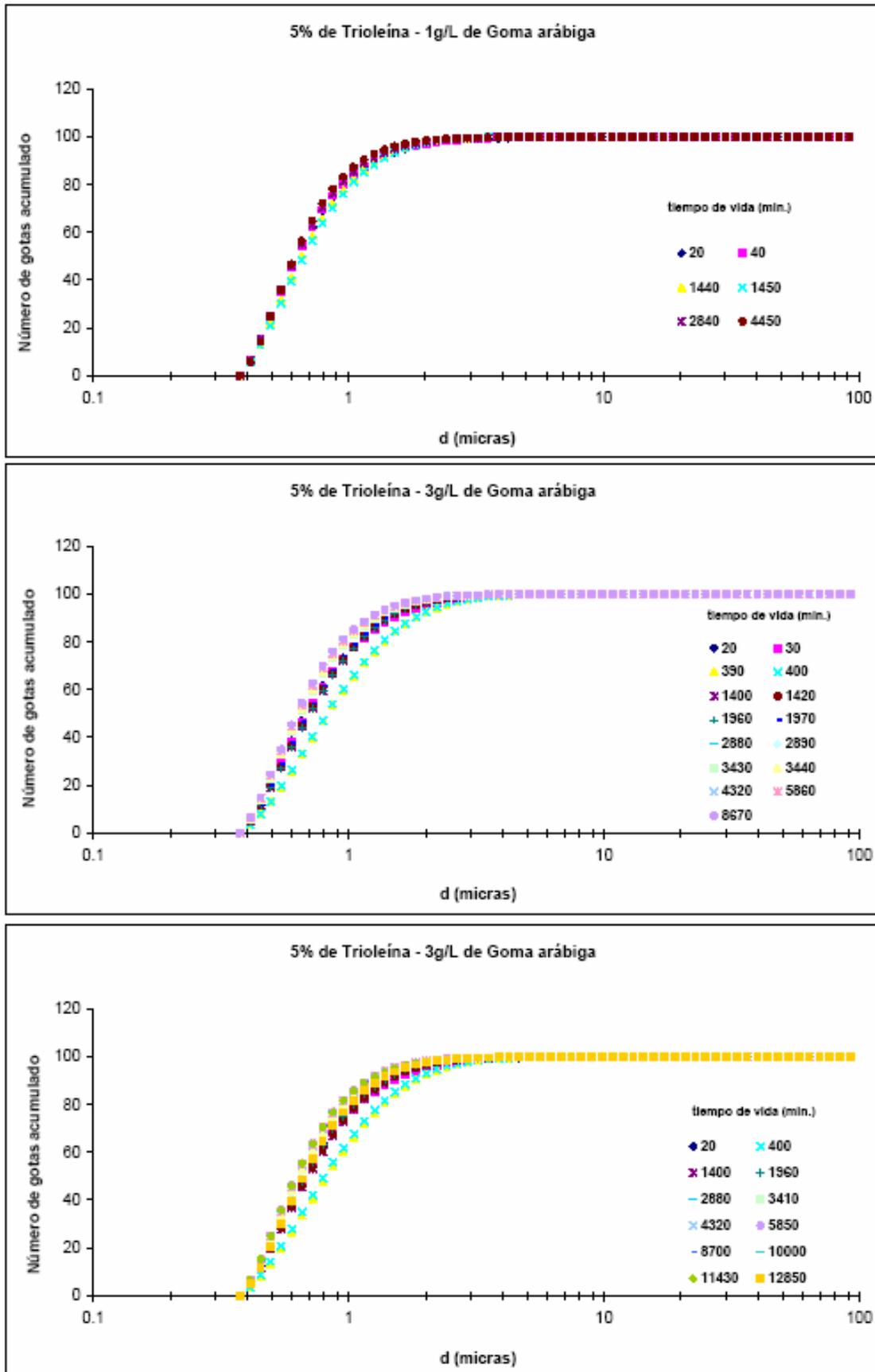


Fig.II.23 aII.25 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=5\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

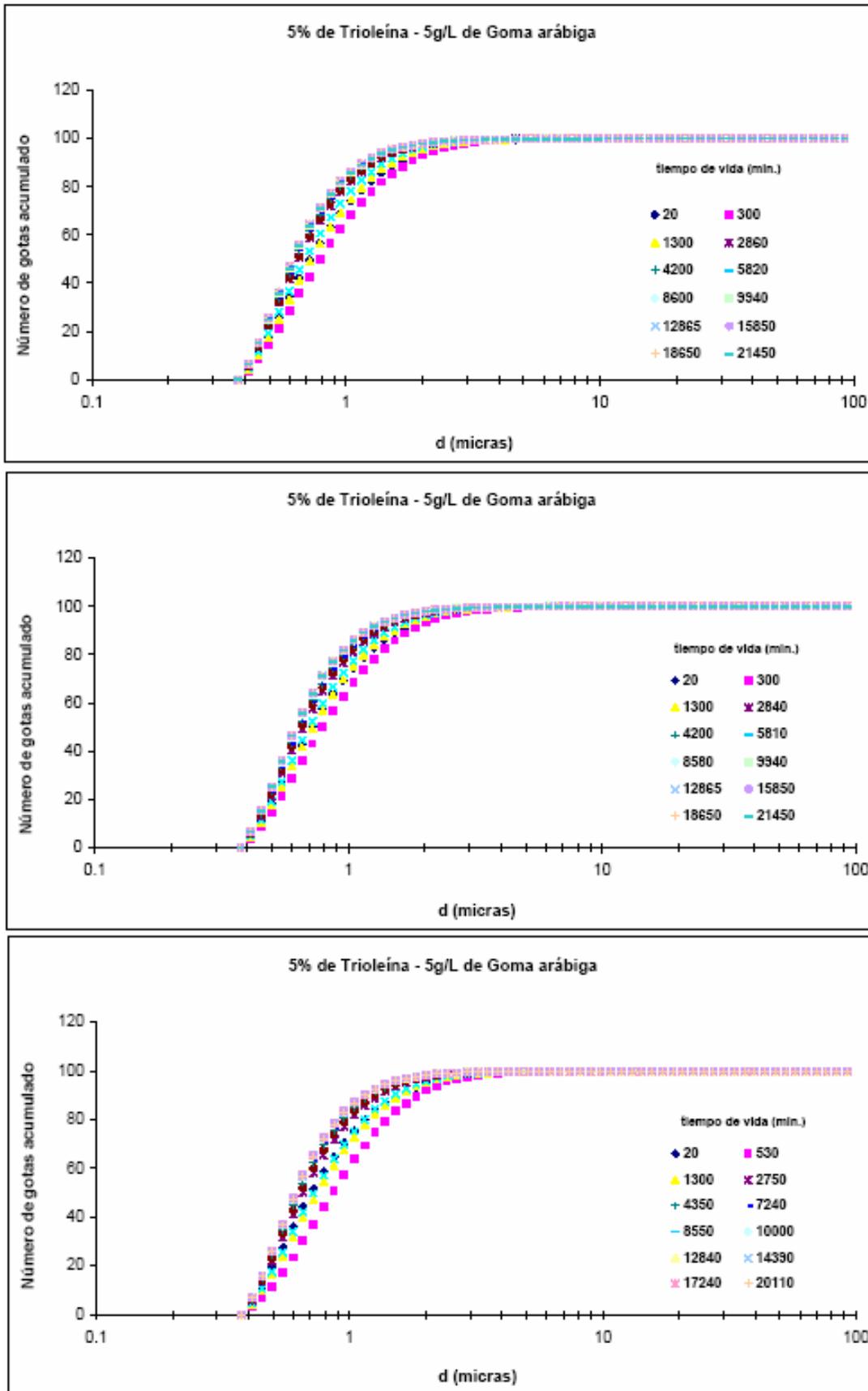
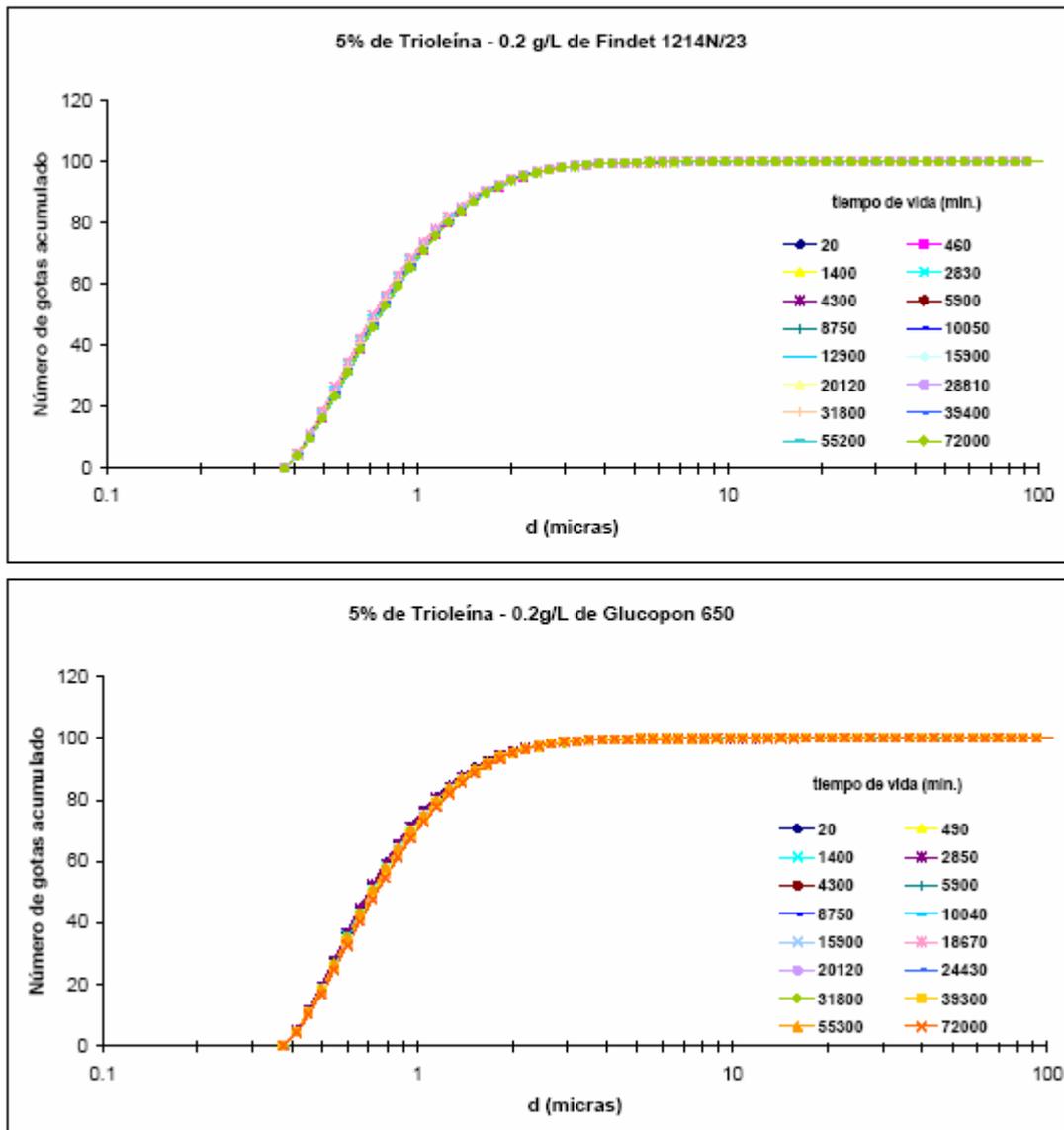


Fig.II.26 aII.28 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=5\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).



FigII.29 yII.30 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de trioleína, $\Phi=5\%$ a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

3.1.2. TRIBUTIRINA.

En las ~~Fig. 5~~ se presentan los valores de del $D_{3,2}$ en función del tiempo de vida de la emulsión, de la fracción volumétrica de fase grasa, Φ , y del emulsionante utilizado. De la 31 a la 38 corresponden a tributirina con $\Phi = 1\%$, de la 39 a la 46 a $\Phi = 3\%$ y de la 47 a la 54 a $\Phi = 5\%$

En cada serie de experimentos se presenta un primer valor, denominado inicial, que se corresponde al de la emulsión recién preparada y sin ningún tratamiento.

En las ~~Fig. 5~~ se presentan las correspondientes distribuciones del número de gotas acumulado frente al diámetro de gota y en distintas series en función del tiempo transcurrido desde la preparación para las emulsiones cuyos valores de $D_{3,2}$ en función del tiempo han sido presentados.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.46	5.48	5.47	5.47
30	6.14	6.17	6.19	6.16
60	6.95	6.95	6.93	6.93
90	6.16	6.18	6.17	6.18
120	5.58	5.59	5.55	5.57
150	6.29	6.30	6.26	6.29

Tabl.31 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	4.51	5.30	4.90	4.90
60	4.10	4.54	4.42	4.35
120	4.44	4.72	4.53	4.56
180	4.38	-	-	4.38
240	4.43	4.96	5.55	4.98
420	4.33	4.85	4.74	4.64
4440	4.82	5.39	5.96	5.39

Tabl.32 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	4.31	4.08	5.11	4.50
4140	5.43	6.22	6.89	6.18
4320	5.10	5.21	6.36	5.56
5760	5.47	6.05	6.67	6.06
7200	6.00	6.09	6.36	6.15
8640	7.41	7.24	7.11	7.25
10080	7.86	7.52	7.37	7.58

Tabl.33 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T_{pn} (t_p)	$D_{3,2}$ (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	4.31	4.91	-	4.61
1560	4.63	5.28	-	4.95
3720	4.77	5.74	-	5.26
5880	5.55	6.55	6.72	6.27
7380	5.92	6.48	6.99	6.46
8820	6.47	7.01	7.34	6.94
10200	7.33	7.59	7.86	7.60

Tabl.34 : $D_{3,2}$ de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T_{pn} (t_p)	$D_{3,2}$ (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	4.38	5.28	5.07	4.91
1560	4.51	4.52	4.52	4.52
3720	4.85	5.47	5.95	5.42
5880	5.12	5.83	6.18	5.71
7380	5.79	6.29	6.47	6.19
8820	5.63	6.24	6.58	6.15
10200	5.80	6.55	6.97	6.44

Tabl.35: $D_{3,2}$ de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 1 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T_{pn} (t_p)	$D_{3,2}$ (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	4.81	5.42	5.81	5.35
1460	5.03	5.50	5.73	5.42
2900	5.33	6.31	6.14	5.93
5780	5.83	6.47	6.51	6.27
10080	6.39	6.53	5.54	6.15
15840	5.64	6.52	6.75	6.30

Tabl.36 : $D_{3,2}$ de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa	TRIBUTIRINA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.341	5.967	5.796	5.701
4300	6.299	6.870	7.198	6.789
10000	8.274	7.709	8.097	8.027
14300	9.318	6.540	9.309	8.389
20100	10.43	10.670	10.760	10.620

III.37: D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa	TRIBUTIRINA			$\Phi = 1 \%$
Emulsionante	1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.674	7.139	7.786	6.866
4300	6.727	7.547	7.811	7.362
10000	8.528	7.995	8.313	8.279
63630	11.52	13.370	13.510	12.800

III.38 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=1 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

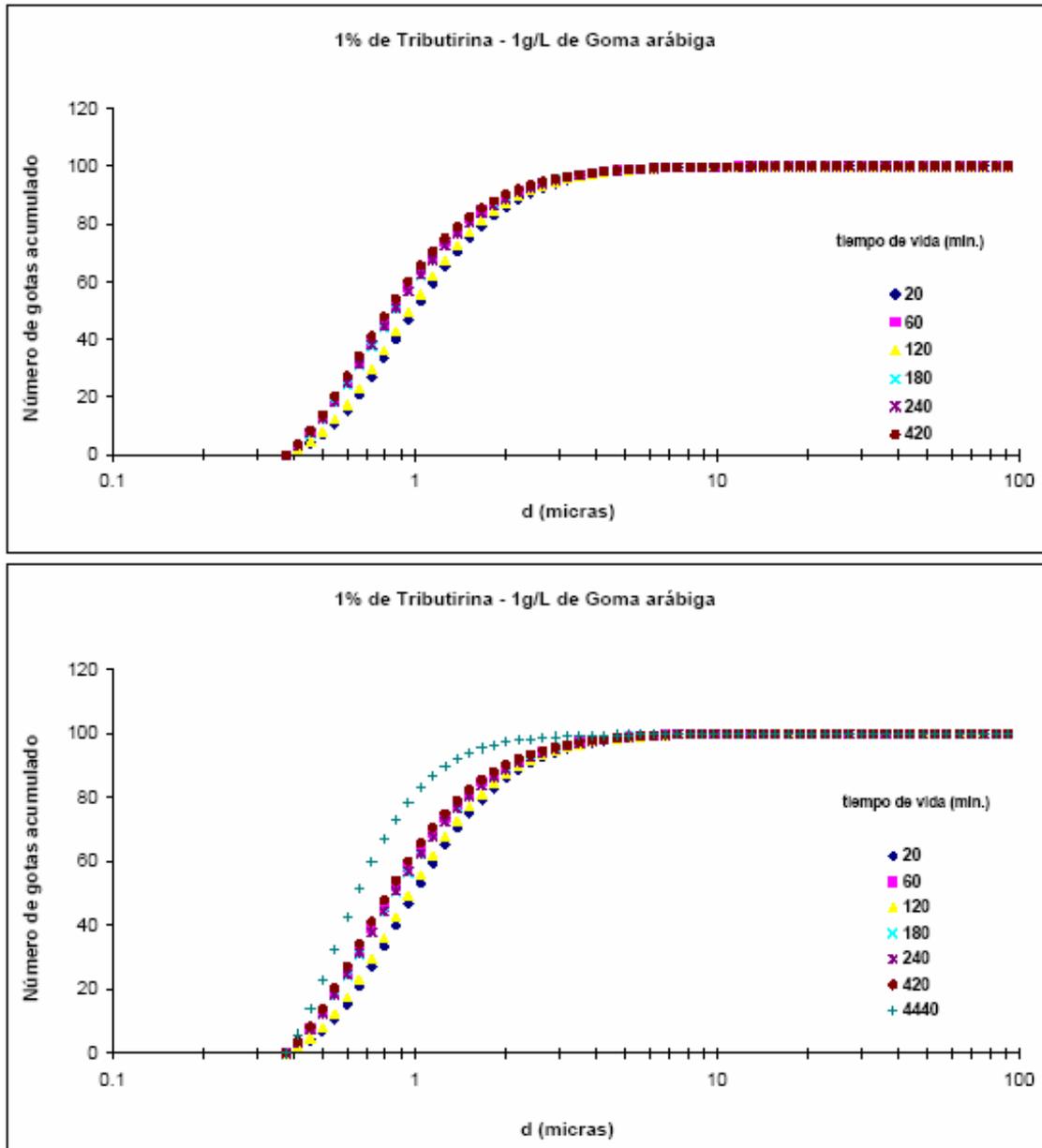


Fig. III.31 y III.32 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=1\%$ a $T = 25\text{ °C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

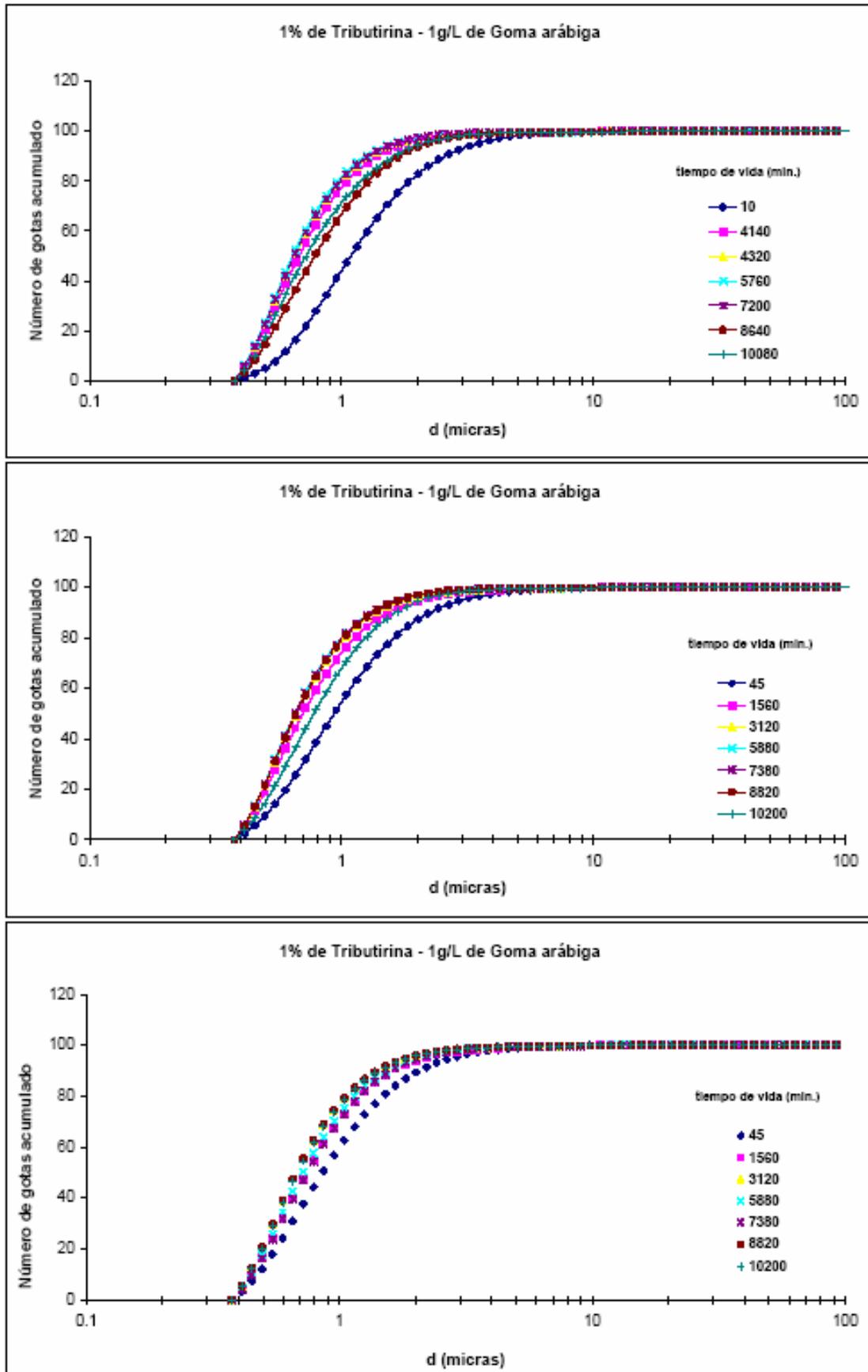


Fig.II.33 aII.35 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=1\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

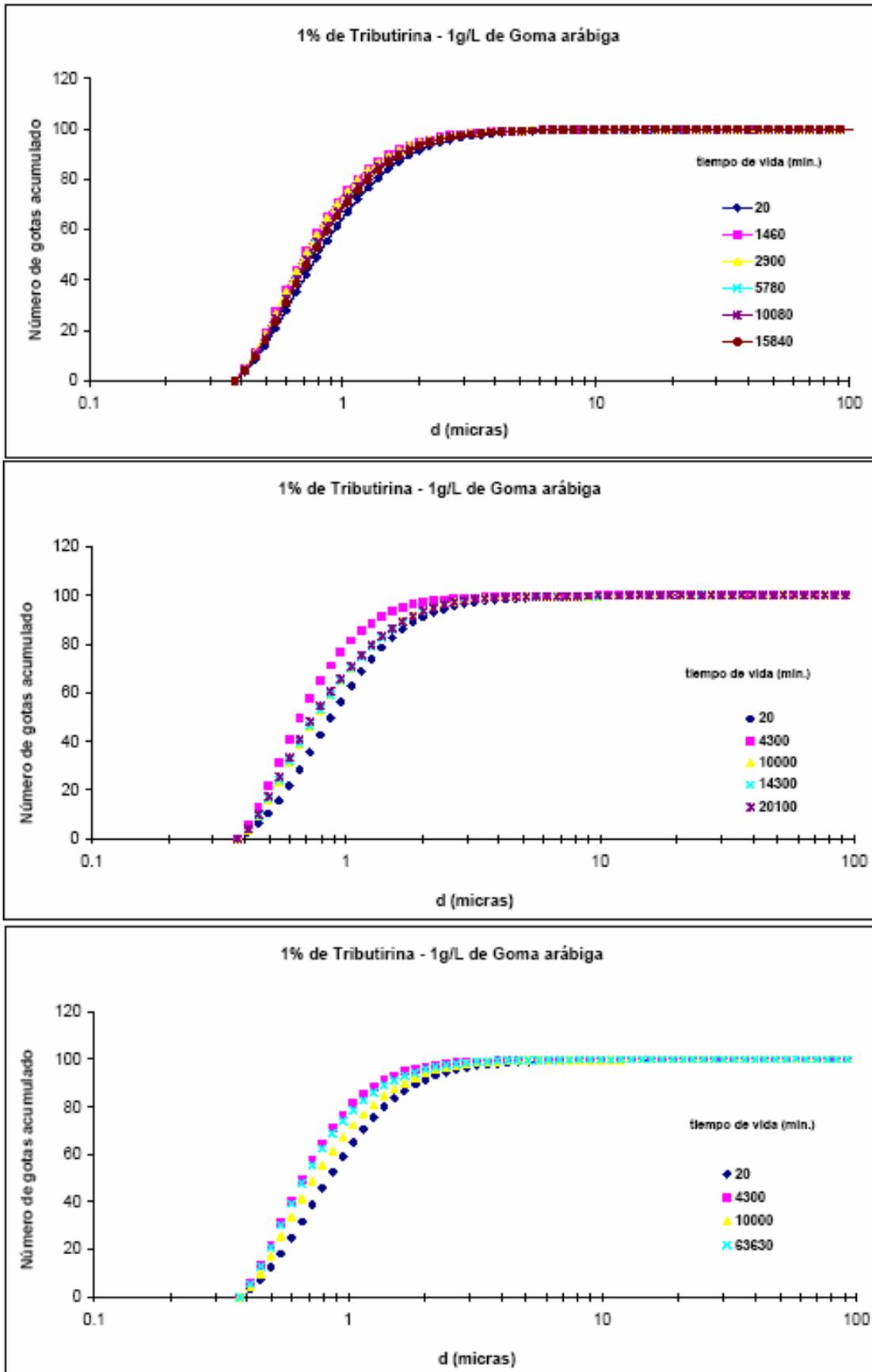


Fig.II.36 aII.38 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=1\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T_{pn} (t_p)	$D_{3,2}$ (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	5.46	6.22	6.88	6.19	
360	5.96	6.56	7.09	6.54	
420	5.79	6.50	7.18	6.49	
1260	6.12	6.64	6.93	6.56	
1440	5.84	6.37	6.62	6.28	
2880	6.52	6.87	7.04	6.81	
8580	7.94	8.13	8.24	8.10	
10080	8.21	8.42	8.51	8.38	

Tabl.39 : $D_{3,2}$ de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 3 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T_{pn} (t_p)	$D_{3,2}$ (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	5.36	6.09	6.85	6.10	
240	5.60	6.35	7.11	6.35	
360	5.64	6.47	7.29	6.46	
1260	5.92	6.44	6.87	6.41	
1680	5.87	6.27	6.56	6.23	
7020	8.41	8.59	8.73	8.58	
8640	8.96	9.12	9.28	9.12	
10020	9.43	9.59	9.65	9.56	
11530	9.70	9.85	9.92	9.82	

Tabl.40 : $D_{3,2}$ de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.85	7.32	7.64	6.94
1500	6.32	6.98	7.46	6.92
2880	6.82	7.28	7.58	7.23
7200	8.41	8.60	8.78	8.60
8640	9.63	9.25	9.39	9.42
10020	9.60	9.75	9.81	9.72
11520	10.76	10.07	10.06	10.30
12920	10.96	11.16	10.30	10.81

TIII.41 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.76	6.57	7.34	6.55
4320	7.35	7.61	7.77	7.58
5760	7.93	8.18	8.41	8.17
7140	8.33	8.54	8.74	8.53
8640	8.82	8.98	9.13	8.97
10050	9.18	9.35	9.46	9.33
14400	11.15	11.31	11.25	11.24
15850	11.27	11.36	11.31	11.31

TIII.42 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.069	7.021	8.333	7.141
4290	7.705	8.046	8.238	7.996
10000	10.050	10.290	9.394	9.911
14300	10.610	10.760	10.610	10.660
20100	12.530	12.520	12.500	12.517
70600	13.940	13.580	13.430	13.650
79300	14.330	15.260	15.090	14.893
414900	21.520	19.060	18.110	19.563

Tbl.43 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.155	7.424	8.691	7.423
4300	7.939	8.286	8.836	8.354
10000	10.450	10.550	9.338	10.113
63360	13.690	15.680	14.230	14.533
73100	14.540	15.160	14.820	14.840
408980	15.440	17.560	15.870	16.290
408990	14.840	15.440	14.870	15.050

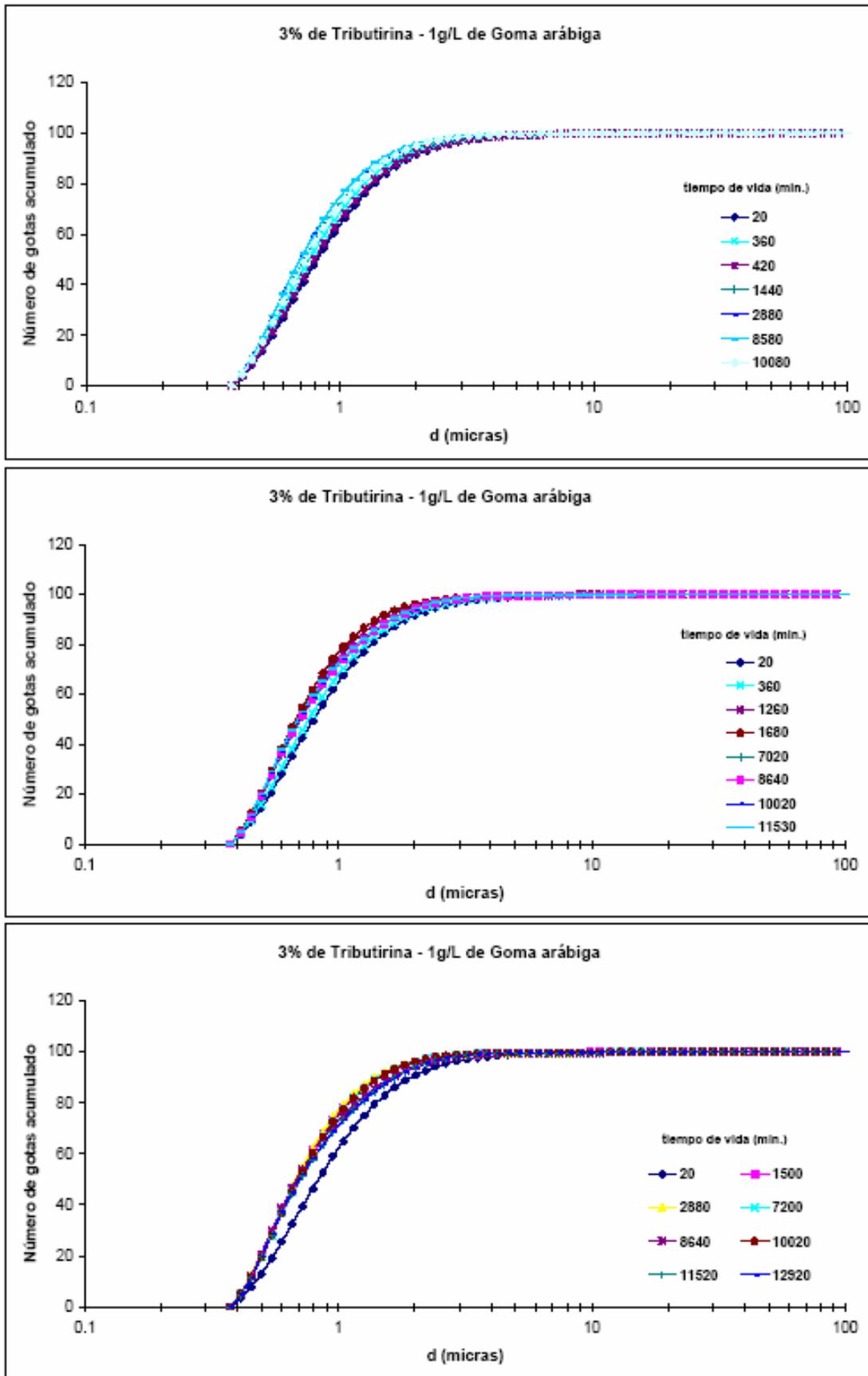
Tbl.44 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.948	7.263	8.220	7.144
40	6.079	7.917	9.218	7.738
360	5.869	6.910	7.764	6.848
400	6.095	7.388	8.212	7.232
1320	6.176	7.296	8.352	7.275
1860	6.417	7.623	8.351	7.464
2700	6.671	7.375	8.117	7.388
2740	6.630	7.422	8.402	7.485
7040	8.107	8.403	8.860	8.457
7520	8.256	8.830	9.190	8.759
7540	8.319	8.748	9.271	8.779
8560	8.718	9.092	9.538	9.116

Tbl.45 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 3 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	5.748	6.791	7.652	6.730
50	5.634	6.403	7.109	6.382
360	5.935	6.855	7.736	6.842
400	6.026	7.046	7.563	6.878
1320	6.124	7.214	8.367	7.235
5610	7.891	8.051	8.647	8.196
6130	8.936	8.553	8.917	8.802
6140	9.088	8.381	8.602	8.690
7150	9.103	8.363	8.476	8.647
7260	9.133	8.466	8.716	8.772
8700	9.637	9.071	9.588	9.432

Tbl.46 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=3 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.



FigII.39 aII.41 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

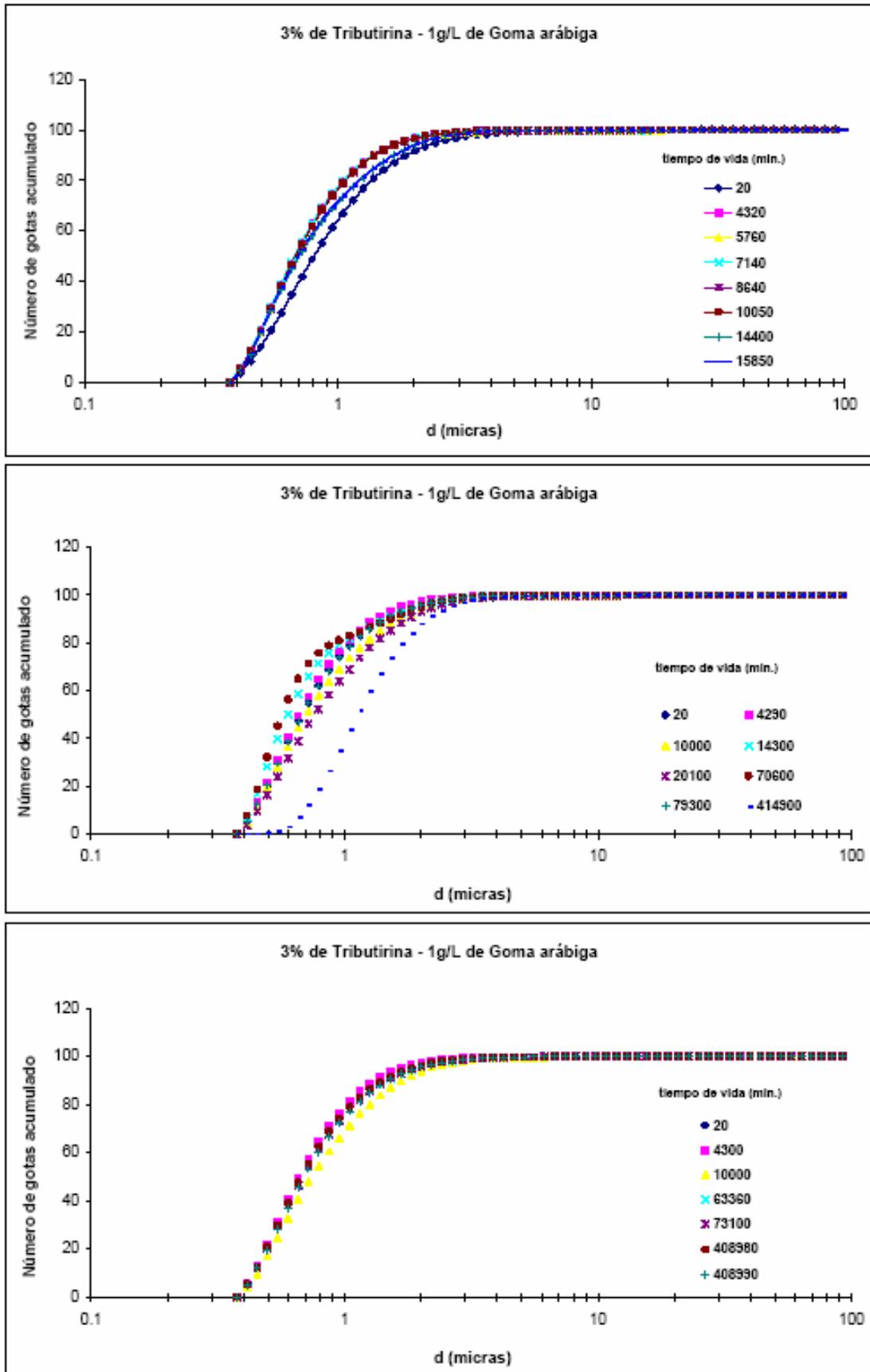


Fig.II.42 aII.44 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

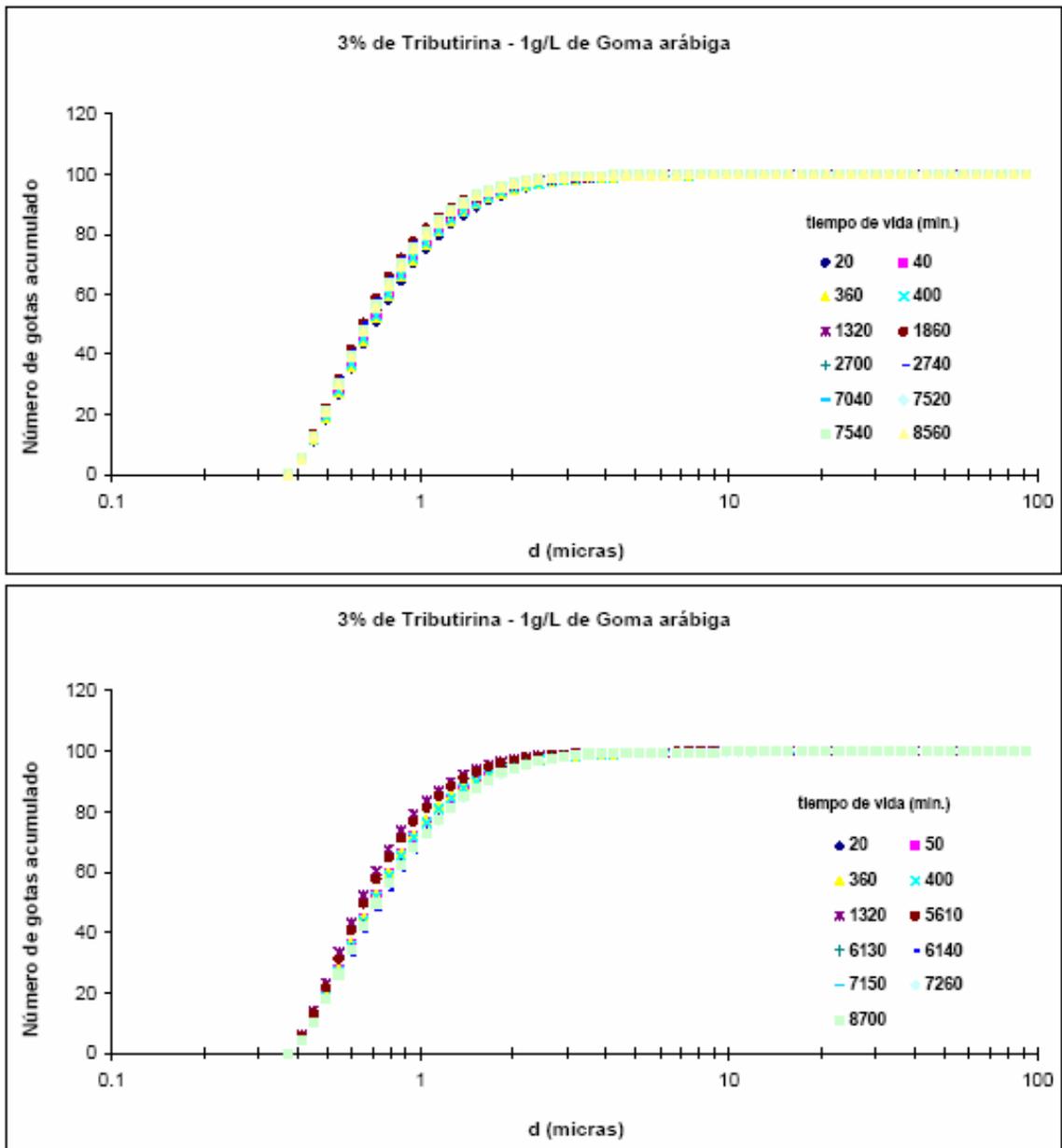


Fig.45 y II.46 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=3\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	6.55	6.86	7.28		6.90
120	6.84	7.02	7.26		7.04
1160	7.25	7.45	7.65		7.45
5370	9.04	9.24	9.31		9.19
7200	9.13	9.27	9.43		9.27
11530	10.79	10.91	10.01		10.57
15850	11.57	11.69	11.67		11.64
18740	11.58	11.76	11.76		11.70
20280	12.36	12.45	12.41		12.41
21620	12.63	12.69	12.26		12.53
25940	12.41	12.33	12.16		12.30
27390	12.15	12.01	11.83		12.00

TBII.47 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				Media
	Réplicas				
Inicial	6.23	6.69	7.05		6.66
900	7.21	7.58	7.85		7.55
2880	7.97	8.15	8.33		8.15
4350	9.53	8.90	9.01		9.14
6800	10.22	9.61	9.62		9.82
10100	10.21	10.41	9.83		10.15
12980	11.45	11.64	10.76		11.28
14500	12.03	11.07	11.01		11.37
15860	12.23	11.34	11.30		11.62
20180	12.04	11.91	11.82		11.92
21630	12.88	13.00	11.66		12.51
24015	12.20	12.04	11.89		12.04

TBII.48 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	6.49	6.73	6.93	6.72	
1400	8.48	8.81	9.10	8.80	
5750	9.84	9.26	9.38	9.49	
8620	10.01	10.05	10.09	10.05	
10100	11.01	10.19	10.16	10.45	
11500	11.15	10.40	10.42	10.66	
11510	11.42	10.66	10.66	10.91	
15800	11.99	11.04	11.03	11.35	
17260	11.15	11.13	11.14	11.14	
19660	11.48	11.44	11.41	11.44	
21300	12.22	12.04	12.00	12.09	
25500	13.50	15.02	12.80	13.77	

TBII.49 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA			$\Phi = 5 \%$
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA			
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)				
	Réplicas			Media	
Inicial	6.037	4.866	4.915	6.037	
9630	8.378	8.338	8.326	8.378	
10920	9.094	9.110	9.134	9.094	
10950	15.530	16.980	16.620	15.530	
19740	15.880	17.610	16.040	15.880	
19750	15.250	15.410	15.270	15.250	
21080	16.180	17.620	15.820	16.180	
31680	21.590	20.030	19.260	21.590	

TBII.50 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 5 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.228	6.820	7.456	6.835
40	6.327	7.016	7.759	7.034
1450	7.204	7.681	8.082	7.656
1460	6.826	7.332	7.722	7.293
2840	7.745	7.989	8.210	7.981
4320	8.216	8.529	8.721	8.489
5760	8.463	8.664	8.797	8.641
9660	10.460	10.610	9.867	10.312
11040	11.020	11.200	10.300	10.840
15500	11.710	11.770	11.770	11.750
20200	12.550	12.580	12.530	12.553
21600	12.820	12.880	12.770	12.823
23000	13.240	13.230	13.230	13.233

TBII.51 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 5 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.67	7.06	7.16	6.96
1420	6.97	7.27	7.57	7.27
2840	7.66	7.87	8.00	7.84
4320	8.91	8.29	8.41	8.53
5760	9.53	8.83	8.95	9.10
9620	10.60	9.91	9.90	10.13
10980	11.01	10.15	10.18	10.45
20160	12.46	12.49	12.54	12.50
21600	12.92	13.00	12.86	12.93
23000	12.20	11.89	12.81	12.30
23080	13.11	11.87	11.78	12.25
24500	12.40	12.30	12.12	12.27

TBII.52 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 5 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.886	7.386	7.858	7.377
4290	9.021	9.020	7.939	8.660
10000	10.720	10.490	10.160	10.457
14300	11.210	10.860	10.690	10.920
20100	12.380	12.140	12.000	12.173
70560	16.440	14.890	14.410	15.247
79300	14.780	15.480	15.090	15.117
415000	17.300	16.690	14.320	16.103
415010	17.050	16.830	12.230	15.370

Tabl.53 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

Fase grasa dispersa		TRIBUTIRINA $\Phi = 5 \%$		
Emulsionante		1 g/L de GOMA ARÁBIGA		
T _{pn} (t _p)	D _{3,2} (μm)			
	Réplicas			Media
Inicial	6.506	8.297	9.025	7.943
4300	9.511	9.903	9.230	9.548
10000	11.000	10.870	9.824	10.565
63360	14.710	15.760	14.360	14.943
73100	14.880	15.050	14.530	14.820
409000	18.050	17.600	17.050	17.567
410000	18.950	17.910	17.040	17.967
410010	16.040	18.180	17.640	17.287

Tabl.54 : D_{3,2} de emulsión de tributirina, $\Phi=5 \%$, en función del tiempo de vida a T = 25 °C.

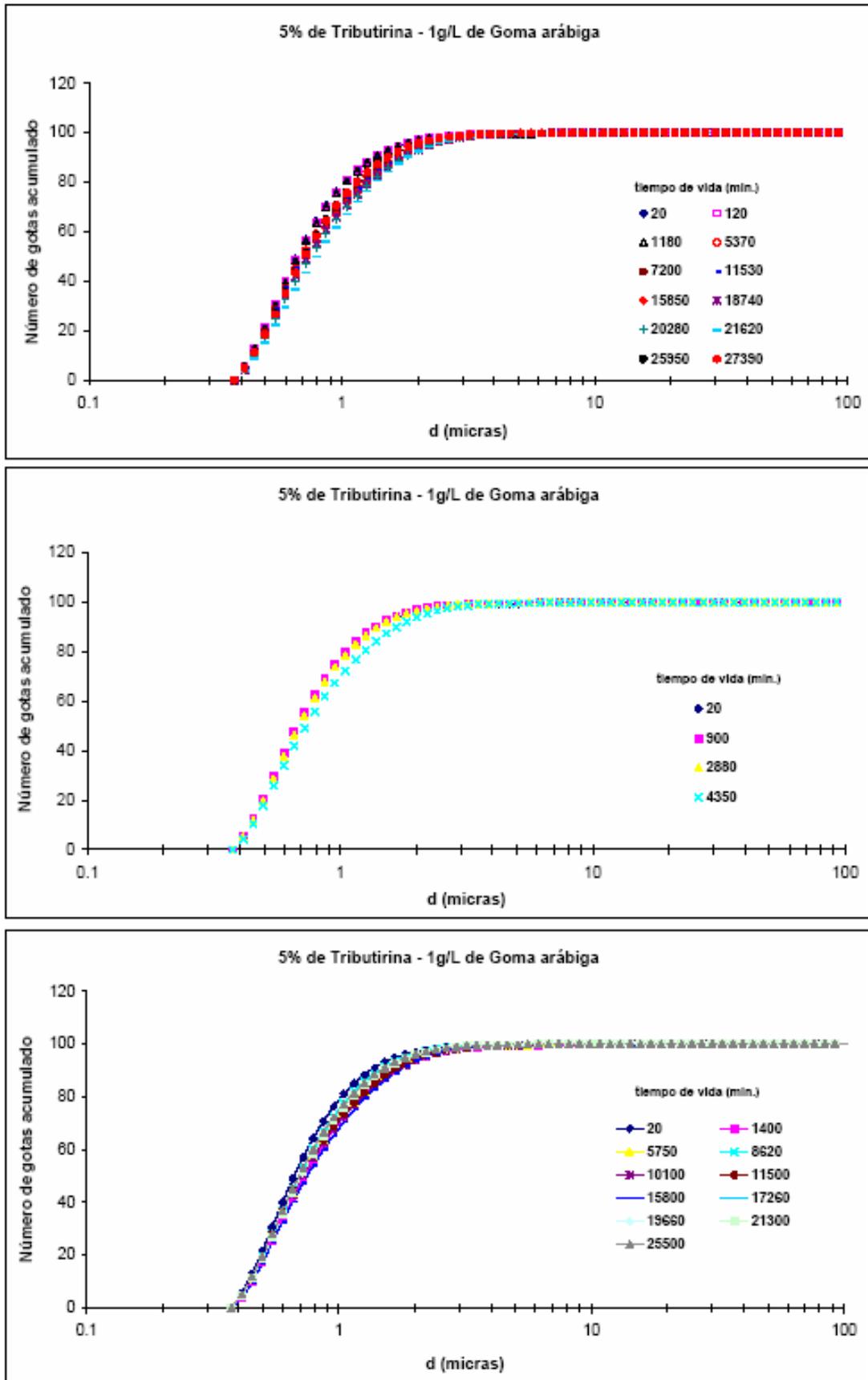


Fig.II.47 aII.49 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=5\%$ a $T = 25^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

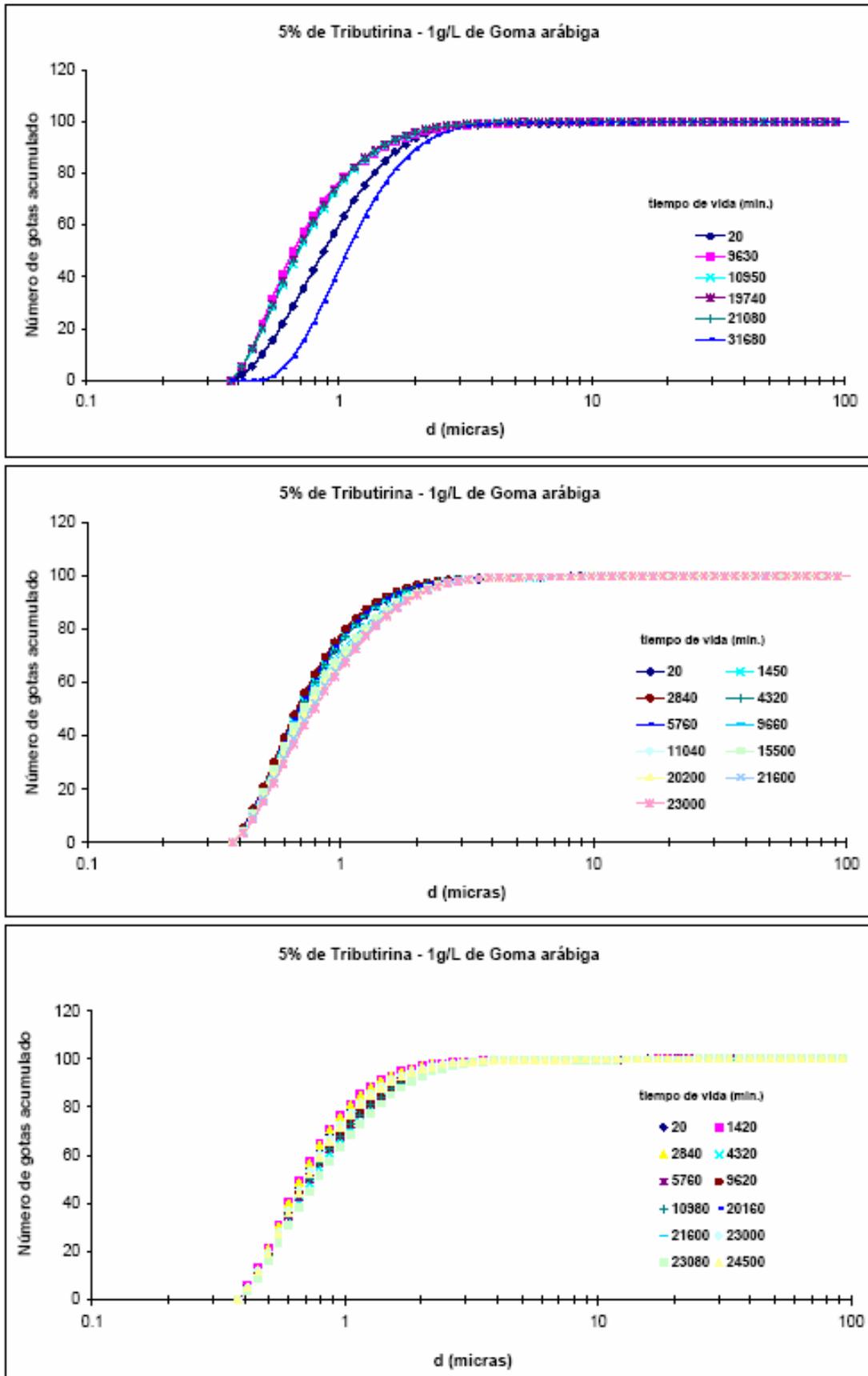
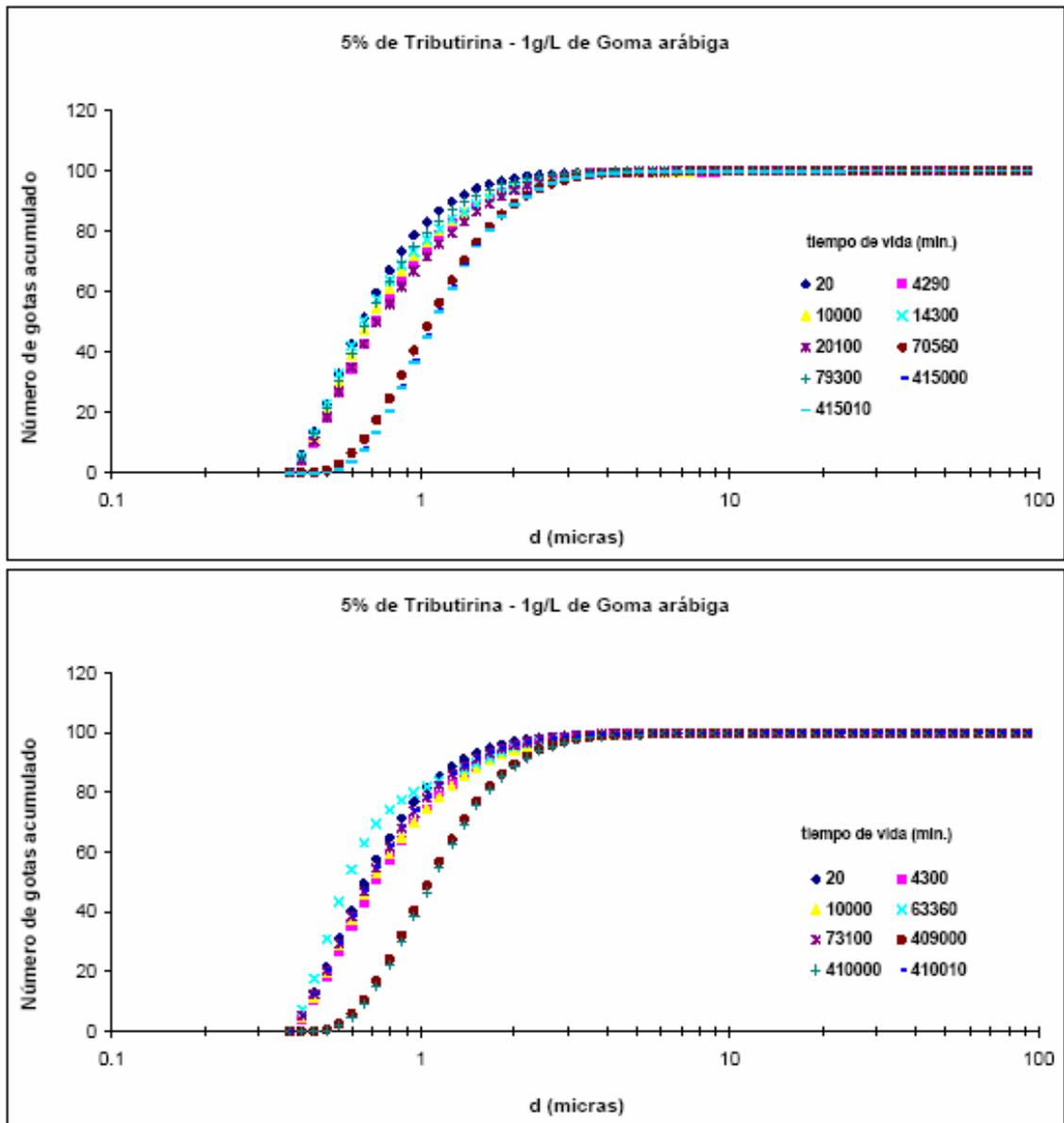


Fig.II.50 aII.52 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=5\%$ a $T = 25^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).



FigII.53 yII.54 : número de gotas acumulado frente al diámetro de gota para distintos tiempos de vida de las emulsiones O/W de tributirina, $\Phi=5\%$ a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (numeración de arriba hacia abajo).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES FORMADAS

Las emulsiones son sistemas dispersos y termodinámicamente inestables constituidos por al menos dos componentes inmiscibles entre sí. Las emulsiones son sistemas fuera del equilibrio, se estabilizan con tensioactivos y sus propiedades dependen de numerosos factores (naturaleza de los componentes, método de preparación, temperatura y presión del sistema, etc.). Generalmente el intervalo de tamaños de las gotas está comprendido entre 1 y 100 μm , siendo en este rango las gotas lo suficientemente grandes como para ser afectadas por la fuerza de la gravedad. La estabilidad de una emulsión frente a su segregación en dos fases separadas puede incrementarse por reducción del tamaño de gotas [McClements, D. J., 1999].

En la *Tabla II.6 (capítulo de Materiales y Métodos)* se han presentado las emulsiones preparadas con 2 fases grasas: tributirina y trioleína y 3 emulsionantes: goma arábiga, Glucopon 650 y Findet 1214N/23. En las *Tablas III.1 a III.54 y Figuras III.1 a III.54 (capítulo de Resultados)* se han presentado para dichas emulsiones el diámetro de Sauter y la distribución acumulada de número de gotas de cada tamaño, así como su evolución en función del tiempo, lo que va a determinar su estabilidad en el almacenamiento.

4.1.1. Distribuciones de tamaños.

En la *Tabla IV.1* se muestran los rangos de tamaño de partículas obtenidos, el diámetro medio de Sauter, la media y la mediana de la distribución para las distintas emulsiones preparadas con los diferentes tensioactivos. Los rangos de tamaño de partícula mostrados se presentan según los intervalos < 0.5 , $0.5-1$, $1-5$ y > 5 μm , expresados como % en número de gotas.

El mayor porcentaje de gotas obtenida para todas las emulsiones está comprendida entre $0.5 - 1$ μm . El diámetro de Sauter más pequeño obtenido ha sido con la emulsión de trioleína al 3% preparada con 0.2 g/L del tensioactivo Glucopón 650.

El efecto de la concentración del emulsionante goma arábiga, ha sido investigado para la emulsión de trioleína al 5%, modificándose desde 1 a 5 g/L. Los resultados obtenidos determinan un incremento del porcentaje del n° de gotas comprendidas entre $1-5$ μm y > 5 μm y una disminución del porcentaje de gotas < 1 μm . Por otra parte, en la *Figura IV.1* se muestra la distribución del % en volumen de la emulsión en función del diámetro de gota a las distintas concentraciones de goma

arábiga ensayada. Se deduce que la adición de este emulsionante podría provocar una mayor área superficial ya que se observa la formación de un número mayor de gotas pequeñas, resultados análogos obtienen [Huang et al., 2001], cuando utilizan el hidrocoloide goma Xanthan. No obstante, el diámetro de Sauter disminuye con la concentración de goma arábica empleada aunque se produce una distribución más homogénea. Finalmente, en la *Figura IV.2* se representa la disminución lineal del diámetro de Sauter con la concentración de goma arábica utilizada.

Grasa	Emulsionante	% Número de gotas				D _{3,2} (μm)	D ₅₀ (μm)	D _{medio} (μm)
		Rango de diámetro (μm)						
		< 0.5	0.5 - 1	1 - 5	> 5			
Tributirina 1%	1 g/L Goma Arábica	11.20	46.50	41.20	1.19	4.758	0.892	1.179
Tributirina 3%	1 g/L Goma Arábica	17.80	52.60	28.90	0.73	5.777	0.737	0.974
Tributirina 5%	1 g/L Goma Arábica	21.70	56.40	21.40	0.46	6.516	0.670	0.848
Trioleína 1%	1 g/L Goma Arábica	16.00	50.80	32.70	0.37	2.770	0.775	0.988
Trioleína 3%	1 g/L Goma Arábica	22.30	54.90	22.50	0.31	4.183	0.666	0.853
Trioleína 5%	1 g/L Goma Arábica	24.40	55.90	19.40	0.25	5.153	0.641	0.809
Trioleína 5%	3 g/L Goma Arábica	21.40	54.20	24.00	0.32	3.961	0.681	0.874
Trioleína 5%	5 g/L Goma Arábica	19.10	53.10	27.50	0.35	3.173	0.716	0.919
Trioleína 3%	0.2 g/L GlucoPON 650	20.10	54.00	25.80	0.16	2.209	0.700	0.876
Trioleína 5%	0.2 g/L GlucoPON 650	20.10	54.10	25.70	0.16	2.498	0.699	0.874
Trioleína 5%	0.2 g/L Findet 1214N/23	18.00	52.10	29.60	0.30	2.726	0.738	0.942

Tabla IV.1: Características de las emulsiones preparadas en función de la grasa y el emulsionante y sus respectivas concentraciones.

El efecto de la concentración de grasa (tributirina y trioleína) ha sido estudiado utilizando una concentración de 1 g/L de goma arábica. En todos los casos hay un incremento de gotas menores de 1 μm y una disminución de gotas comprendidas entre 1 y 5 μm y > 5 μm . El diámetro de Sauter aumenta en todos los casos al hacerlo la concentración de la grasa utilizada en la preparación de la emulsión. En la *Figura IV.3* se representa la variación del diámetro de Sauter con la concentración de grasa utilizada, observándose un incremento lineal del diámetro de Sauter con la concentración de grasa en ambos casos y en la *Figura IV.4* se muestra en porcentaje de volumen la distribución de diámetros para estas emulsiones.

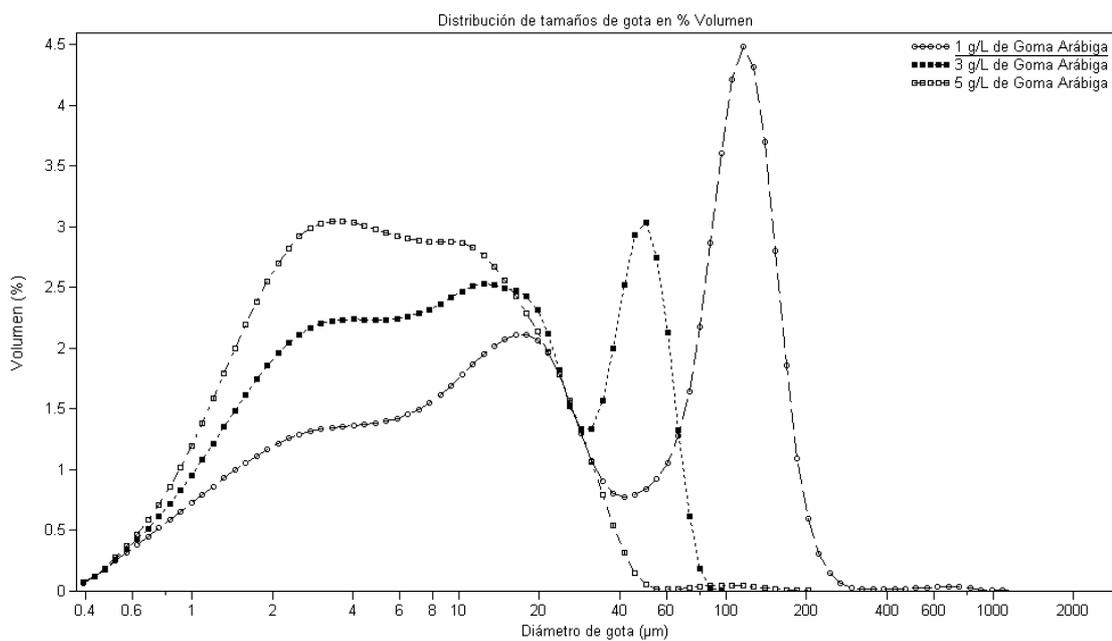


Figura IV.1: Distribuciones de tamaño de gota de emulsiones de trioleína 5 % con distintas concentraciones del emulsionante Goma arábica: (a) 1 g/L; (b) 3 g/L; (c) 5 g/L.

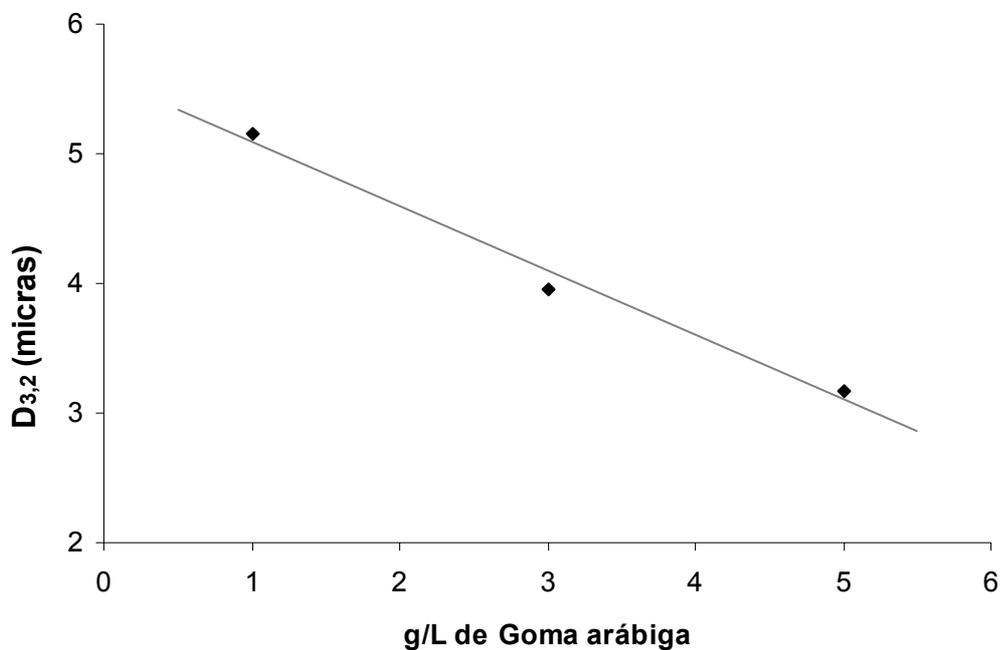


Figura IV.2: Variación del diámetro de Sauter con la concentración de Goma arábica para emulsiones con 5 % de grasa.

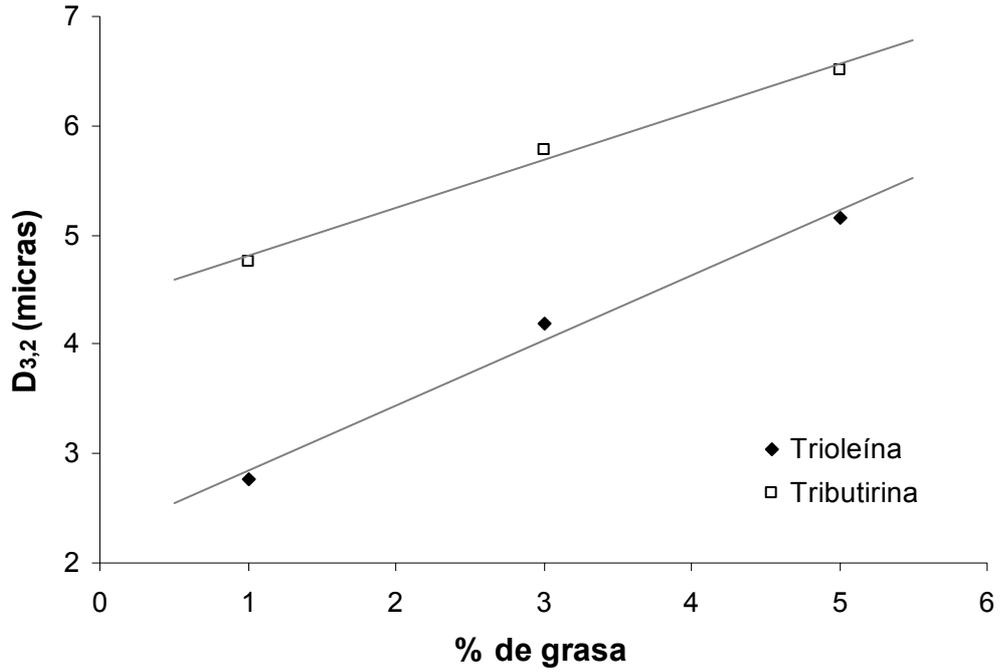


Figura IV.3: Variación del tamaño de gota con la concentración de grasa en emulsiones con 1 g/L de Goma arábica.

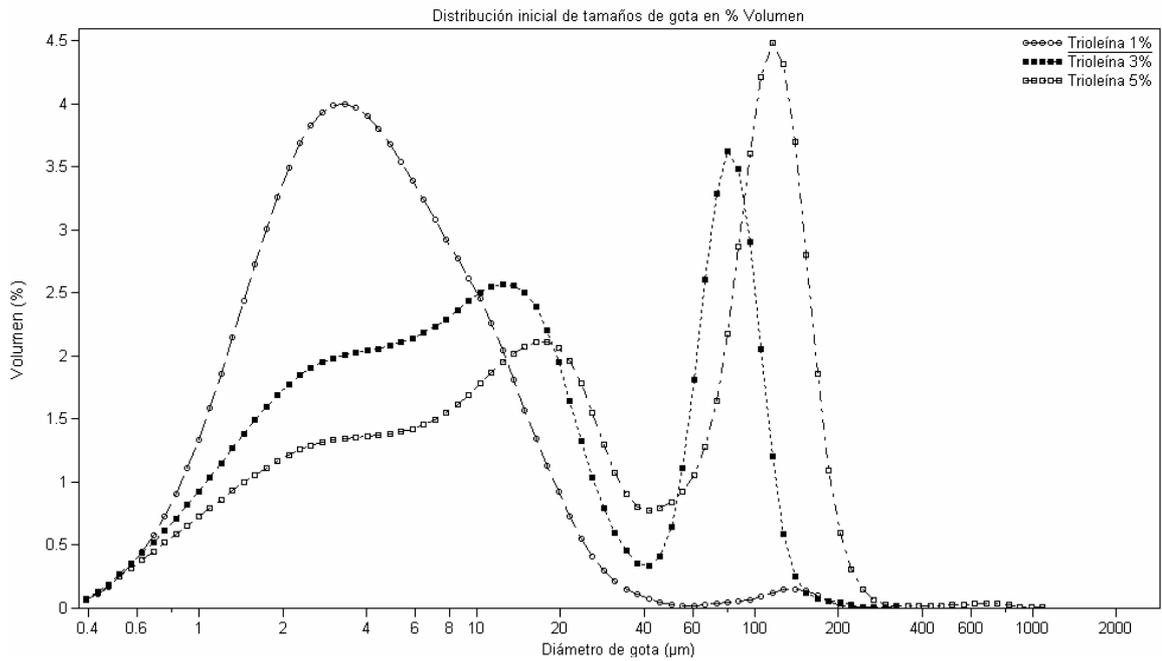


Figura IV.4a: Distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con distintas concentraciones de trioleína, siendo el emulsionante 1 g/L de Goma arábica en todos los casos.

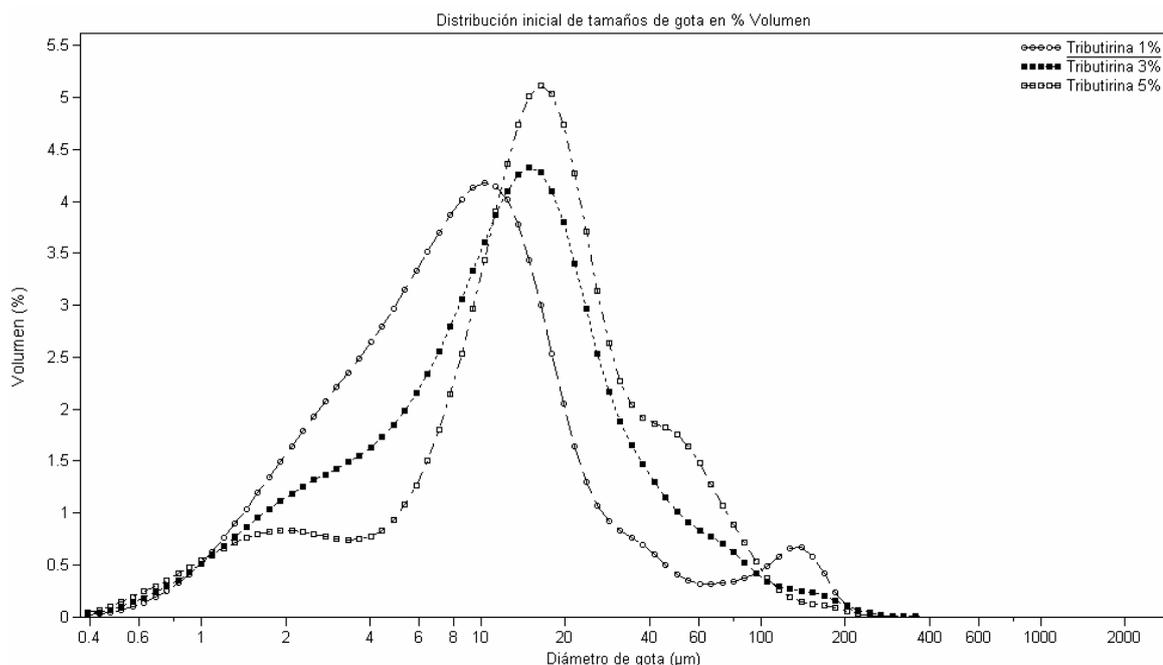


Figura IV.4b: Distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con distintas concentraciones de tributirina, siendo el emulsionante 1 g/L de Goma arábica en todos los casos.

En general se observa que las emulsiones preparadas con la grasa trioleína, que presentan una viscosidad mayor (*Tabla IV.2*), no sólo tienen un diámetro medio de Sauter menor sino además un % de gotas $< 1 \mu\text{m}$ mayor que las emulsiones de tributirina preparadas en las mismas condiciones.

Sistema	η , mPa·s
Disolución de Findet 1214N/23 0.2 g/L	1.008
Disolución de Glucopon 650 0.2 g/L	1.008
Emulsión de Trioleína 5% con Goma arábica 1 g/L	2.090
Emulsión de Tributirina 5% con Goma arábica 1 g/L	1.950

Tabla IV.2: Viscosidades de distintos sistemas con emulsionante (*datos de la Tesis Doctoral de Mario Ortega; en desarrollo*)

Las emulsiones de trioleína preparadas con el tensioactivo alquilpoliglucósido Glucopon 650 y el alcohol graso etoxilado Findet 1214N/23 son las que presentan un diámetro medio de Sauter menor con la concentración de emulsionante mas pequeña 0.2 g/L; para conseguir una distribución de tamaño de partícula similar con la goma arábica se precisa una concentración de hidrocoloide de 3 g/L. En la *Figura IV.5* se

comparan las distribuciones de diámetro de gotas para las emulsiones obtenidas para un 5% de trioleína con 5 g/L de goma arábica y 0.2 g/L de los dos tensioactivos utilizados.

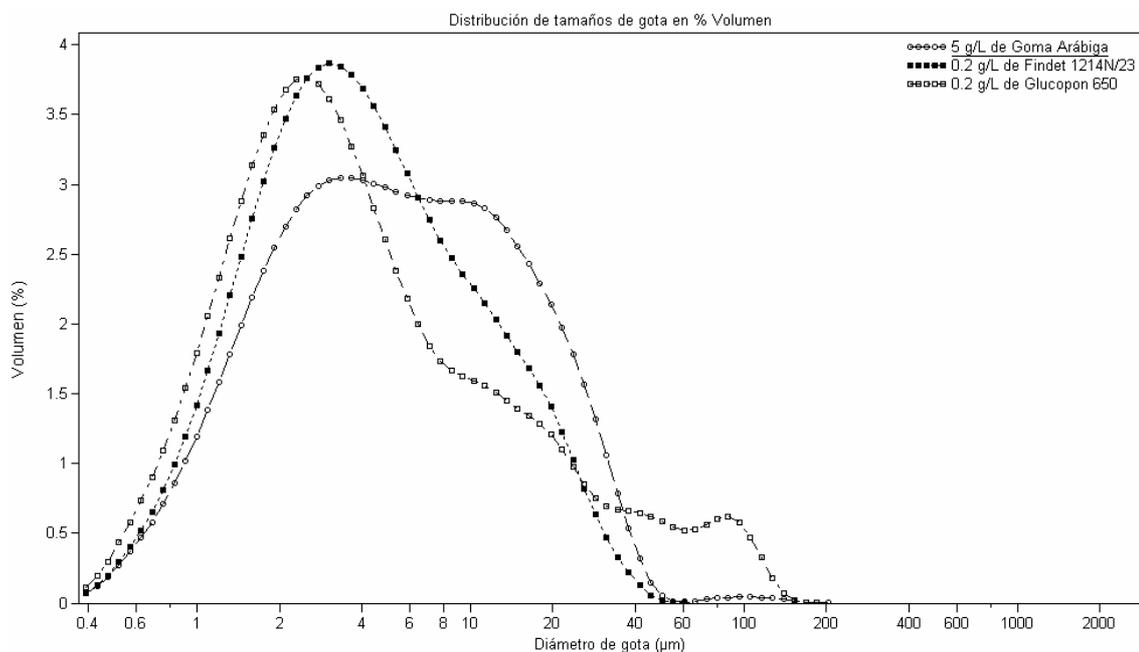


Figura IV.5: Distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 5 % de trioleína y distintos agentes emulsionantes: 5 g/L de Goma arábica, 0.2 g/L de Findet 1214N/23 y 0.2 g/L de Glucopon 650.

En la *Figura IV.6* se muestran las microfotografías de emulsiones con 5% de trioleína, donde se observan las diferencias debidas a la goma arábica y a los tensioactivos empleados en la preparación de emulsiones. Se aprecia la capa gruesa de goma arábica en la formación de la emulsión y la homogeneidad de la emulsión realizada con el tensioactivo Glucopon 650. En la *Figura IV.7* se representa el $D_{3,2}$ en función de la tensión superficial del emulsionante ensayado. En la *Tabla IV.1* se observa que la emulsión preparada que presenta un $D_{3,2}$ más pequeño corresponde a la preparada con Glucopon 650, que es el emulsionante que presenta un valor más pequeño de la tensión superficial de entre los usados. Resultados análogos han sido puestos de manifiesto por [Huang et al. en 2001](#).

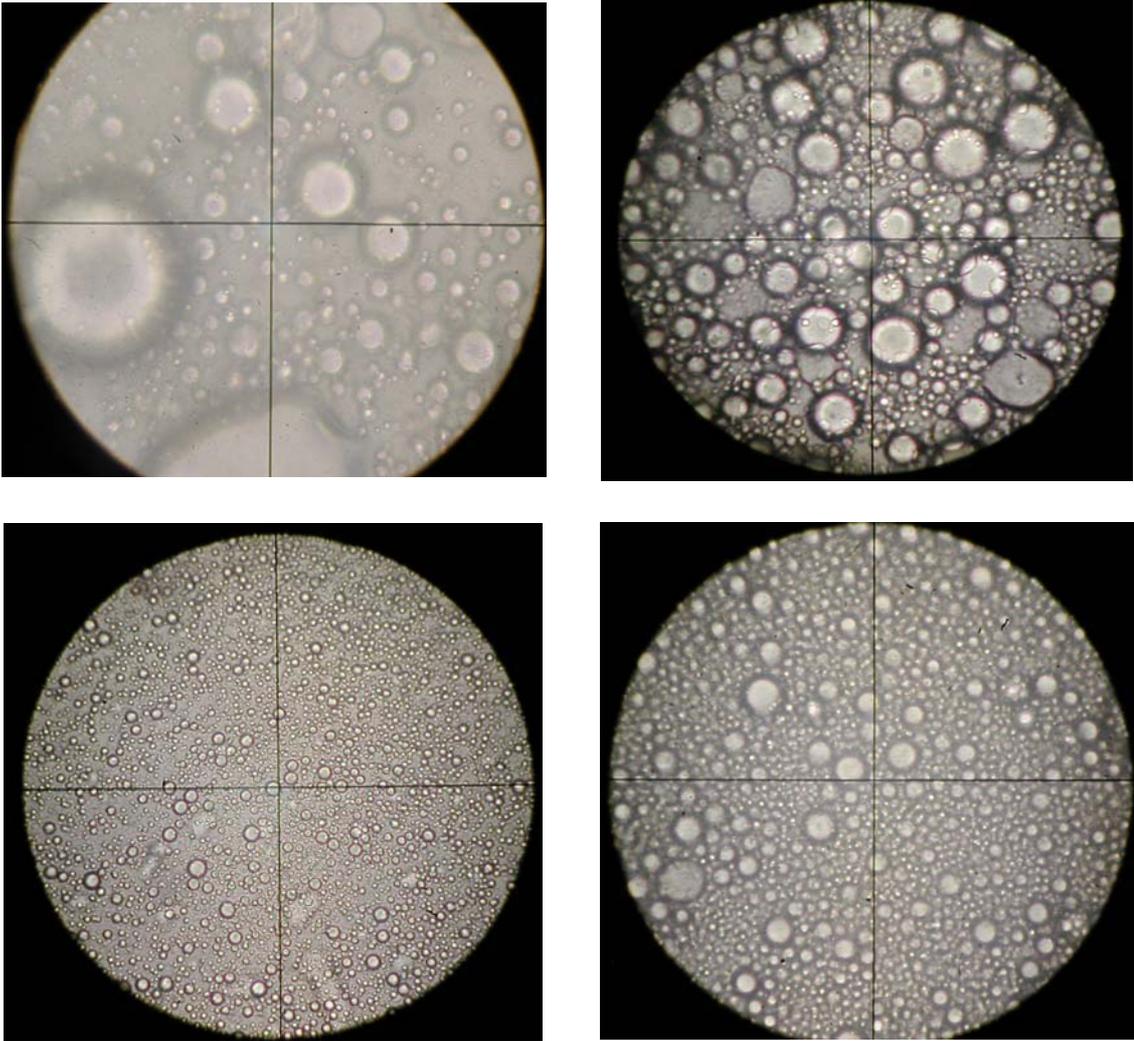


Figura IV.6: Microfotografías de emulsiones de trioleína 5 % con distintos emulsionantes: (a) Goma arábica 1 g/L; (b) Goma arábica 5 g/L; (c); Glucopon 650; (d) Findet 1214N/23. La barra representa 5 μm .

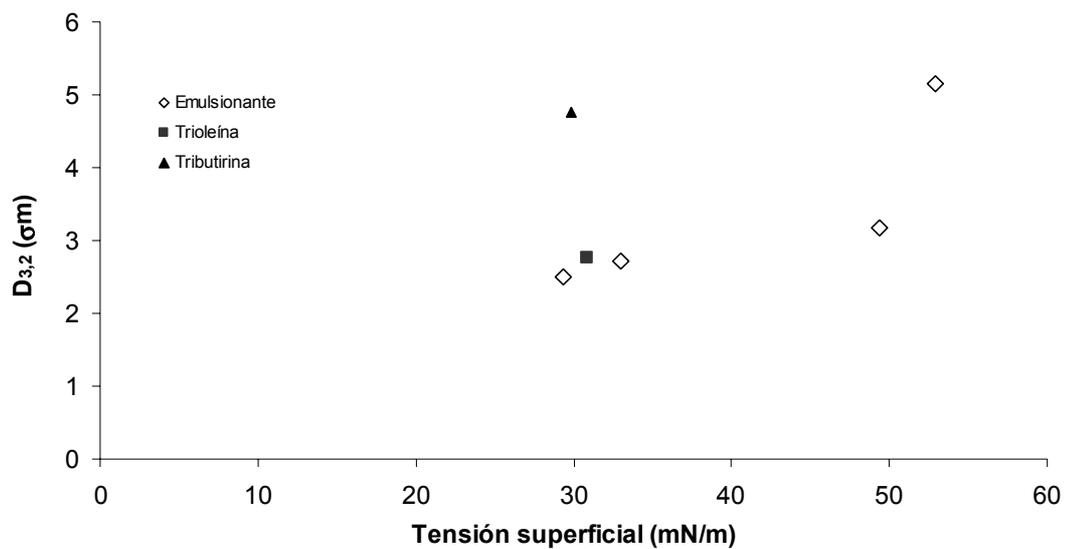


Figura IV.7: $D_{3,2}$ en función de la tensión superficial del emulsionante y la grasa ensayados.

4.1.2. Estabilidad en el almacenamiento.

En las emulsiones estudiadas se ha observado la ocurrencia de sedimentación y cremado (*Figuras IV.8 y IV.9*), produciéndose el cremado en las emulsiones con trioleína como fase dispersa y la sedimentación en las de tributirina. Se ha considerado que por lo tanto constituyen el mecanismo principal de desestabilización de dichas emulsiones. Ambos fenómenos se producen por la diferencia de densidad entre la fase continua (agua cuya densidad, ψ , es 998 g/L) y las gotas de fase dispersa (trioleína con $\rho = 910$ g/L; tributirina con $\psi = 1032$ g/L). Estos fenómenos son más acusados cuanto más grasa tiene la emulsión, ya que su aparición se da a tiempos menores a medida que aumenta la cantidad de grasa en la emulsión.

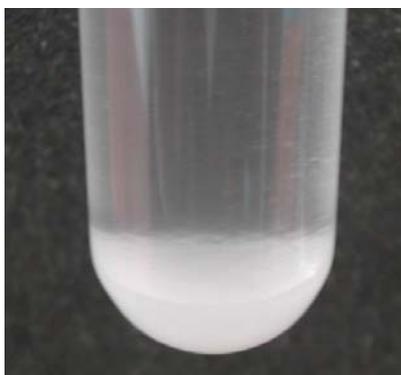


Figura IV.8: Sedimentación en una emulsión con 1 % de tributirina y 1 g/L de Goma arábica.



Figura IV.9: Cremado en una emulsión con 1 % de trioleína y 1 g/L de Goma arábica.

Se produce también en las emulsiones con goma arábica algo de floculación, lo cual acelera el proceso de sedimentación o cremado de las gotas consideradas individualmente. El número de flóculos formados cuyas gotas pasan a unirse y formar una única gota es pequeño ya que la gruesa capa de hidrocoloide que rodea a cada gota de fase dispersa reduce en gran medida la posibilidad de coalescencia.

Igualmente se han observado flóculos en las emulsiones con tensioactivos (*Figura IV.10*). Se ha comprobado como muchos de estos flóculos desaparecen tras una simple agitación manual de los tubos que contienen las muestras y vuelven a formarse con el tiempo. Por ello la distribución de tamaños de gota no se ve apenas afectada a corto plazo por este mecanismo de desestabilización ya que al tomar la muestra del tubo se agita suavemente para homogeneizar y, por otra parte, al introducirla en el equipo se diluye (siguiendo el procedimiento descrito en el *apartado 2.2*) y el propio flujo rompe los flóculos que pudieran existir.

Otro hecho importante es que la presencia del hidrocoloide y de la glicerina que forman parte del agente emulsionante aumenta la viscosidad de la fase continua dificultando por un lado la sedimentación o el cremado y la floculación por otro. En las emulsiones con tensioactivos el cremado se ha observado en menor medida.

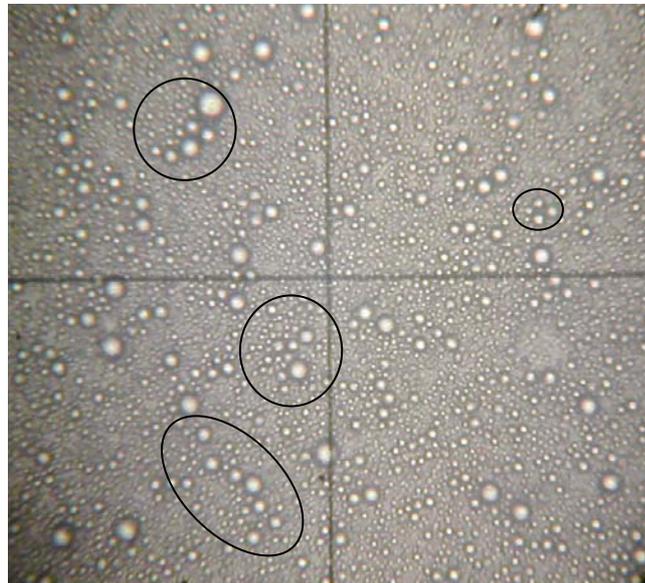


Figura IV.10: Flóculos en una emulsión con 3 % de trioleína y 0.2 g/L de GlucoPON 650.

En el caso de las emulsiones estabilizadas por goma arábica la acción de la goma protege bastante a la emulsión contra la **coalescencia** al aumentar la viscosidad de la fase continua (desde 1 mPa·s que corresponde a la viscosidad del agua hasta 2 mPa·s dato medido para una de las emulsiones estudiadas), reduciendo la energía cinética de las gotas de grasa y disminuyendo así la probabilidad de colisiones [Sadtler et al., 2002; Bobin et al., 1999]. De todos modos se produce algo de coalescencia, tal y como se aprecia al observar una muestra de la emulsión al microscopio (*Figura IV.11*), y, por tanto, un cambio en la distribución de tamaños de gota con el tiempo y un incremento del diámetro de Sauter. Las gotas que van aumentando de tamaño por unión de otras dos de tamaño más reducido se separarán más rápidamente (de

acuerdo con la ley de Stokes), de modo que el cremado y la sedimentación se ven acentuados indirectamente como consecuencia de la coalescencia.

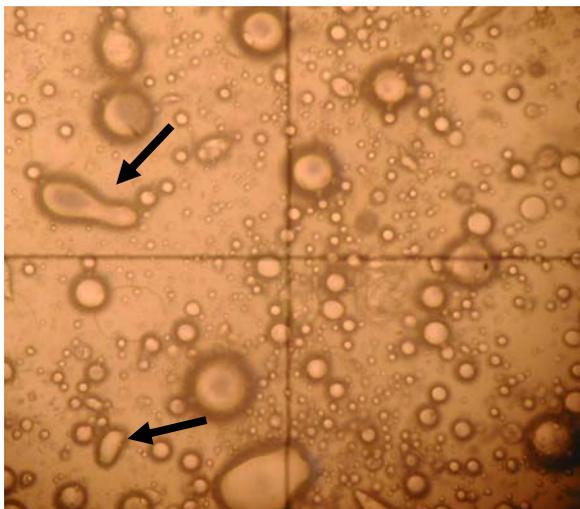


Figura IV.11: Fotografía de una emulsión con 5 % de trioleína y 1 g/L de Goma arábica (4000 minutos tras la preparación). Las flechas señalan nuevas gotas de mayor tamaño que se están formando por la coalescencia de otras más pequeñas.

En el caso de las emulsiones con los tensioactivos Findet 1214N/23 y Glucopon 650 se produce una etapa inicial de rápida coalescencia y en menos de 24 horas el pequeño exceso de grasa (fase dispersa) que no ha sido estabilizado o rodeado por moléculas de tensioactivo se reúne en un número muy reducido de gotas de gran tamaño, que rápidamente se separa por cremado en una pequeña fase ajena a la emulsión, manteniéndose invariable con el paso del tiempo (*Figura IV.12*). Esto explica la leve disminución en el tamaño de gota observada en el caso del Glucopon 650 durante las primeras medidas (a tiempos inferiores a 2000 minutos), para seguidamente mantener una distribución de tamaños casi constante en el tiempo.



Figura IV.12: Fotografía de una emulsión con 5 % de trioleína y 0.2 g/L de Glucopon 650 (3000 minutos tras la preparación). Se aprecia el cremado por efecto de la coalescencia.

4.1.3. Distribución del tamaño de gotas durante el envejecimiento.

La distribución de tamaño de gota para las diferentes emulsiones preparadas se ha medido en función del tiempo hasta 8-10 días para las emulsiones realizadas con goma arábica y hasta 40-50 días con las emulsiones preparadas con los dos tensioactivos. En las Figuras IV.13 a IV.15 y Figuras IV.16 a IV.18 se presenta la distribución de diámetros de gota en función del tiempo para tres tiempos en el intervalo estudiado para las emulsiones con un 1 %, 3 % y 5 % de tributirina y trioleína preparadas con goma arábica. La distribución está representada en porcentaje de volumen (% en volumen). En las Figuras IV.19 y IV.20 se pueden observar las correspondientes a las emulsiones preparadas con tensioactivos.

En la Tabla IV.3 se presenta la evolución de diámetros medios de Sauter de las emulsiones, $D_{3,2}$, para los tres tiempos considerados. Se deduce la coincidencia entre la evolución de la distribución obtenida hacia diámetros mayores, Figuras IV.13 a IV.18, y el incremento del diámetro de Sauter en las emulsiones preparadas con goma arábica, mientras que las emulsiones preparadas con los tensioactivos presentan prácticamente la misma distribución de tamaños, Figura IV.19 y Figura IV.20, y el mismo valor de $D_{3,2}$ después de 50 días de almacenamiento.

Grasa	Emulsionante	$D_{3,2}$ (σ m)		
		t_0	t_m	t_f
Tributirina 1%	1 g/L Goma Arábica	4.758	5.386	9.155
Tributirina 3%	1 g/L Goma Arábica	5.777	7.657	9.866
Tributirina 5%	1 g/L Goma Arábica	6.516	9.087	10.750
Trioleína 1%	1 g/L Goma Arábica	2.770	3.876	5.310
Trioleína 3%	1 g/L Goma Arábica	4.183	5.520	10.870
Trioleína 5%	1 g/L Goma Arábica	5.153	6.567	21.890
Trioleína 5%	3 g/L Goma Arábica	3.961	6.468	7.829
Trioleína 5%	5 g/L Goma Arábica	3.173	4.212	4.549
Trioleína 3%	0.2 g/L GlucoPON 650	2.209	2.126	2.079
Trioleína 5%	0.2 g/L GlucoPON 650	2.498	2.212	2.257
Trioleína 5%	0.2 g/L Findet 1214N/23	2.726	2.729	2.764

Tabla IV.3: Evolución del diámetro de Sauter ($D_{3,2}$) con el tiempo de almacenamiento en función de la grasa y el emulsionante y de sus respectivas concentraciones.

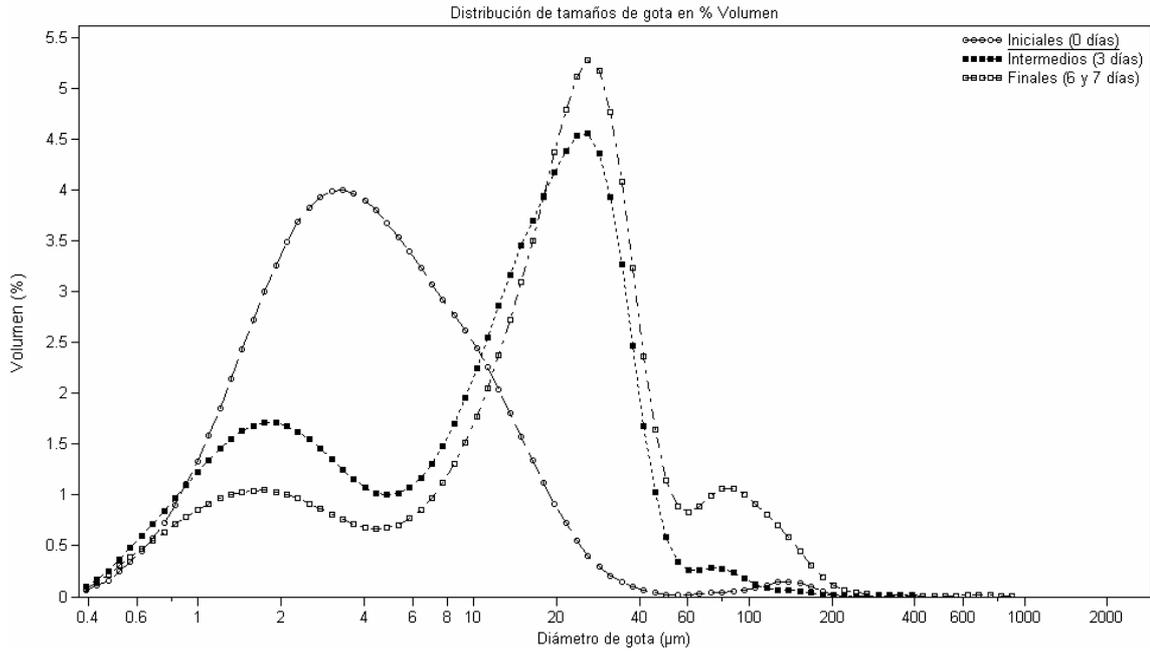


Figura IV.13: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 1 % de trioleína y 1 g/L de Goma arábica.

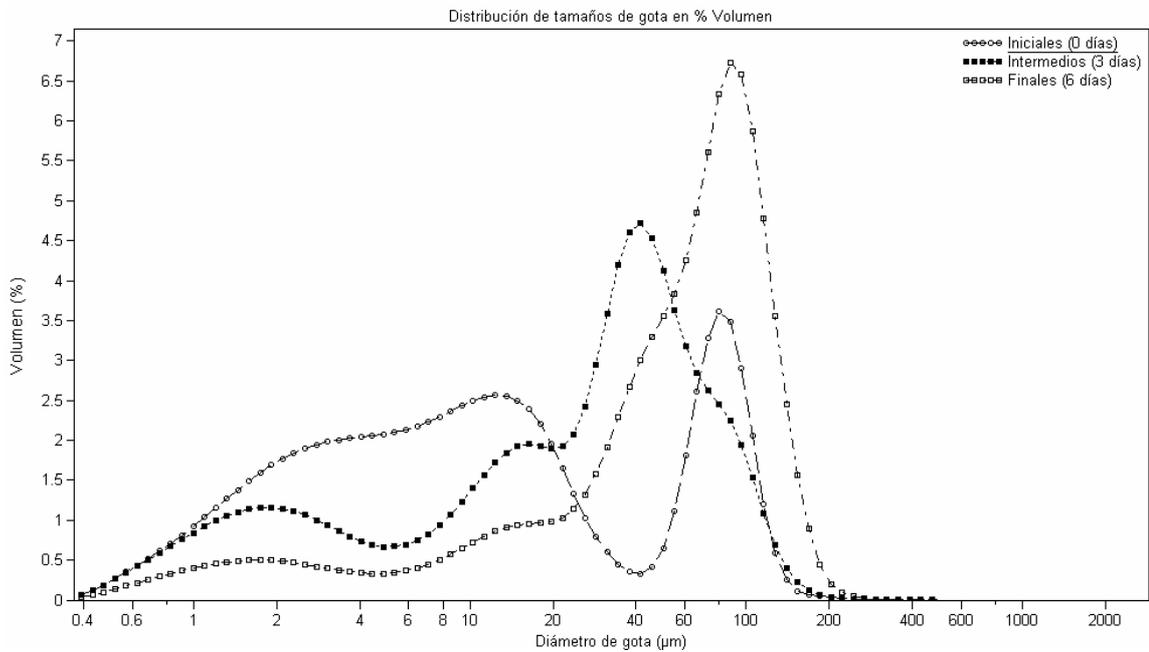


Figura IV.14: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 3 % de trioleína y 1 g/L de Goma arábica.

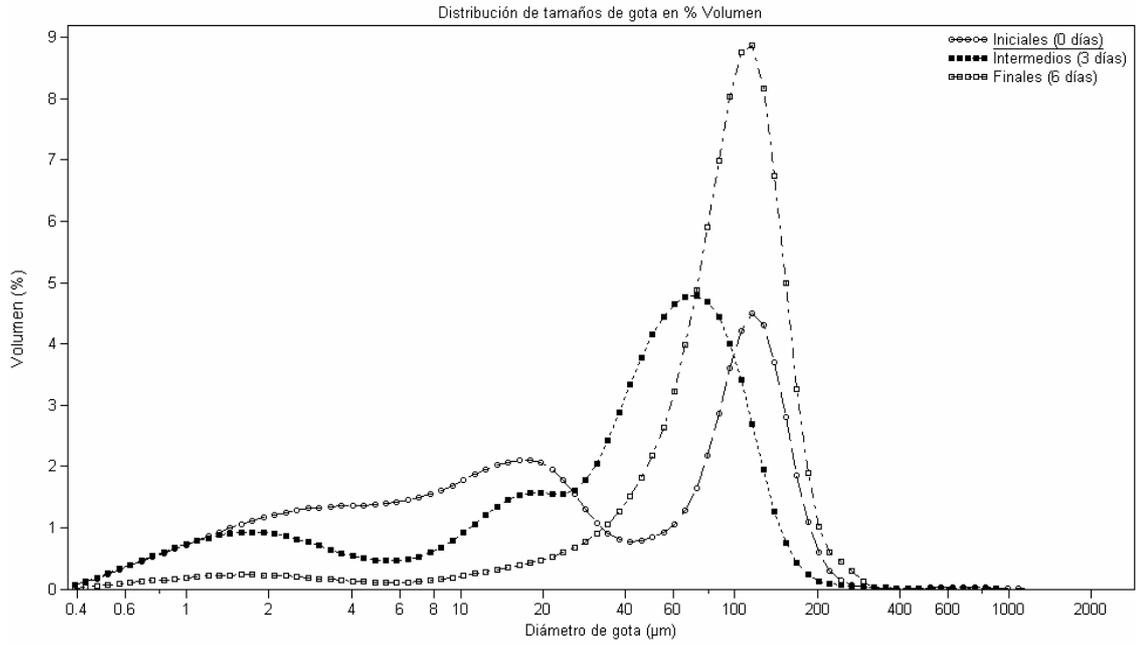


Figura IV.15: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 5 % de trioleína y 1 g/L de Goma arábica.

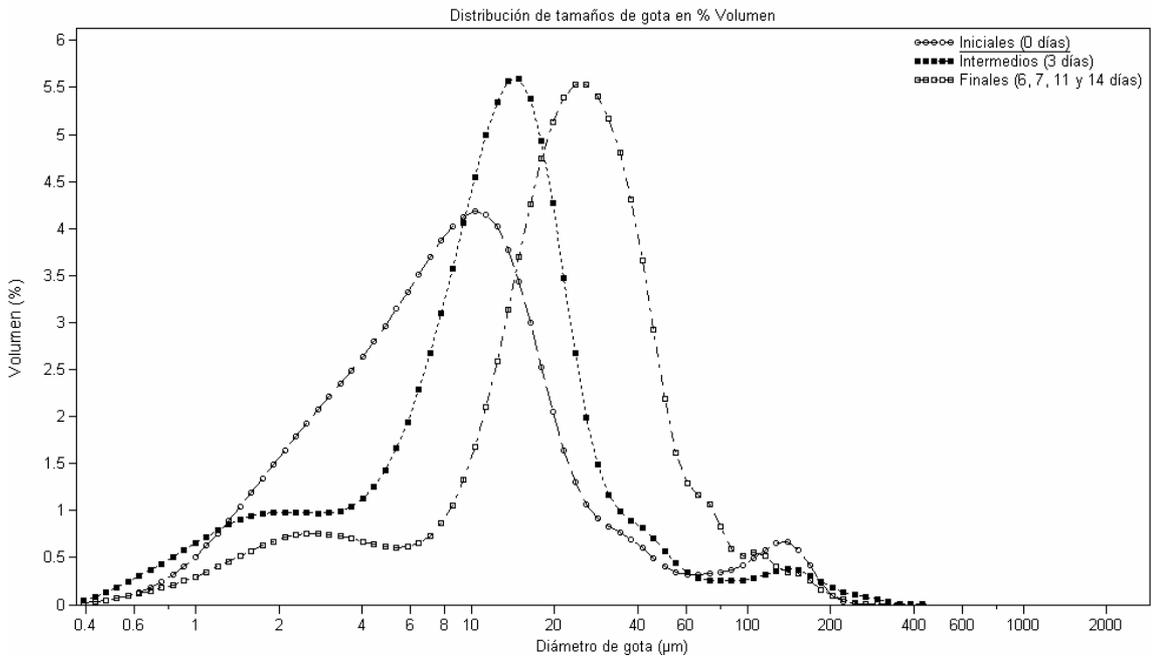


Figura IV.16: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 1 % de tributirina y 1 g/L de Goma arábica.

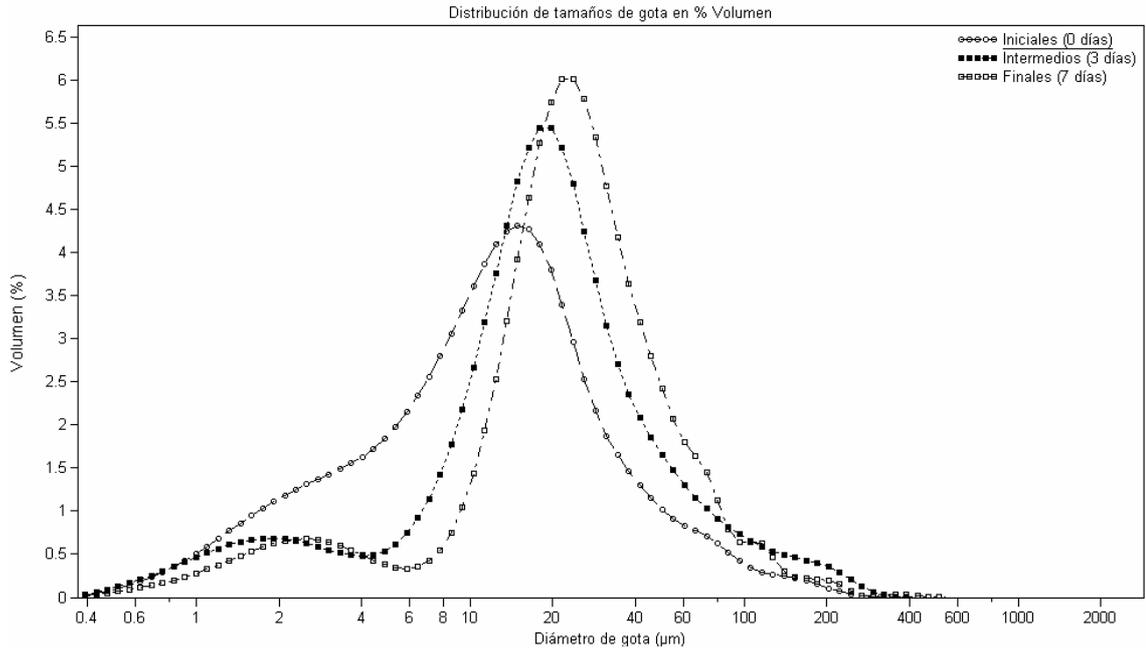


Figura IV.17: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 3 % de tributirina y 1 g/L de Goma arábica.

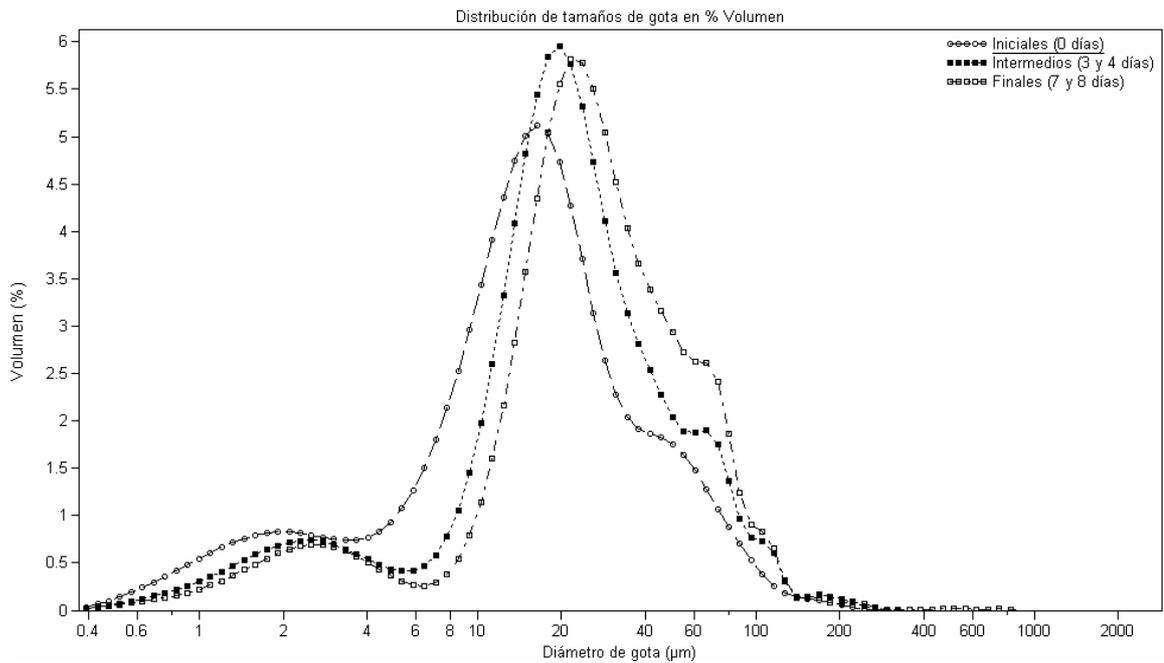


Figura IV.18: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 5 % de tributirina y 1 g/L de Goma arábica.

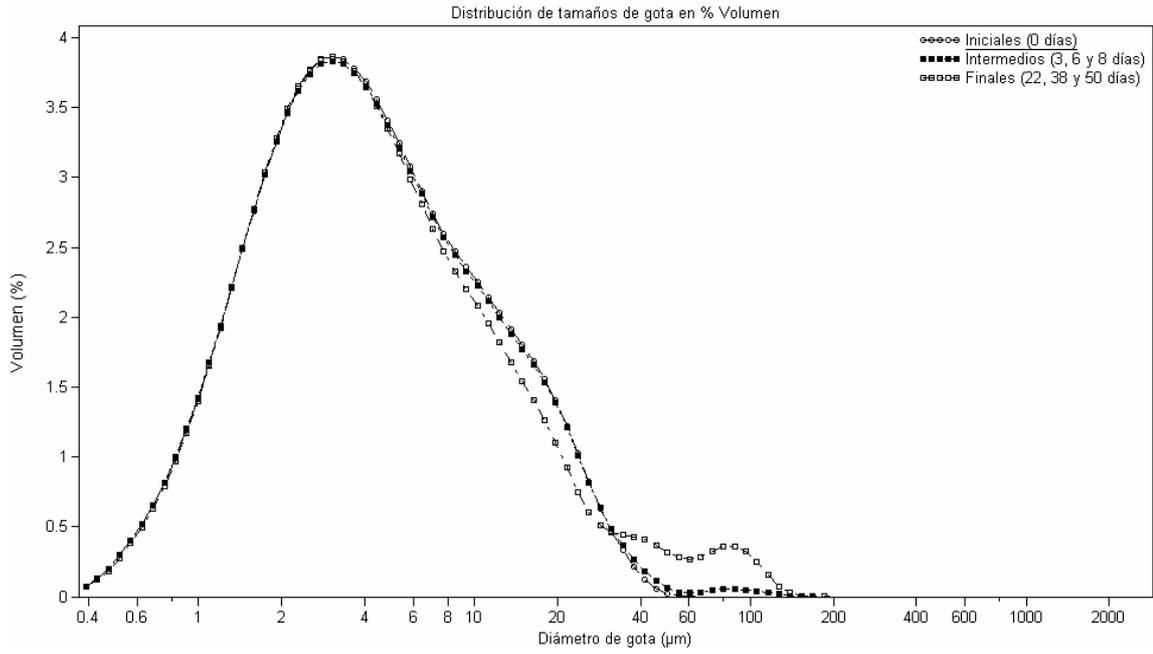


Figura IV.19: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 5 % de trioleína y 0.2 g/L de Findet 1214N/23.

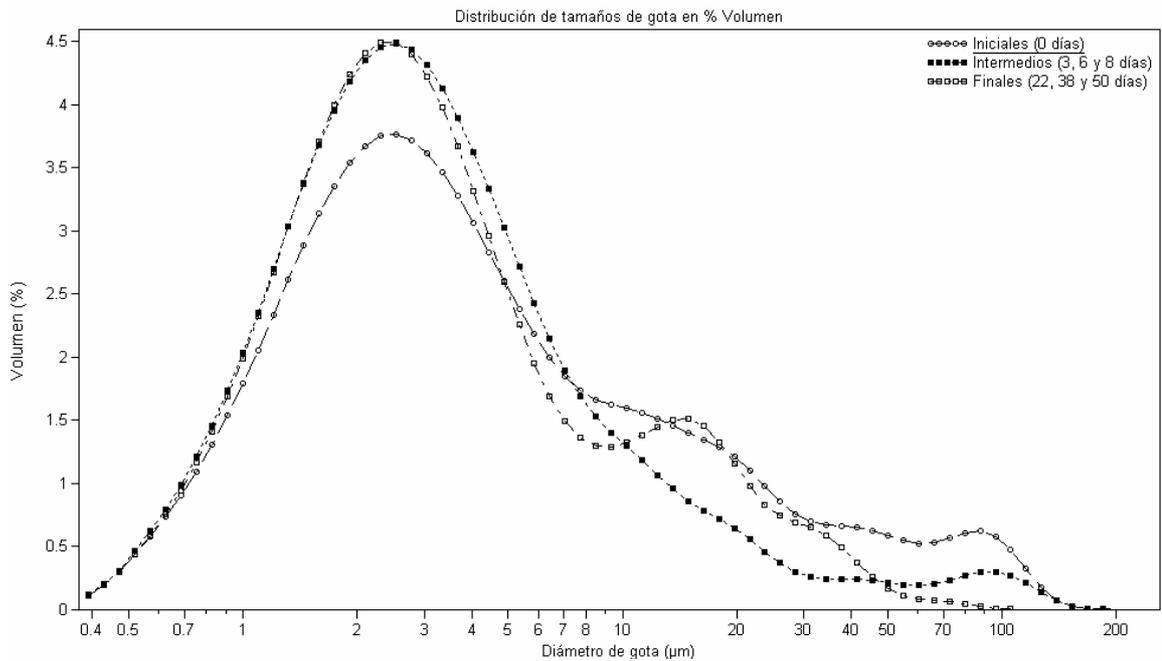


Figura IV.20: Variación con el tiempo de las distribuciones de tamaño de gota de emulsiones con 5 % de trioleína y 0.2 g/L de Glucopon 650.

4.1.4. Modelos para la desestabilización de emulsiones.

Para poder comparar las series de experimentos realizados para cada una de las emulsiones preparadas se ha calculado el diámetro de Sauter normalizado según la expresión:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \frac{\text{Diámetro de Sauter a tiempo } t}{\text{Diámetro de Sauter inicial}} \quad [4.1]$$

En la *Figura IV.21* se representa la evolución del diámetro de Sauter normalizado para todas las emulsiones realizadas con trioleína a diferentes concentraciones de grasa y en la *Figura IV.22* para las de tributirina.

Para las emulsiones de tributirina parece observarse la existencia de dos períodos de desestabilización con el incremento de la concentración de grasa fundamentalmente cuando se alcanza la máxima concentración de grasa, un 5%, un primer período de envejecimiento, hasta aproximadamente 1000 minutos, donde la velocidad de desestabilización es mayor y hay un mayor incremento del diámetro de Sauter y otro período posterior de velocidad de desestabilización menor.

En el caso de las emulsiones de trioleína el comportamiento parece inverso, cuando se utiliza una concentración de grasa del 1 y del 3% se puede observar también dos períodos diferentes, mientras que para una concentración de grasa del 5% la velocidad de desestabilización es constante con el tiempo, si bien en este caso existe mayor dispersión y los tiempos alcanzados son más reducidos.

En la *Figura IV.23* se compara la evolución del diámetro de Sauter normalizado para las emulsiones con 5 % de trioleína cuando se incrementa la concentración de goma arábiga utilizada. En este caso se observa que un incremento de la concentración de emulsionante origina también la aparición de dos períodos de desestabilización diferentes. Por otro lado en las *Figuras IV.24 y IV.25* se comparan los resultados obtenidos de $D_{3,2}/D_0$ para las concentraciones del 3 y 5 % de trioleína y los diferentes emulsionantes utilizados. En el caso de los tensioactivos en los instantes iniciales el cociente de diámetros parece disminuir y posteriormente permanece prácticamente constante y estable.

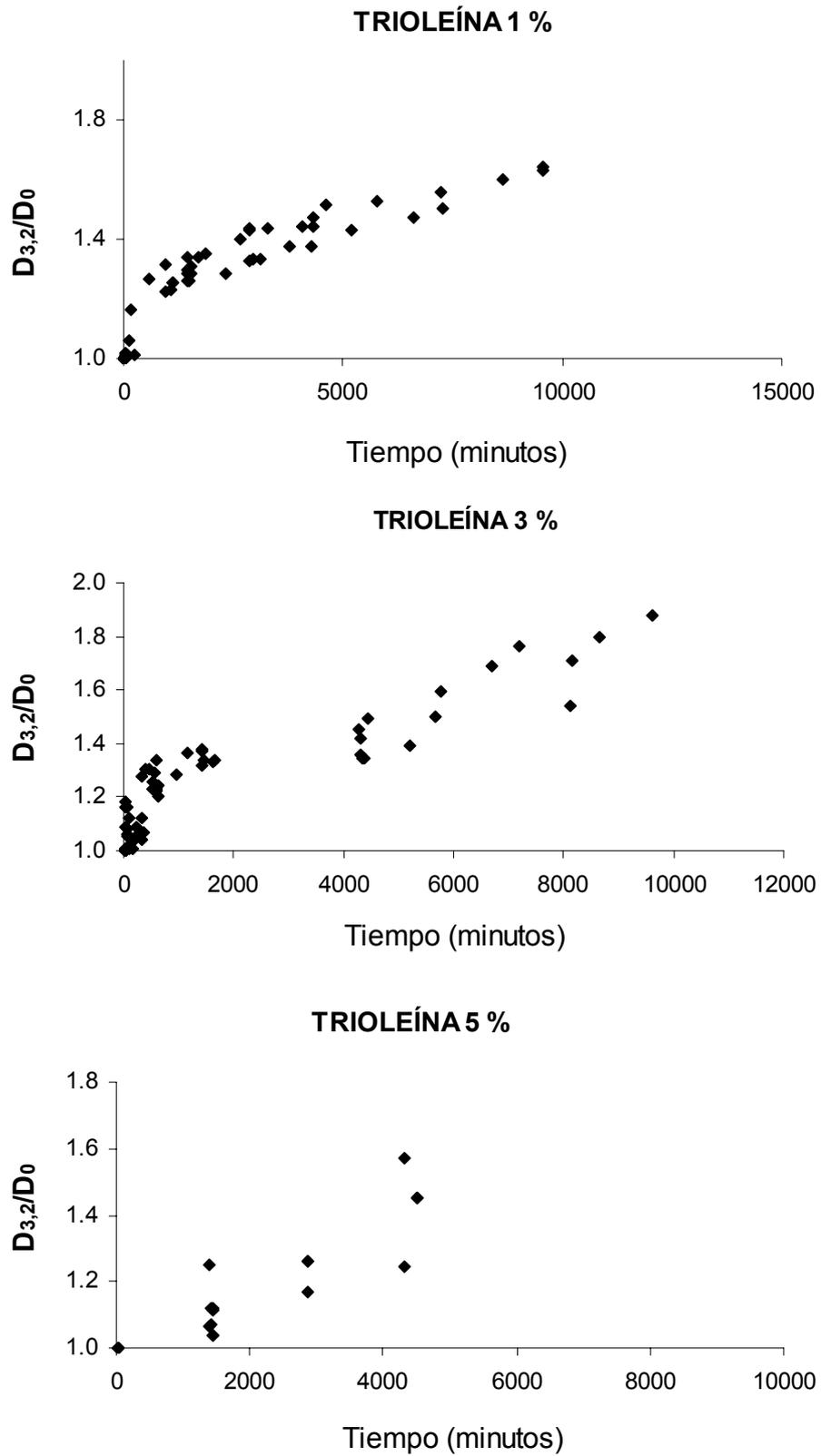


Figura IV.21: Variación de $D_{3,2}/D_0$ con el tiempo para emulsiones de trioleína con 1 g/L de Goma arábica como emulsionante.

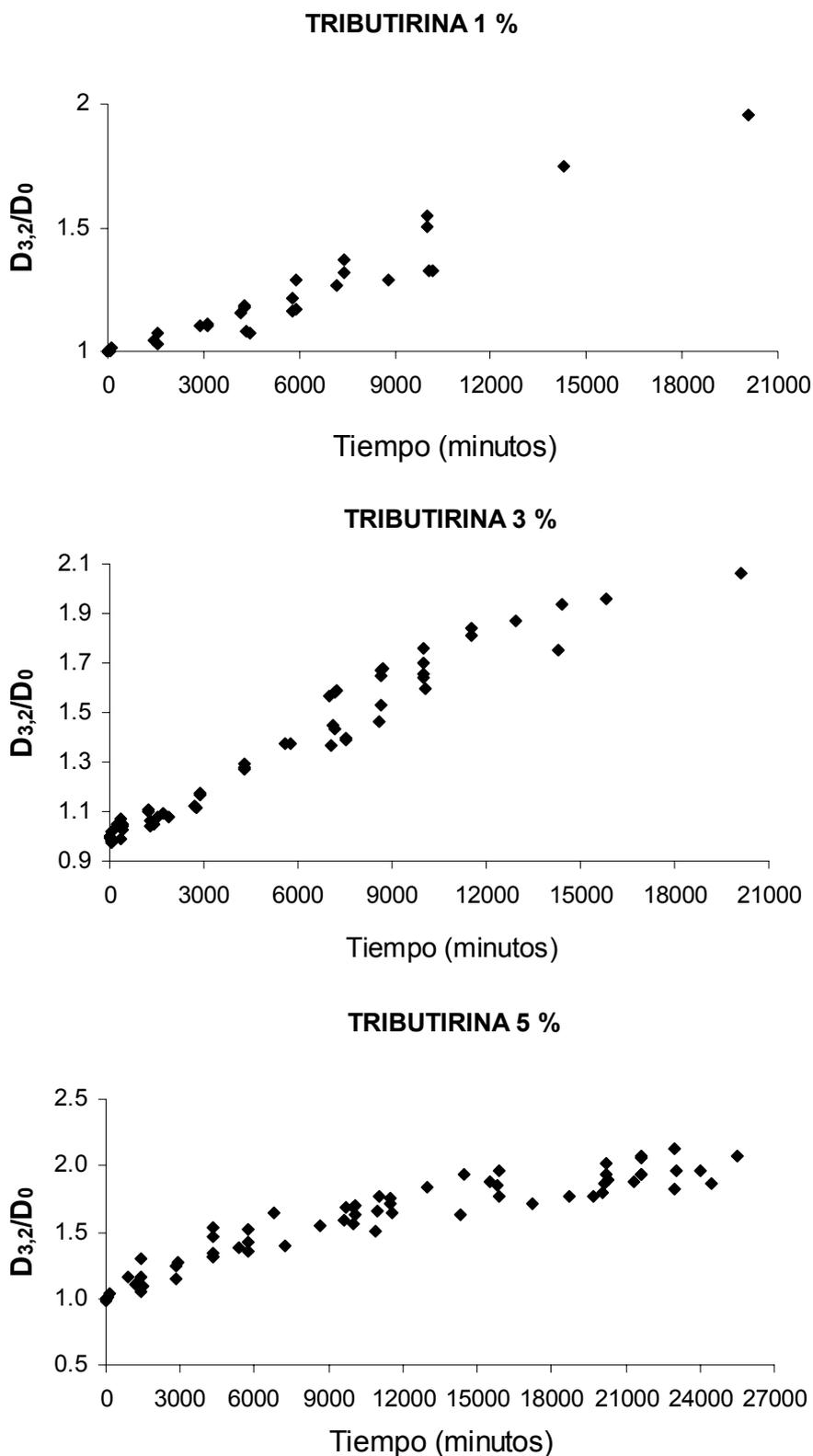


Figura IV.22: Variación de $D_{3,2}/D_0$ con el tiempo para emulsiones de tributirina con 1 g/L de Goma arábiga como emulsionante.

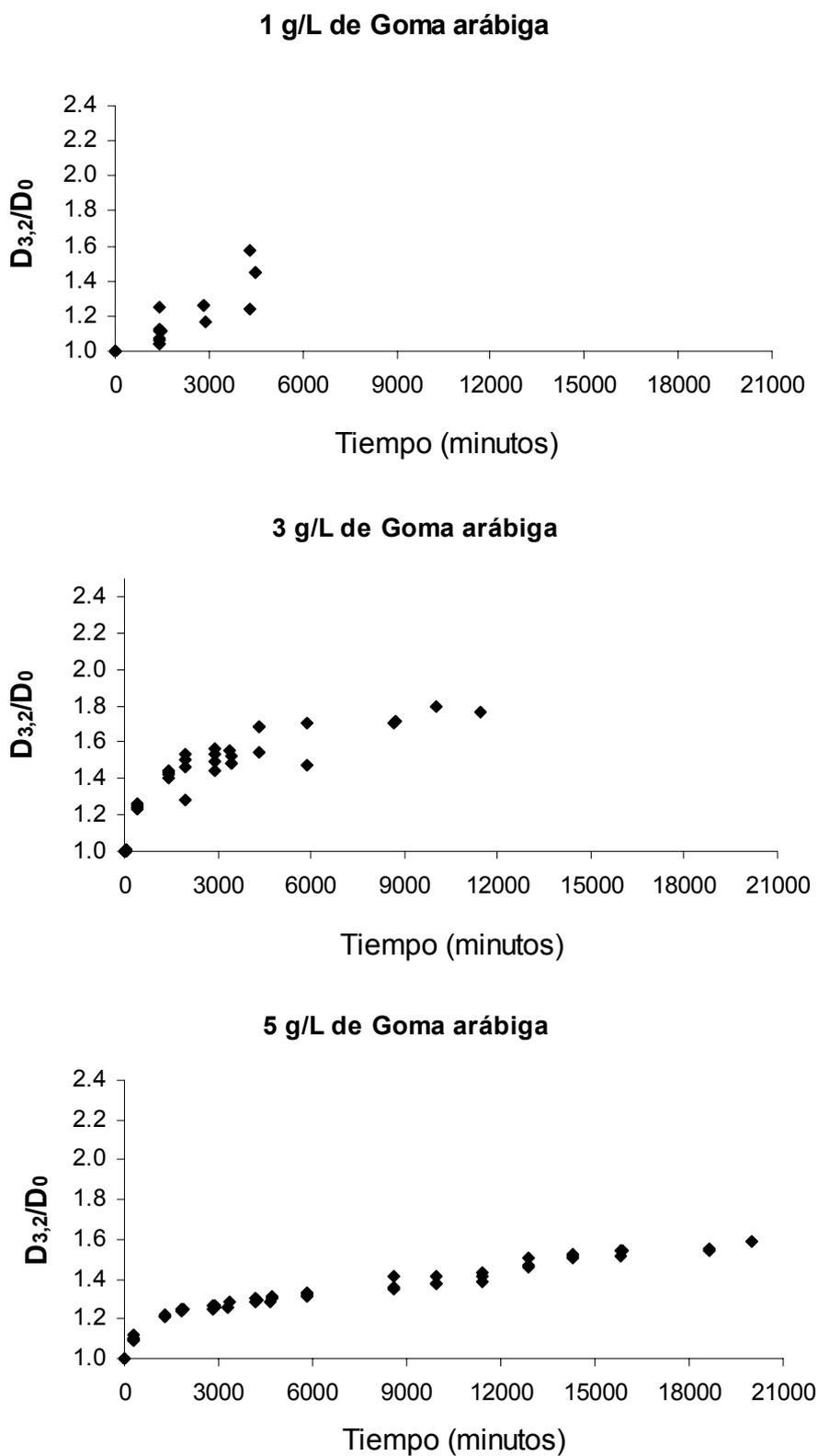


Figura IV.23: Variación de $D_{3,2}/D_0$ con el tiempo para emulsiones con 5 % de trioleína y Goma arábica como emulsionante en distintas concentraciones.

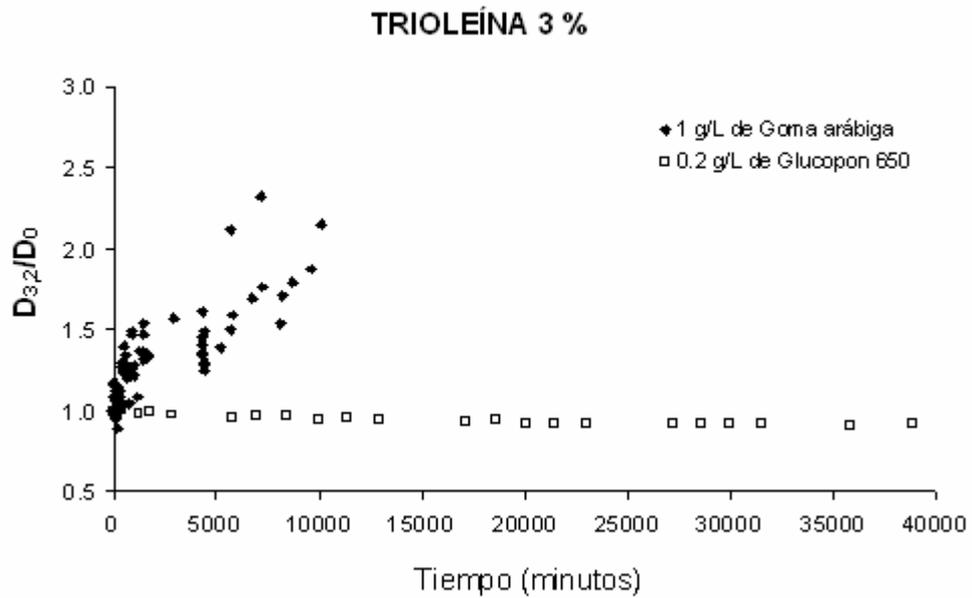


Figura IV.24: Variación de $D_{3,2}/D_0$ con el tiempo para emulsiones con 3 % de trioleína y distintos emulsionantes.

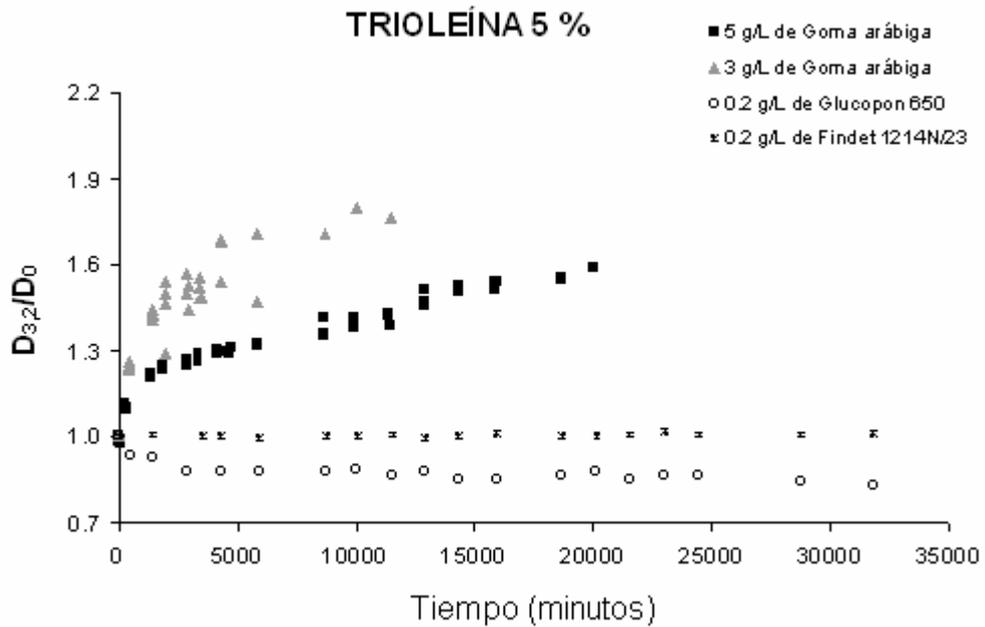


Figura IV.25: Variación de $D_{3,2}/D_0$ con el tiempo para emulsiones con 5 % de trioleína y distintos emulsionantes.

El hecho de que existan diferentes períodos de desestabilización con diferentes velocidades invita a pensar en la existencia de dos mecanismos diferentes de

desestabilización durante el tiempo de envejecimiento o la actuación combinada de varios mecanismos.

Ya se ha indicado que la rotura de emulsiones se puede originar por diferentes mecanismos. El más simple es la sedimentación o “creaming” (cremado) de las gotas por diferencia de densidad entre la fase continua y la fase grasa. En este caso la distribución original de las gotas de la emulsión no se altera durante la separación. Otro mecanismo es la floculación donde las gotas se asocian mediante enlaces débiles formando flóculos de un tamaño promedio mayor, siendo las fuerzas gravitacionales en este caso las que predominan en el sistema. La formación de flóculos es en la mayoría de los casos un proceso que puede invertirse con una leve agitación manual [Sjoebloom, J., 1996].

Cuando se considera la ruptura de gotas individuales, se proponen en Bibliografía dos mecanismos. La coalescencia, o ruptura interfacial de la película formada cuando dos gotas colisionan formando una gota combinada de un diámetro mayor, y la maduración o “ripening” de Ostwald, por el cual las gotas mas grandes crecen a expensas de las gotas mas pequeñas por transporte de la fase dispersa a través de la fase continua. Este mecanismo de maduración de Ostwald se señala como el mecanismo de desestabilización mas importante para una gran variedad de diferentes emulsiones incluidas las nanoemulsiones, que son emulsiones estables en el rango de diámetros de 50-500 nm [Tadros, T. F. et al., 2004a; Tadros, T. F. et al., 2004b]. Este mecanismo también parece estar fuertemente influenciado por la presencia de micelas de tensioactivo con fase grasa “oil-swollen” en la fase acuosa [De Smet, Y. et al., 1999; Courier, H. et al., 2004; Weiss, J. et al., 2000].

Si predomina el mecanismo de maduración de Ostwald, que supone el transporte de la fase dispersa a través de la fase continua, se espera una relación cúbica del tipo:

$$\frac{\partial r^3}{\partial t} = \omega^3 = \frac{8 \cdot \gamma \cdot V_m^2 \cdot D_m \cdot C_\infty}{9 \cdot R \cdot T} \quad [4.2]$$

donde r es el radio de partícula medio de la emulsión, D_m y V_m son el coeficiente de difusión y el volumen molar de la fase dispersa respectivamente, C_∞ es la solubilidad de la fase dispersa a través de la fase continua, γ es la tensión interfacial, y R y T son la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente.

La presencia de moléculas de tensioactivo adicionales en el sistema, además de las que existen en la interfase aceite/agua, puede influir en la estabilidad del

sistema. Si la existencia de tensioactivo está en forma de micelas distribuidas a través de la fase continua, se puede esperar una aceleración del mecanismo de Ostwald, ya que las micelas ayudan a la transferencia de la fase grasa a través de la fase acuosa y la dependencia es una relación cuadrática:

$$\frac{\partial r^2}{\partial t} = \omega^2 \quad [4.3]$$

Un tercer mecanismo que puede prevalecer en la desestabilización de las gotas, y provocar el cambio de la distribución del tamaño de gotas en función del tiempo, es la coalescencia. Cuando este mecanismo es el predominante se observa [Izquierdo, P. et al, 2002] una dependencia del tipo:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{r^2} \right)}{\partial t} = \omega^1 \quad [4.4]$$

Para poder discernir entre los diferentes mecanismos posibles durante el período de envejecimiento para las diferentes emulsiones preparadas, y dado que al operar con los diámetros normalizados todas las representaciones anteriores deben partir de ordenada en el origen 1 se ha calculado y representado frente al tiempo los parámetros:

$$P = \frac{\frac{D_{3,2}}{D_0} - 1}{t} \quad P' = \frac{\left(\frac{D_{3,2}}{D_0} \right)^2 - 1}{t} \quad [4.5], [4.6]$$

$$P'' = \frac{\left(\frac{D_{3,2}}{D_0} \right)^3 - 1}{t} \quad P''' = \frac{\frac{1}{\left(\frac{D_{3,2}}{D_0} \right)^2} - 1}{t} = \frac{\left(\frac{D_0}{D_{3,2}} \right)^2 - 1}{t} \quad [4.7], [4.8]$$

Una de las representaciones debería ser constante en función del tiempo según el mecanismo predominante o indicar al menos la tendencia correspondiente a los resultados obtenidos. En la *Tabla IV.4* se muestran los resultados obtenidos para P, P', P'' y P''' y las desviaciones estándar encontradas de los diferentes valores.

P				
	σ^2	pendiente	o.o.	r^2
Tributirina 1 %	0.000021	0.00000000270	0.000016	0.3800
Tributirina 3 %	0.000025	0.00000000260	0.000039	0.2266
Tributirina 5 %	0.000027	-0.00000000020	0.000062	0.3441
Trioleína 1 %	0.000052	-0.00000005000	0.000149	0.2107
Trioleína 3 %	0.000090	-0.00000000040	0.000119	0.0002
Trioleína 5 %	0.000055	0.00000001000	0.000026	0.1466
Trioleína 5 % / 3 g/L Goma arabiga	0.000075	-0.00000002000	0.000256	0.6367
Trioleína 5 % / 5 g/L Goma arabiga	0.000048	-0.00000000400	0.000093	0.7670
P'				
	σ^2	pendiente	o.o.	r^2
Tributirina 1 %	0.000054	0.00000000760	0.000032	0.4555
Tributirina 3 %	0.000066	0.00000000910	0.000080	0.4100
Tributirina 5 %	0.000081	0.00000000040	0.000017	0.2571
Trioleína 1 %	0.000116	-0.00000005000	0.000333	0.0497
Trioleína 3 %	0.000215	0.00000000900	0.000258	0.0139
Trioleína 5 %	0.000126	0.00000004000	0.000049	0.1863
Trioleína 5 % / 3 g/L Goma arabiga	0.000178	-0.00000005000	0.000630	0.6259
Trioleína 5 % / 5 g/L Goma arabiga	0.000103	-0.00000000900	0.000213	0.7335
P''				
	σ^2	pendiente	o.o.	r^2
Tributirina 1 %	0.000110	0.00000001630	0.000043	0.5123
Tributirina 3 %	0.000141	0.00000002290	0.000119	0.5785
Tributirina 5 %	0.000240	0.00000000080	0.000374	0.1200
Trioleína 1 %	0.000232	0.00000001000	0.000545	0.0378
Trioleína 3 %	0.000423	0.00000004000	0.000418	0.0683
Trioleína 5 %	0.000224	0.00000007000	0.000067	0.2281
Trioleína 5 % / 3 g/L Goma arabiga	0.000326	-0.00000008000	0.001178	0.6007
Trioleína 5 % / 5 g/L Goma arabiga	0.000168	-0.00000001000	0.000366	0.6800
P'''				
	σ^2	pendiente	o.o.	r^2
Tributirina 1 %	0.000025	0.00000000128	-0.000063	0.1526
Tributirina 3 %	0.000015	0.00000000265	-0.000092	0.5463
Tributirina 5 %	0.000032	0.00000000016	-0.000059	0.2713
Trioleína 1 %	0.000040	0.00000000480	-0.000139	0.4463
Trioleína 3 %	0.000020	0.00000000621	-0.000137	0.3699
Trioleína 5 %	0.000068	-0.00000001570	-0.000035	0.1270
Trioleína 5 % / 3 g/L Goma arabiga	0.000097	0.00000002977	-0.000314	0.7679
Trioleína 5 % / 5 g/L Goma arabiga	0.000035	0.00000000612	-0.000128	0.8090

Tabla IV.4: Desviaciones estándar y parámetros de la regresión de ajuste lineal de las variables P, P', P'' y P'''.

4.2. ESTUDIO MEDIANTE LA METODOLOGÍA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE TENSIOACTIVO Y DE LA FASE GRASA TRIOLEÍNA SOBRE EL TAMAÑO DE GOTA DE UNA EMULSIÓN O/W.

Se ha realizado un diseño de superficie de respuesta para evaluar la variación del diámetro de Sauter ($D_{3,2}$) en función de dos variables: el porcentaje de grasa de la emulsión (gr) y el porcentaje de tensioactivo emulsionante (emu). El modelo empleado para representar la superficie de respuesta es el método de los mínimos cuadrados, que se utiliza típicamente para estimar los coeficientes de un modelo de regresión lineal múltiple [Montgomery, 2002].

El diseño se ha realizado para 2 tensioactivos: el Findet 1214N/23 y el Glucopon 650, manteniéndose la misma grasa en ambos casos: la trioleína. Se ha estudiado un rango de entre 0.01 % y 0.03 % de tensioactivo (correspondiente a 0.1 - 0.3 g/L) y de entre el 1 % y el 5 % de grasa.

Para la elaboración de la matriz de experimentos necesarios se ha usado un diseño compuesto central de cara centrada con 12 experimentos y 9 puntos experimentales correspondientes a un punto central (y tres réplicas adicionales del mismo), 4 puntos en los ejes y otros 4 puntos estrella. El orden de los experimentos se ha aleatorizado para asegurar que todas las observaciones estén afectadas por las fuentes desconocidas de error y que éstas no se encuentren sistemáticamente seleccionadas. En las *Tablas IV.5 y IV.6* se presentan los puntos experimentales obtenidos y el orden de ejecución (matriz de experimentos), así como los resultados obtenidos para la variable respuesta (diámetro de Sauter), habiéndose realizado las medidas con un equipo de difracción láser.

Una vez obtenidos los valores de la variable respuesta, $D_{3,2}$, se ha eliminado un punto anómalo en cada uno de los diseños (el nº 3 para el Findet y el nº 1 para el Glucopon) y se ha aplicado el ajuste sobre los datos mediante el programa informático Modde. La significación de los coeficientes y sus interacciones se determinan a partir del análisis de la varianza (tabla ANOVA), cuyos resultados se muestran en las *Tablas IV.7 y IV.8*.

Experimento N°	Orden de ejecución	Emulsionante (%)	Grasa (%)	Diámetro (micras)
1	11	0.01	1	1.006
5	10	0.01	3	1.520
3	12	0.01	5	2.009
7	1	0.02	1	0.815
9	8	0.02	3	1.254
10	7	0.02	3	1.256
11	4	0.02	3	1.280
12	2	0.02	3	1.303
8	5	0.02	5	1.937
2	9	0.03	1	0.776
6	6	0.03	3	1.224
4	3	0.03	5	1.737

Tabla IV.5: Matriz de experimentos del diseño con Findet 1214N/23 y resultados obtenidos.

Experimento N°	Orden de ejecución	Emulsionante (%)	Grasa (%)	Diámetro (micras)
1	11	0.01	1	0.946
5	10	0.01	3	1.231
3	12	0.01	5	1.245
7	1	0.02	1	0.986
9	8	0.02	3	1.067
10	7	0.02	3	1.139
11	4	0.02	3	1.158
12	2	0.02	3	1.113
8	5	0.02	5	1.218
2	9	0.03	1	0.811
6	6	0.03	3	1.006
4	3	0.03	5	1.164

Tabla IV.6: Matriz de experimentos del diseño con GlucoPON 650 y resultados obtenidos.

Diámetro de Sauter	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	10	1.2483	0.1248	
Regresión	5	1.2440	0.2488	0.000
Residual	5	0.0043	0.0009	
Fallo de Ajuste	2	0.0027	0.0013	0.230
Error puro	3	0.0016	0.0005	

Tabla IV.7: Tabla ANOVA para el diseño con Findet.

Diámetro de Sauter	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	10	0.1676	0.0168	
Regresión	5	0.1628	0.0326	0.001
Residual	5	0.0048	0.0010	
Fallo de Ajuste	2	0.0001	0.0000	0.964
Error puro	3	0.0047	0.0016	

Tabla IV.8: Tabla ANOVA para el diseño con Glucopon.

Puede apreciarse en las *Tablas IV.7 y IV.8* como los p-valores son menores de 0.05 en el test de la significación de la regresión, lo cual indica que se acepta la suposición de que el modelo de regresión es adecuado para describir los datos experimentales. En el test del fallo de ajuste, el p-valor es superior en ambos diseños a 0.05, de manera que se cumple la hipótesis alternativa, no existiendo indicios de fallo del ajuste.

Las funciones polinómicas que predicen el valor del diámetro de Sauter, $D_{3,2}$, a partir de las 2 variables estudiadas: concentración de grasa y concentración de tensioactivo, obtenidas aplicando la regresión lineal múltiple por el método de los mínimos cuadrados, se presentan en la *Tabla IV.9*.

Función polinómica de ajuste del modelo para el Findet 1214N/23

$$D_{3,2} = 1.10425 - 39.1557 \cdot \text{emu} + 0.215509 \cdot \text{gr} + 801.496 \cdot \text{emu}^2 + 0.0210374 \cdot \text{gr}^2 - 3.30251 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr} \quad [4.9]$$

Función polinómica de ajuste del modelo para el Glucocon 650

$$D_{3,2} = 1.31617 - 19.6874 \cdot \text{emu} + 0.0180419 \cdot \text{gr} - 35.5022 \cdot \text{emu}^2 - 0.0050125 \cdot \text{gr}^2 - 3.3825 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr} \quad [4.10]$$

Tabla IV.9: Funciones polinómicas de ajuste para el diseño con Findet y Glucocon.

Para la evaluación de la bondad del modelo se ha recurrido a la estimación de los valores de los coeficientes R^2 (variabilidad explicada) y Q^2 (variabilidad predicha), así como a otros parámetros representativos, presentados todos en la *Tabla IV.10*.

Tensioactivo	R^2	Q^2	Validez Modelo	Reproducibilidad
Findet 1214N/23	0.9966	0.9632	0.6323	0.9957
Glucocon 650	0.9715	0.9429	0.9909	0.9073

Tabla IV.10: Valores de los coeficientes representativos de la bondad del ajuste y adecuación del modelo.

Una de las formas existentes para verificar el supuesto de normalidad es a través del análisis del gráfico de probabilidad normal de los residuos. Así, si la distribución de los errores es normal, la gráfica tendrá la apariencia de una línea recta. Aunque para visualizar esta línea recta, [Montgomery \(2002\)](#) recomienda prestar más atención a los valores centrales de la gráfica que a los valores extremos. Las gráficas se presentan en la *Figura IV.26*.

Una anomalía que frecuentemente se pone de manifiesto en los gráficos de probabilidad normal es un residual que es mucho más grande que cualquier otro. A un residuo así se le llama punto atípico o anómalo. Puede apreciarse como el punto 9 del diseño con Glucocon tiene un residual bastante más grande que el resto y está cerca del límite para ser considerado como anómalo, además si no se considera la recta alinearía perfectamente al resto de los puntos de la gráfica.

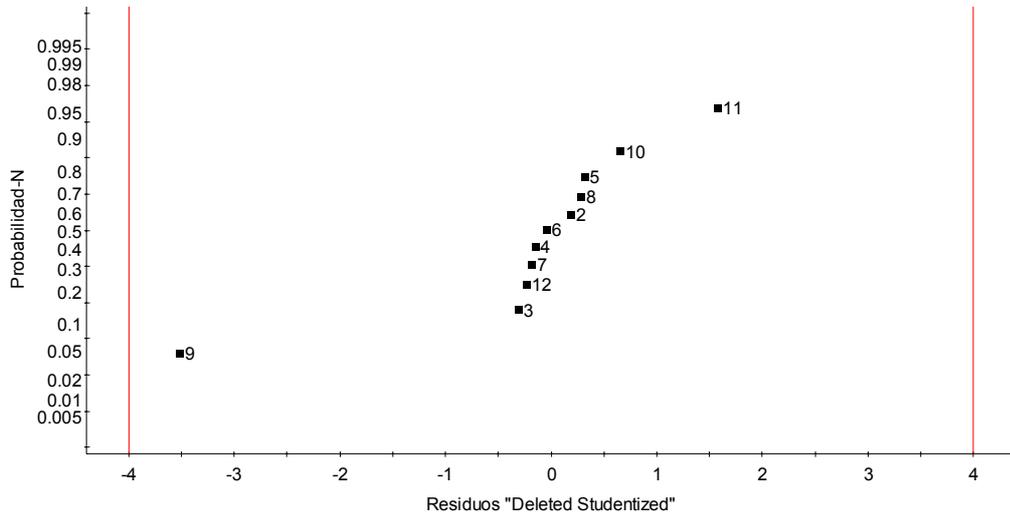
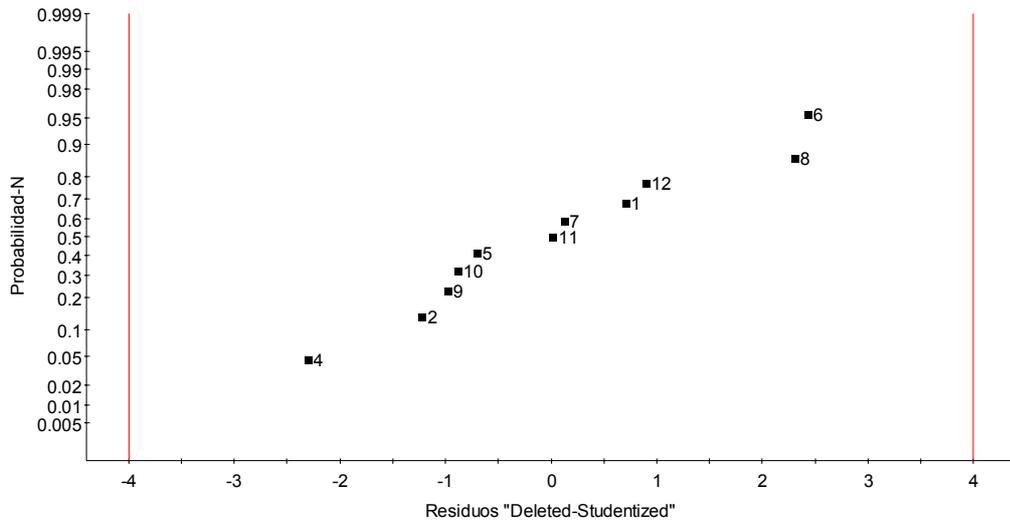


Figura IV.26: Gráficos de la Probabilidad normal de los residuos para el Findet (arriba) y Glucopton (abajo).

Para una sencilla detección, de manera visual, de posibles valores anómalos, además de para una intuitiva comprobación de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos, se recurre a la representación de los valores observados frente a los predichos por el modelo. Se presentan a continuación dichas gráficas para el diseño con Findet y con Glucocon (*Figura IV.27*). A la vista de las gráficas no existen valores anómalos y el ajuste es bastante bueno en ambos casos, aunque nuevamente se pone de manifiesto que es el punto 9 del diseño con Glucocon el de mayor desviación.

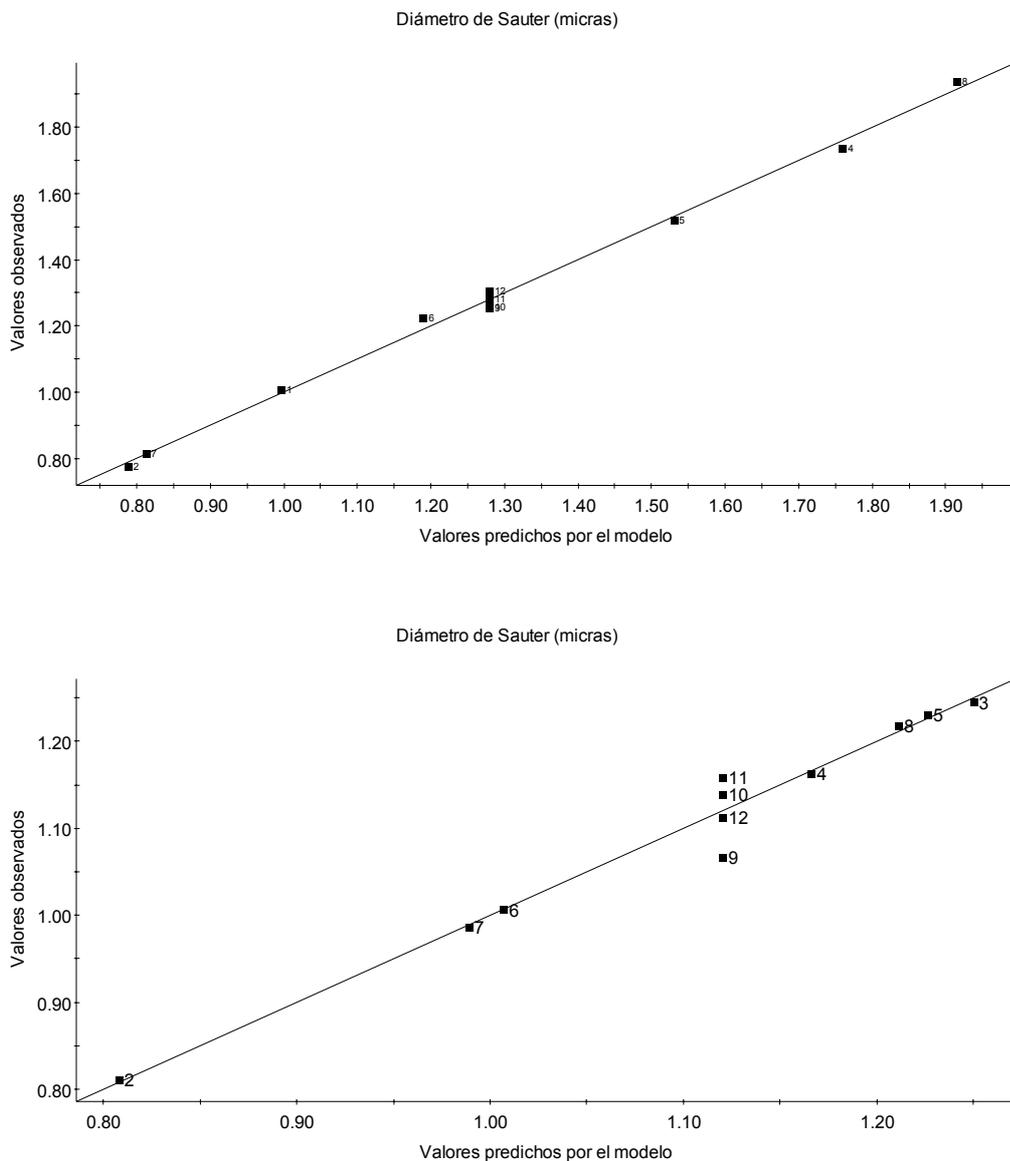


Figura IV.27: Gráficos de los valores de $D_{3,2}$ observados frente a los predichos por el modelo para el Findet (arriba) y Glucocon (abajo).

En el gráfico de *Efectos del modelo* los valores de los efectos de los factores se representan en un diagrama de barras en orden descendente de importancia (*Figura IV.28*). Los efectos representan un cambio en la respuesta ($D_{3,2}$) cuando el componente cambia de un valor a otro, mientras que los demás factores se mantienen en valores constantes (punto central). La interacción entre factores se presenta como un efecto de sinergismo o antagonismo. Los efectos que resultan insignificantes (aquellos que el intervalo de confianza incluye el cero) pueden ser eliminados del modelo.

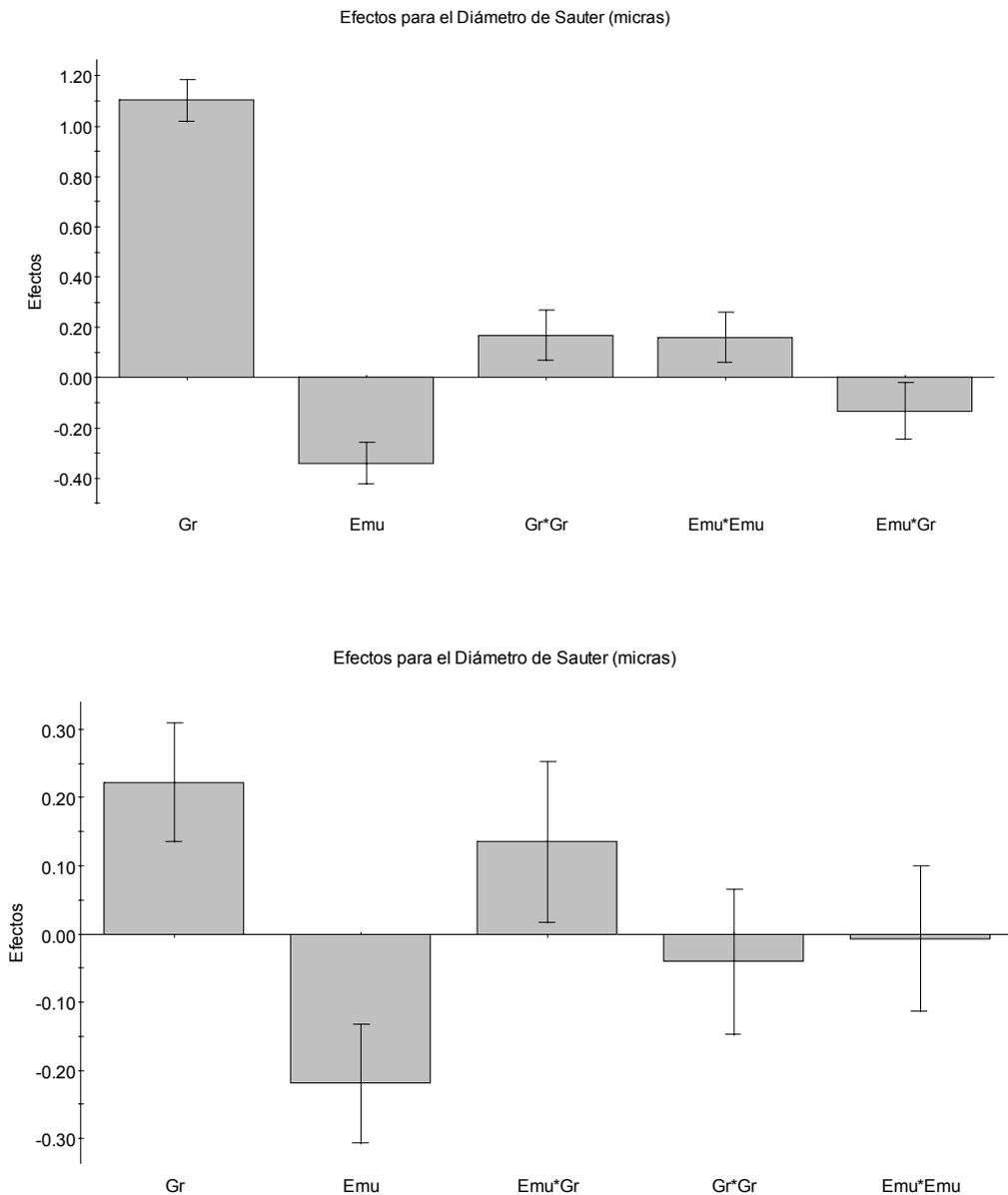


Figura IV.28: Efectos para el $D_{3,2}$ de cada uno de los coeficientes para el Findet (arriba) y Glucopon (abajo).

Como se puede observar en las gráficas anteriores (*Figura IV.28*) en el caso del Findet todos los efectos son significativos, mientras que en el caso del GlucoPON los efectos de los términos cuadráticos Gr*Gr y Emu*Emu no son significativos dado que su intervalo de confianza atraviesa el 0 y podrían ser eliminados del modelo.

Finalmente, se presentan en las *Tablas IV.11 y IV.12* los valores de cada uno de los coeficientes del modelo normalizados, sus desviaciones, los p-valores y los intervalos de confianza correspondiente. La normalización de los mismos es necesaria para poder establecer comparaciones entre ellos.

Términos	Coficiente	Valor-N	S_d	Int.Conf. (±)	p-valor
Constante		3.6214	0.0384	0.0988	0.0000
Lineales	Emu	-0.4813	0.0452	0.1163	0.0001
	Gr	1.5606	0.0452	0.1163	0.0000
Cuadráticos	Emu²	0.2269	0.0554	0.1424	0.0094
	Gr²	0.2382	0.0554	0.1424	0.0077
Cruzado	Emu·Gr	-0.1869	0.0612	0.1574	0.0283

Tabla IV.11: Significación de los coeficientes del modelo polinómico para el diseño con Findet.

Términos	Coficiente	Valor-N	S_d	Int.Conf. (±)	p-valor
Constante		8.65346	0.1111	0.2857	0.0000
Lineales	Emu	-0.8467	0.1308	0.3361	0.0013
	Gr	0.8593	0.1308	0.3361	0.0012
Cuadráticos	Emu²	-0.0274	0.1601	0.4117	0.8707
	Gr²	-0.1549	0.1601	0.4117	0.3779
Cruzado	Emu·Gr	0.5226	0.1771	0.4551	0.0318

Tabla IV.12: Significación de los coeficientes del modelo polinómico para el diseño con GlucoPON.

Analizando los p-valores se llega a la misma conclusión a la que conducían los gráficos de efectos (*Figura IV.28*), ya que todos los p-valores (mostrados en las *Tablas IV.11 y IV.12*) son inferiores a 0.05 excepto los correspondientes a los términos cuadráticos del diseño con GlucoPON.

A la vista del análisis estadístico de los datos se concluye que para los dos sistemas estudiados con GlucoPON 650 y con Findet 1214N/23 se pueden obtener unas ecuaciones polinómicas capaces de reproducir con precisión los tamaños de gota, diámetros de Sauter, a partir de las variables concentración de grasa y concentración de emulsionante, tal y como demuestran los parámetros de ajuste obtenidos. Para el diseño con GlucoPON se ha encontrado que los parámetros cuadráticos no son significativos en la variable respuesta y por tanto pueden eliminarse de la expresión obtenida.

Por otra parte del análisis de los efectos se aprecia que en ambos casos al aumentar la concentración de grasa y/o disminuir la concentración de tensioactivo el tamaño de gota aumenta. Sin embargo, la incidencia sobre el diámetro de Sauter de la concentración de grasa es bastante mayor que la de tensioactivo en el diseño con Findet. Esto quiere decir que la variación del diámetro de Sauter al modificar la cantidad de grasa para una concentración de tensioactivo dada es mayor que la que se obtiene al modificar la de tensioactivo para una concentración de grasa fijada. En el diseño con GlucoPON la incidencia de la concentración de grasa y la de tensioactivo es similar, aunque a diferencia del Findet el efecto del parámetro cruzado Gr*Emu, concentración de grasa*concentración de tensioactivo, tiene cierta relevancia en el diámetro de Sauter, aun no siendo de la misma magnitud que el de los parámetros lineales.

El diámetro de Sauter más pequeño se obtendrá para las emulsiones preparadas con la concentración de tensioactivo más alta y la menor concentración de grasa dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

4.3. MODELO DE DOS PARÁMETROS PARA EL AJUSTE DE LA VARIACIÓN DE $D_{3,2}/D_0$ CON EL TIEMPO.

4.3.1. Modelo aplicado al envejecimiento de emulsiones.

El hecho de que existan dos períodos diferentes durante el proceso de envejecimiento, una desestabilización rápida inicial y la tendencia a una desestabilización constante a una velocidad menor, con carácter general para prácticamente todas las emulsiones ensayadas con goma arábiga, sugiere que los resultados experimentales podrían ajustarse a funciones del tipo:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma + (1 - \gamma) \cdot e^{(-\beta \cdot t)} \quad [4.11]$$

En esta función, cuando $t = 0$, se cumple que $D_{3,2}/D_0 = 1$ y por otra parte cuando $t = \infty$ se obtendría que

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma \quad [4.12]$$

de forma que γ representa la relación entre los diámetros de Sauter máximo e inicial de la distribución de gotas de la emulsión.

Se ha realizado por regresión no lineal, utilizando el programa SigmaPlot®, un ajuste para las emulsiones estudiadas de los datos de $D_{3,2}/D_0$ en función del tiempo según la función descrita. En la *Tabla IV.13* se muestran los parámetros del ajuste para todas las emulsiones y en las *Figuras IV.29* se comparan los resultados experimentales y los calculados con la función.

	Parámetro	Valor	Error estand.	C.V. (%)
Tributirina 1% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	2.17	0.13	5.89
	$\eta\#$	0.000052	0.000008	16.24
	r^2	0.8629		
Tributirina 3% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	2.39	0.03	1.33
	$\eta\#$	0.000063	0.000003	4.392
	r^2	0.9686		
Tributirina 5% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	2.46	0.04	1.73
	$\eta\#$	0.000051	0.000003	6.005
	r^2	0.9271		
Trioleína 1% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	3.76	0.26	7.0
	$\eta\#$	0.000044	0.000006	13.1
	r^2	0.9471		
Trioleína 3% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	4.32	0.03	1.8
	$\eta\#$	0.000038	0.000127	13.5
	r^2	0.8069		
Trioleína 5% (1 g/L Goma arábica)	$v\#$	4.81	6.85	>100
	$\eta\#$	0.000030	0.000181	>100
	r^2	0.7336		
Trioleína 5% (3 g/L Goma arábica)	$v\#$	1.67	0.03	1.6
	$\eta\#$	0.000668	0.000084	12.6
	r^2	0.9260		
Trioleína 5% (5 g/L Goma arábica)	$v\#$	1.63	0.03	1.8
	$\eta\#$	0.000165	0.000019	11.7
	r^2	0.9019		

Tabla IV.13: parámetros del ajuste con la *Ecuación 4.11* para todas las emulsiones estudiadas.

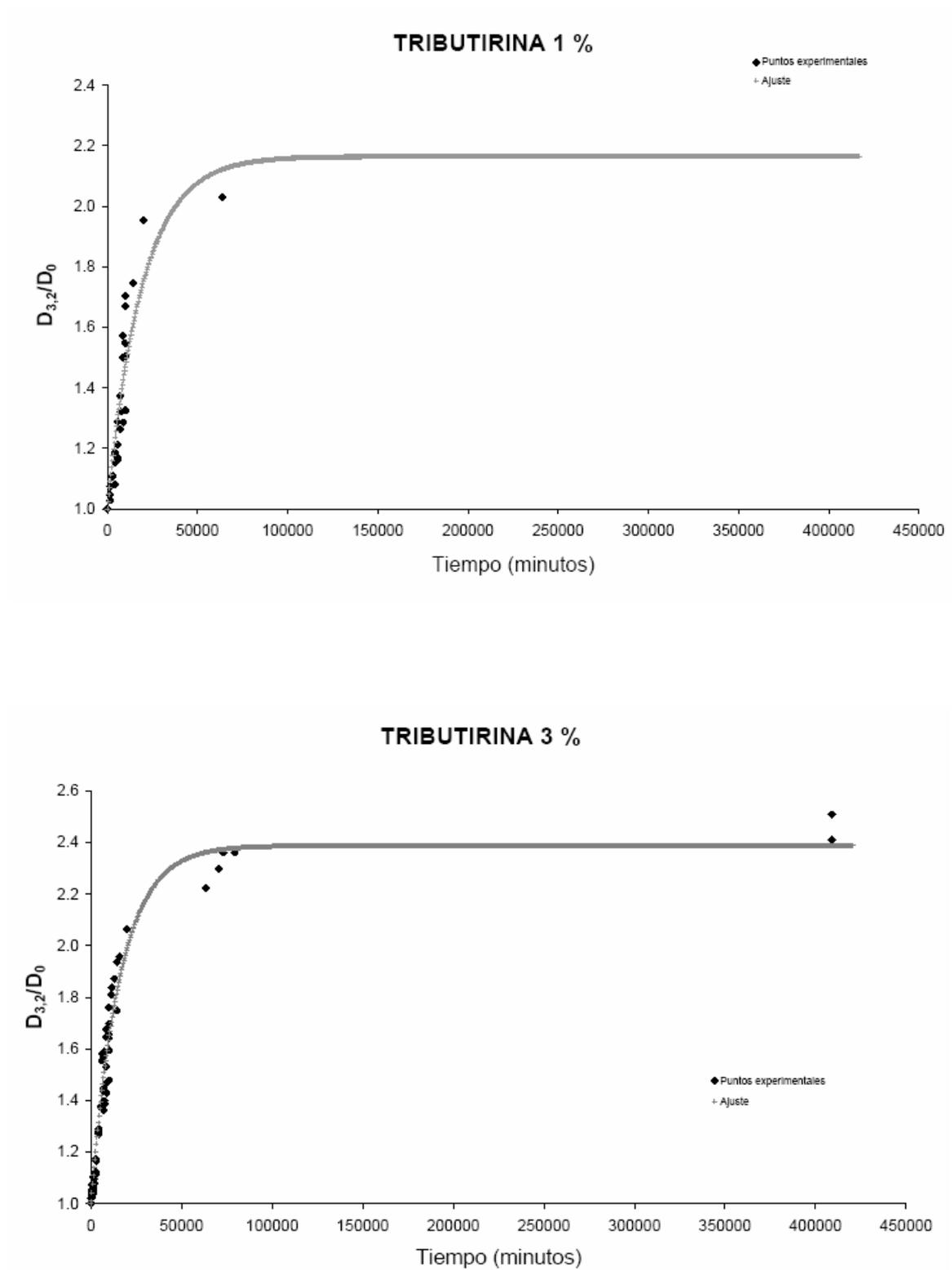


Figura IV.29a: puntos experimentales y de ajuste a la *Ecuación 4.11* para todas las emulsiones estudiadas.

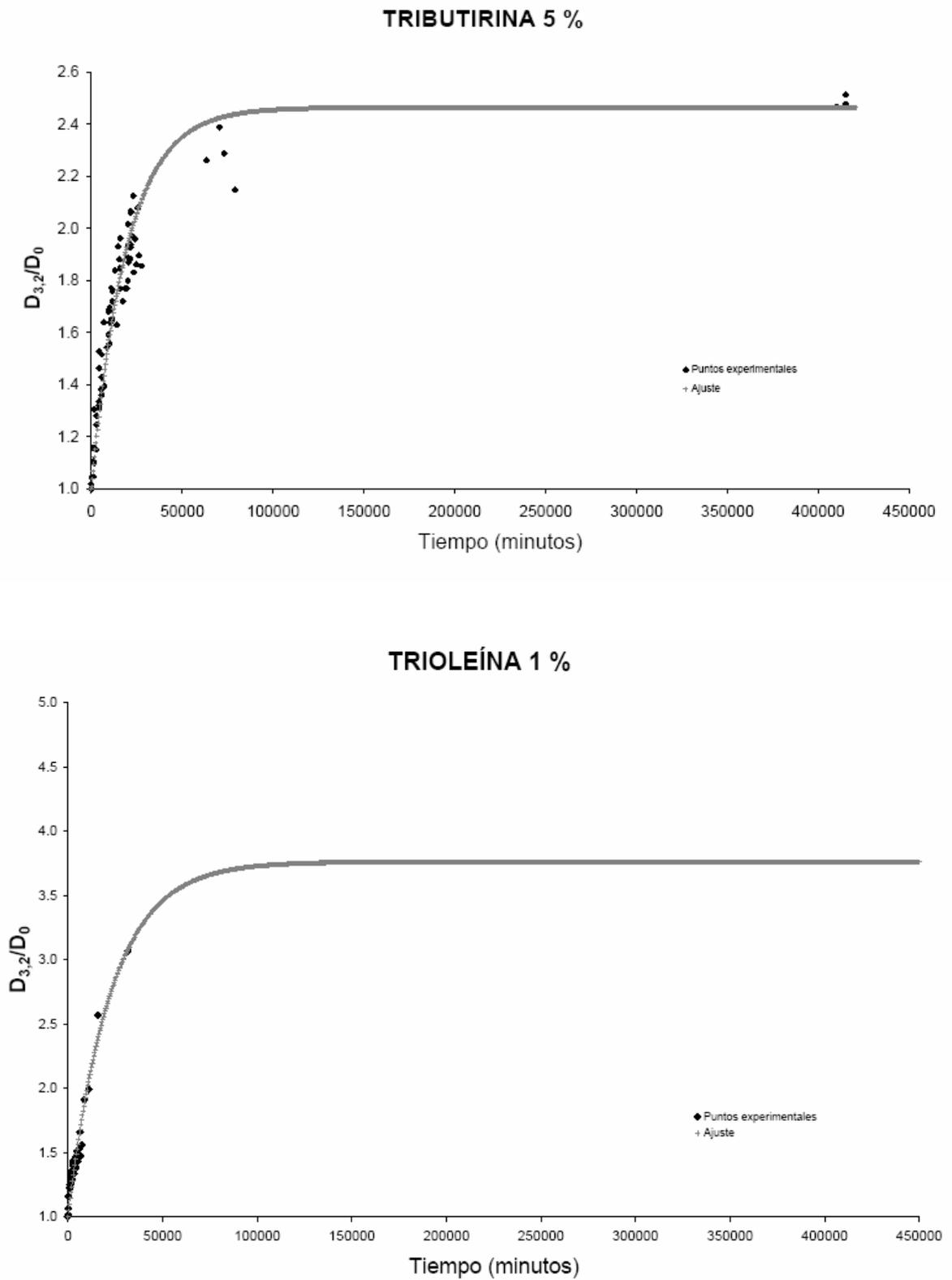


Figura IV.29b: puntos experimentales y de ajuste a la *Ecuación 4.11* para todas las emulsiones estudiadas.

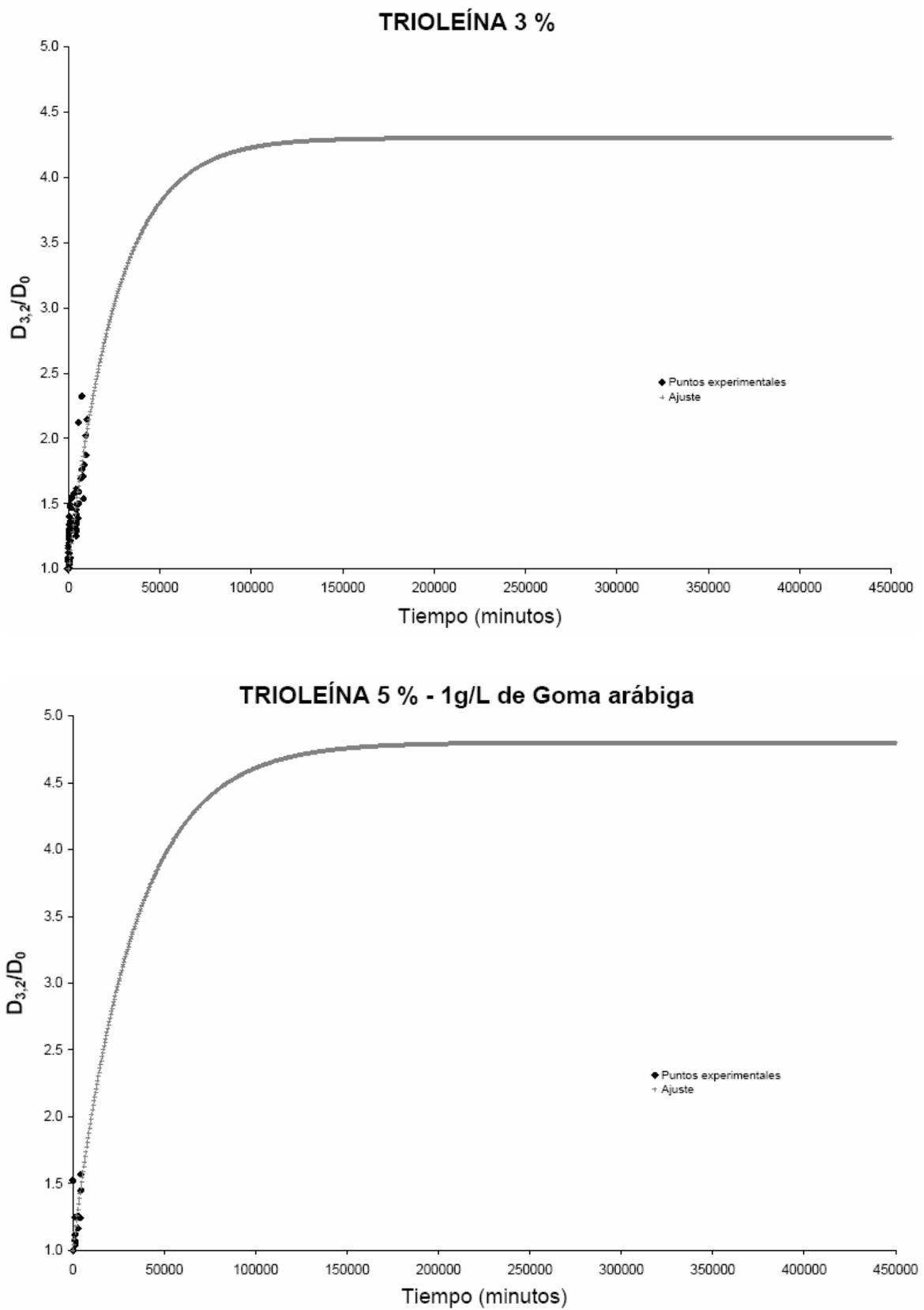


Figura IV.29c: puntos experimentales y de ajuste a la *Ecuación 4.11* para todas las emulsiones estudiadas.

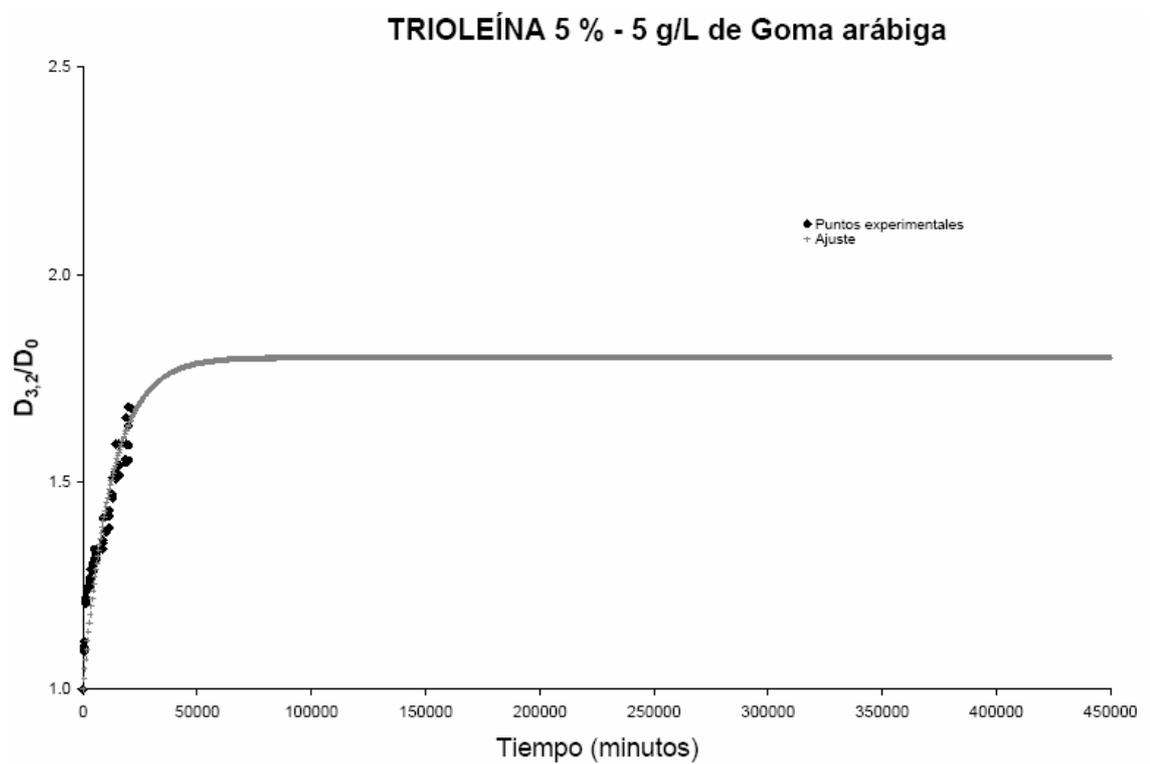
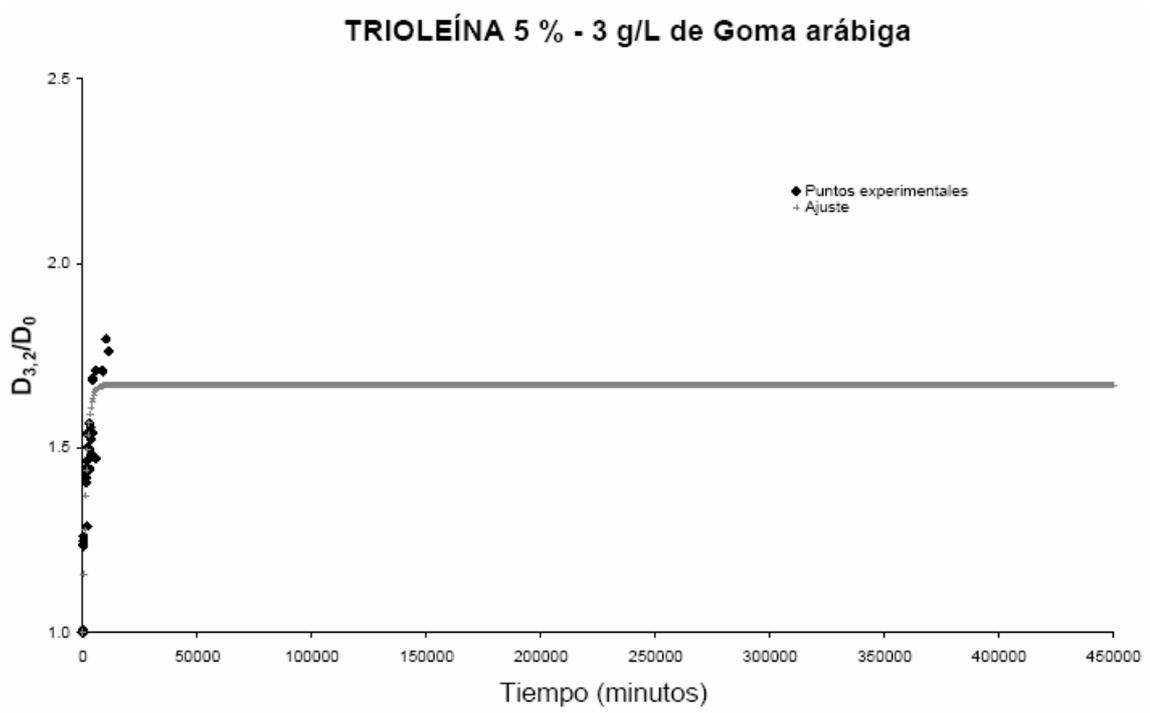


Figura IV.29d: puntos experimentales y de ajuste a la *Ecuación 4.11* para todas las emulsiones estudiadas.

A partir de la *Ecuación 4.11* se puede determinar la velocidad inicial de desestabilización de la emulsión que vendrá dada por la derivada de la función respecto del tiempo evaluada a tiempo 0, es decir:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{D_{3,2}}{D_0} \right)}{\partial t} \right]_{t=0} = (\gamma - 1) \cdot \beta \quad [4.13]$$

Por otro lado para tiempos suficientemente bajos de manera que $\eta \cdot t \leq 0.1$ (siendo el error en la aproximación menor del 1 %) se verifica que:

$$e^{(-\beta \cdot t)} = 1 - \beta \cdot t \quad [4.14]$$

que sustituyendo en la *Ecuación 4.11* da lugar a:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} - 1 = (\gamma - 1) \cdot \beta \cdot t \quad [4.15]$$

de forma que se obtiene una recta que pasa por el origen en función del tiempo, para tiempos suficientemente bajos. Esta relación se ha aplicado a los datos experimentales y se ha obtenido la pendiente $[(\gamma - 1) \cdot \beta]_s$ que se compara con la obtenida de la *Ecuación 4.13*. En la *Tabla IV.14* se muestra esta velocidad inicial de desestabilización para las emulsiones preparadas calculada mediante las *Ecuaciones 4.13* y *4.15*, deduciéndose una concordancia aceptable.

Emulsión	$(\gamma-1) \cdot \beta$	$[(\gamma-1) \cdot \beta]_s$
Tributirina 1% (1 g/L Goma arábica)	0.000061	0.000037
Tributirina 3% (1 g/L Goma arábica)	0.000088	0.000051
Tributirina 5% (1 g/L Goma arábica)	0.000074	0.000088
Trioleína 1% (1 g/L Goma arábica)	0.000121	0.000121
Trioleína 3% (1 g/L Goma arábica)	0.000126	0.000243
Trioleína 5% (1 g/L Goma arábica)	0.000114	0.000180
Trioleína 5% (3 g/L Goma arábica)	0.000202	0.000280
Trioleína 5% (5 g/L Goma arábica)	0.000064	0.000148

Tabla IV.14: velocidades de desestabilización a $t=0$; $(\gamma-1) \cdot \beta$.

También es posible determinar el valor de un tiempo t_m mediante la intersección de las rectas tangentes a la curva de la función en las dos zonas indicadas que se calcula igualando las ecuaciones de ambas rectas, quedando que:

$$\frac{\gamma - 1}{t_m} = (\gamma - 1) \cdot \beta \quad [4.16]$$

De esta igualdad se puede despejar y obtener el valor de t_m :

$$t_m = \frac{1}{\beta} \quad [4.17]$$

si se tiene en cuenta el cociente entre la tangente a la curva de $D_{3,2}/D_0$ frente al tiempo en el punto donde $t = t_m$ y el de la velocidad inicial, para $t = 0$:

$$\frac{\text{velocidad en } t = t_m}{\text{velocidad inicial}} = \frac{(1 - \gamma) \cdot (-\beta) \cdot (e^{-1})}{-(1 - \gamma) \cdot \beta} = \frac{1}{e} \quad [4.18]$$

se obtiene que dicho cociente es igual al inverso del número e, ó 0.367879. Por tanto t_m es el tiempo en el que la velocidad inicial de desestabilización se ha reducido al 37% y representa el tiempo mínimo a partir del cual la emulsión puede considerarse estable después de su preparación. Este tiempo también se muestra en la *Tabla IV.15* y se compara con los tiempos de cambio de tendencia, t_c , obtenidos anteriormente en el análisis mediante las variables P, P', P'' y P'''. Se deduce que la relación entre ambos tiempos se mantiene entre aproximadamente 3 y 8.

Emulsión	t_m	t_c	t_m / t_c
Tributirina 1% (1 g/L Goma arábica)	19346	2900	6.7
Tributirina 3% (1 g/L Goma arábica)	15952	6000	2.7
Tributirina 5% (1 g/L Goma arábica)	19566	7200	2.7
Trioleína 1% (1 g/L Goma arábica)	22640	3000	7.6
Trioleína 3% (1 g/L Goma arábica)	26316	4200	6.3
Trioleína 5% (1 g/L Goma arábica)	33333	-	
Trioleína 5% (3 g/L Goma arábica)	14280	2000	7.1
Trioleína 5% (5 g/L Goma arábica)	12346	2900	4.3

Tabla IV.15: comparación entre t_m y los tiempos (minutos) de cambio de tendencia obtenidos en el análisis mediante las variables P, P', P'' y P''' para todas las emulsiones estudiadas (todos los tiempos están expresados en minutos).

4.3.2. Modelo aplicado a los datos de centrifugación de emulsiones. Correlación entre el envejecimiento y la centrifugación.

De igual forma que en el modelo de envejecimiento se han ajustado frente al tiempo los datos del diámetro normalizado adimensional, $D_{3,2}/D_0$, calculado al dividir el diámetro de Sauter obtenido en cada caso entre el valor inicial de cada serie medido a tiempo 20 minutos y sin centrifugar. El valor del tiempo utilizado para expresar la variación del $D_{3,2}/D_0$ en los ensayos de centrifugación es el equivalente al efecto que ejercería la fuerza de la gravedad, es decir, a la desestabilización que produciría la gravedad en la muestra durante dicho tiempo equivalente. Esta equivalencia se aclara en el siguiente párrafo.

Tal y como se describe en el apartado 2.3.3., al comparar las fuerzas centrífuga y de gravedad se obtiene que la fuerza centrífuga, en función de la velocidad y radio de giro, produce una aceleración equivalente a un número de veces el valor de la aceleración de la gravedad, "g" (9.81 m/s^2). Se supone que el efecto de someter una muestra a 1·g (acción de la gravedad simplemente) durante 100 minutos es equivalente a someterla durante 1 minuto a 100-g (efecto de otros procesos de aceleración como la centrifugación). Por lo tanto, para obtener el tiempo equivalente hay que transformar el tiempo de centrifugación al que han sido sometidas las muestras de cada emulsión multiplicándolo por el factor centrífugo.

El factor centrífugo, que es adimensional, es el cociente entre la fuerza centrífuga y la fuerza de la gravedad. Una centrífuga generará un campo centrífugo de tantas "g" en función del número de revoluciones por minuto, r.p.m. y de la geometría y radio de giro de las muestras en su interior. Los factores centrífugos empleados son función de la velocidad de centrifugación, expresada en r.p.m. Se calculan con las dimensiones de la centrífuga empleada (ver apartado 2.3.3) a partir de la *ecuación 2.2* y se presentan en la *Tabla IV.16*.

Por ejemplo, el tiempo equivalente de una muestra sometida a una centrifugación a una velocidad de 1000 r.p.m. durante 3 minutos sería $3 \cdot 100.6 = 301.8$ minutos, es decir, el resultado de simplemente multiplicar el tiempo de tratamiento por el factor centrífugo correspondiente. De esta forma el tiempo equivalente viene a expresar el tiempo necesario para que una muestra sin centrifugar sufra la misma aceleración que una muestra centrifugada a una determinada velocidad y durante un determinado tiempo.

De este modo los datos obtenidos de la desestabilización por centrifugación se pueden comparar con los generados por el envejecimiento de las muestras (que corresponderían el efecto de la gravedad, es decir “1·g”).

r.p.m.	Factor centrífugo
1000	100.6
3000	226.4
4500	402.5
6000	905.6

Tabla IV.16: correspondencia entre las r.p.m. empleadas y sus factores centrífugos.

Todas las emulsiones estudiadas en este apartado han sido preparadas usando como emulsionante 1 g/L de Goma arábica. Tal y como se presenta en el capítulo de Resultados se han realizado ensayos con distintas concentraciones de grasa, aplicando diferentes números de r.p.m. (indicados en la *Tabla IV.16*) y tiempos de centrifugación. A partir de estos datos se han calculado sus tiempos equivalentes.

Los datos se han ajustado a la *Ecuación 4.11* y en la *Tabla IV.17* se presentan los datos obtenidos de los ajustes de las distintas emulsiones ensayadas. Como puede apreciarse los valores del coeficiente de regresión son aceptables en todos los casos, siendo superiores al 92 % en el caso de la tributirina y situándose ligeramente por debajo en el caso de la trioleína. En la *Figura IV.30* puede observarse como el valor de ν aumenta siempre al hacerlo la concentración de grasa, tanto para la trioleína como para la tributirina. Los valores de ν son más altos para la trioleína que para la tributirina para la misma concentración de grasa en la emulsión. Los valores de η son del mismo orden de magnitud para las emulsiones de tributirina por un lado y las de trioleína por otro.

	Parámetro	Valor	Error estand.	C.V. (%)
Tributirina 1%	$v\#$	1.40	3.34E-02	2.4
	$\eta\#$	0.00012	1.76E-05	11.0
	r^2	0.9387		
Tributirina 3%	$v\#$	2.07	4.62E-02	2.2
	$\eta\#$	0.00008	7.25E-06	9.2
	r^2	0.9239		
Tributirina 5%	$v\#$	2.99	8.60E-02	2.9
	$\eta\#$	0.00004	3.27E-06	8.2
	r^2	0.9619		
Trioleína 1%	$v\#$	3.01	8.87E-02	2.9
	$\eta\#$	0.00036	7.18E-05	20.2
	r^2	0.8891		
Trioleína 3%	$v\#$	3.96	1.60E-01	4.0
	$\eta\#$	0.00048	1.36E-04	28.5
	r^2	0.8721		

Tabla IV.17: Valores de los parámetros y datos del ajuste a la Ecuación 4.11.

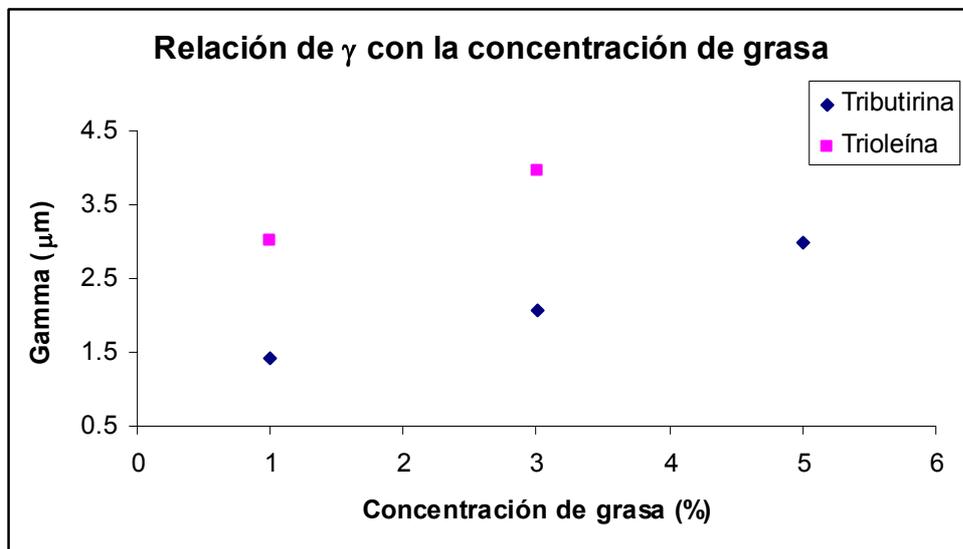


Figura IV.30: Variación de γ con la concentración de grasa de la emulsión.

A continuación y a modo de comprobación del ajuste, en las Figuras IV.31 y IV.32 se muestran los datos experimentales y los puntos de la ecuación de ajuste.

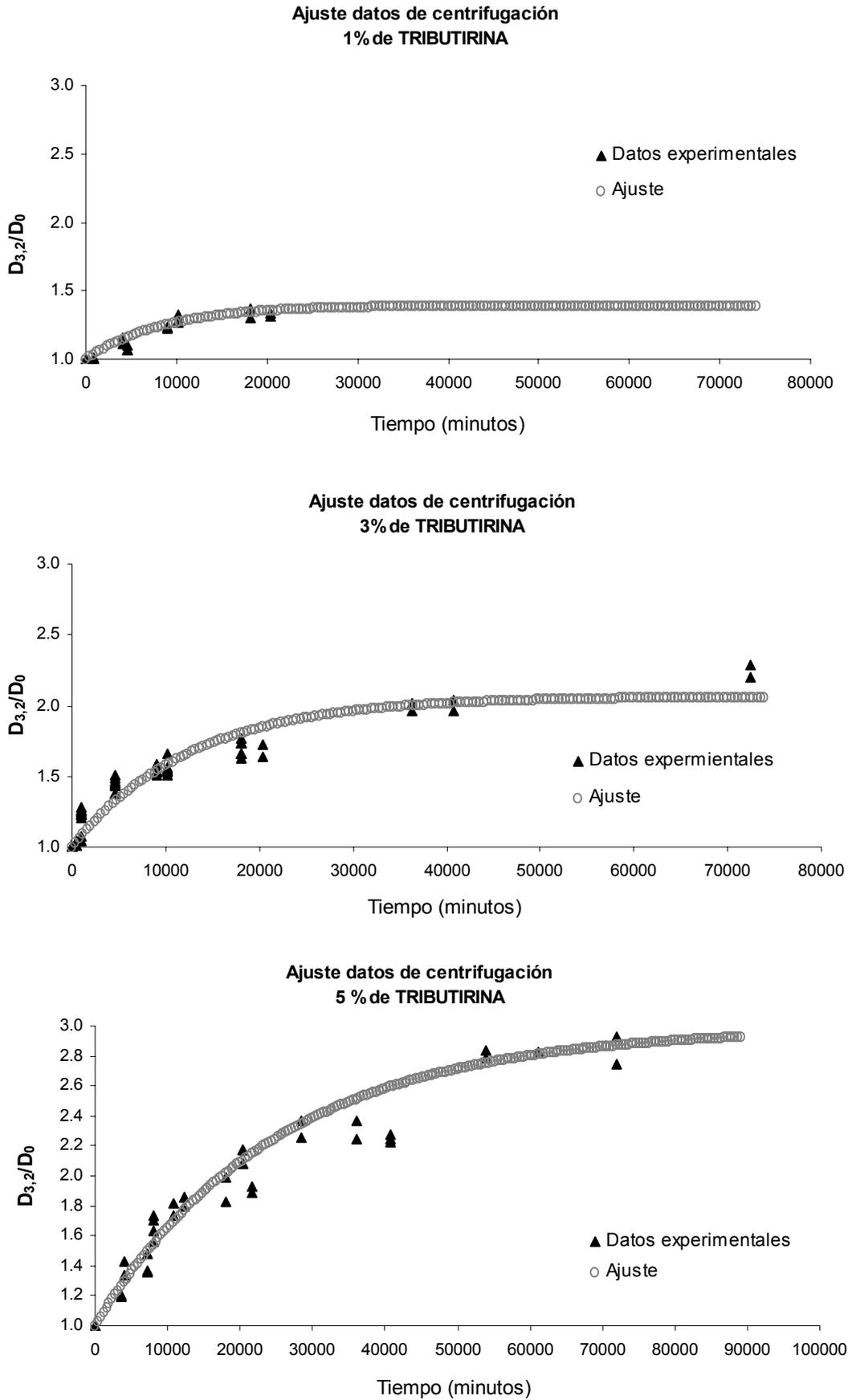


Figura IV.31: Datos experimentales y puntos obtenidos con la ecuación de ajuste para las emulsiones de tributirina. Se representan tiempos equivalentes.

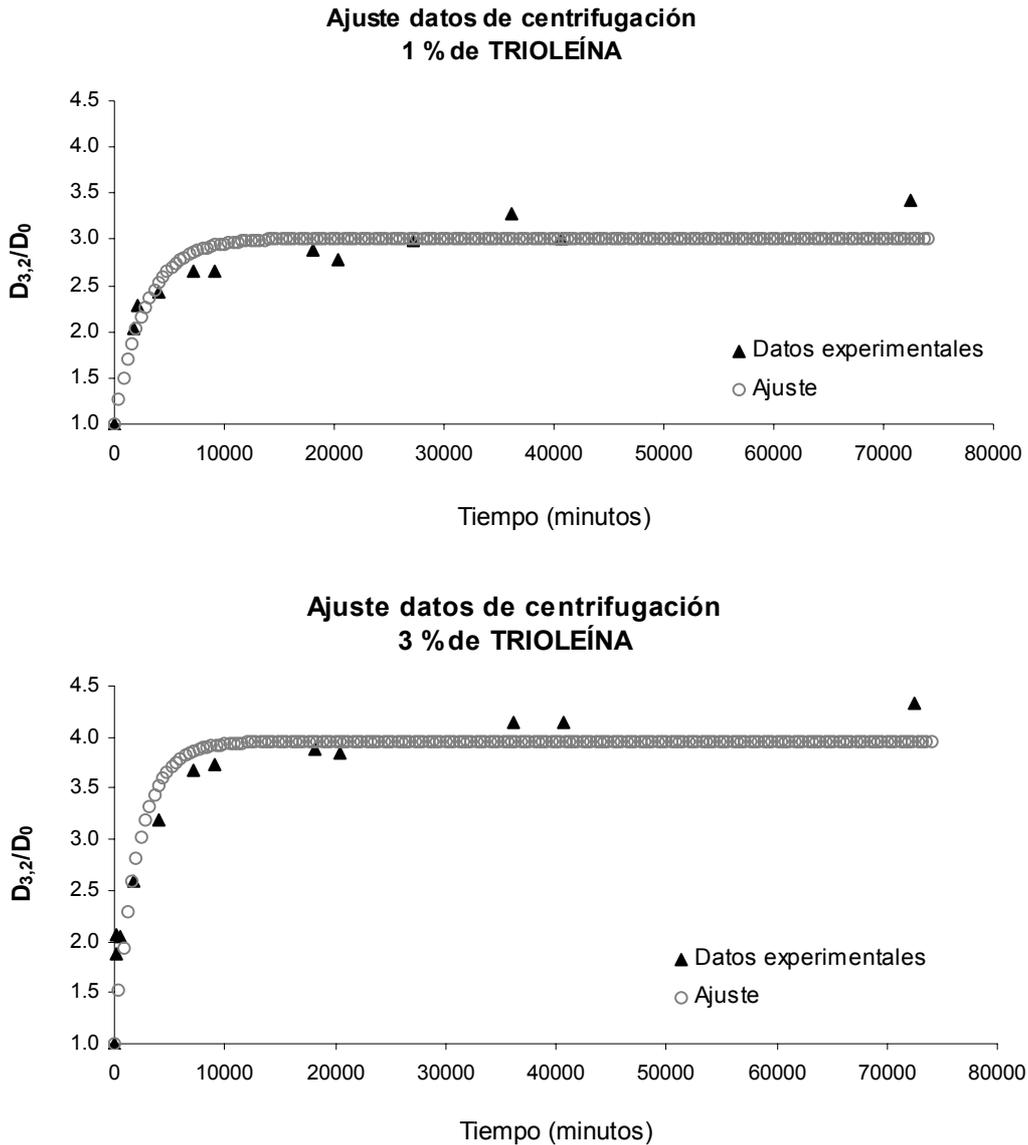


Figura IV.32: Datos experimentales y puntos obtenidos con la ecuación de ajuste para las emulsiones de trioleína. Se representan tiempos equivalentes.

También se han comparado los resultados con los datos de envejecimiento correspondientes a las emulsiones con la misma cantidad de grasa y preparadas con el mismo procedimiento y cantidad de emulsionante. Esto se ha llevado a cabo con objeto de intentar probar si con unos experimentos de centrifugación estandarizados se puede simular la acción de la gravedad sobre las muestras (envejecimiento) reduciéndose el tiempo de ensayo, dado que será suficiente para simular tiempos de envejecimiento de meses unos tiempos de centrifugación menores de una hora. Además se ha realizado un ajuste a la *Ecuación 4.11* con los datos experimentales de la centrifugación y los del envejecimiento.

En la *Tabla IV.18* se muestra una comparativa de los valores del ajuste a la *Ecuación 4.11* de los datos experimentales de centrifugación, de los de envejecimiento, así como de los correspondientes al ajuste unificado de los datos, todo ello para emulsiones preparadas en las mismas condiciones y con la misma concentración de grasa.

	Parámetro	Valor Centrifugación	Valor Envejecimiento	Valor Unificado
Tributirina 1%	$v\#$	1.40	2.17	2.20
	$\eta\#$	0.00012	0.00005	0.00005
	r^2	0.9406	0.8629	0.8537
Tributirina 3%	$v\#$	2.07	2.39	2.26
	$\eta\#$	0.00008	0.00006	0.00006
	r^2	0.9239	0.9686	0.8978
Tributirina 5%	$v\#$	2.99	2.46	2.53
	$\eta\#$	0.00004	0.00005	0.00006
	r^2	0.9619	0.9271	0.9111
Trioleína 1%	$v\#$	3.01	3.762	3.15
	$\eta\#$	0.00036	0.00004	0.00011
	r^2	0.8891	0.9470	0.7873
Trioleína 3%	$v\#$	3.96	4.31	4.28
	$\eta\#$	0.00048	0.00004	0.00013
	r^2	0.8721	0.8069	0.6723

Tabla IV.18: Valores de los parámetros y bondad del ajuste a la ecuación de los datos experimentales de centrifugación su comparación con los de envejecimiento.

En las *Figuras IV.33 y IV.34* se presentan las gráficas con los datos experimentales del diámetro normalizado adimensional, $D_{3,2}/D_0$, frente al tiempo procedentes de la centrifugación y del envejecimiento para su comparación. Se incluye también la curva correspondiente a la ecuación de ajuste con los valores unificados. Los tiempos de la centrifugación han sido transformados a los tiempos equivalentes al efecto de la gravedad.

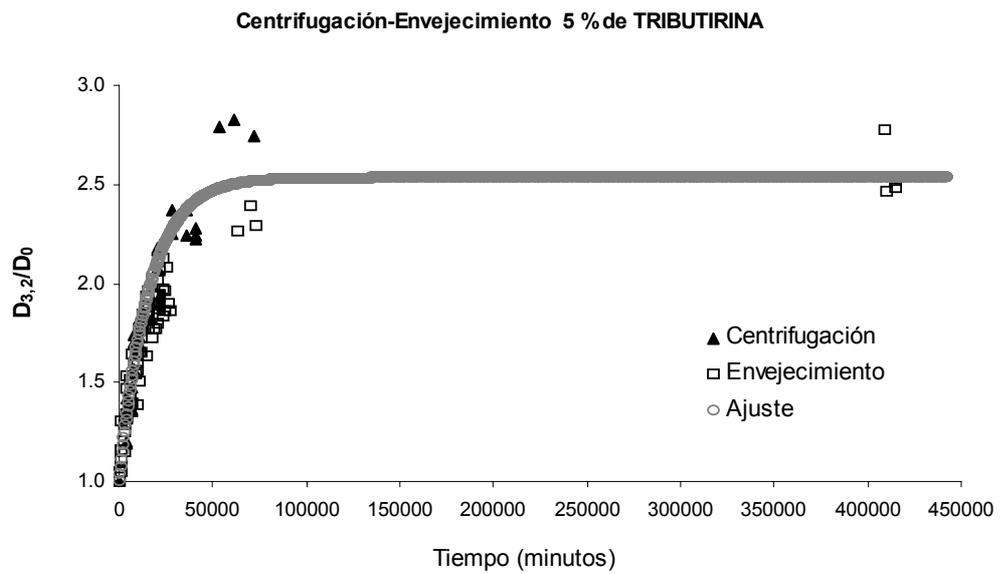
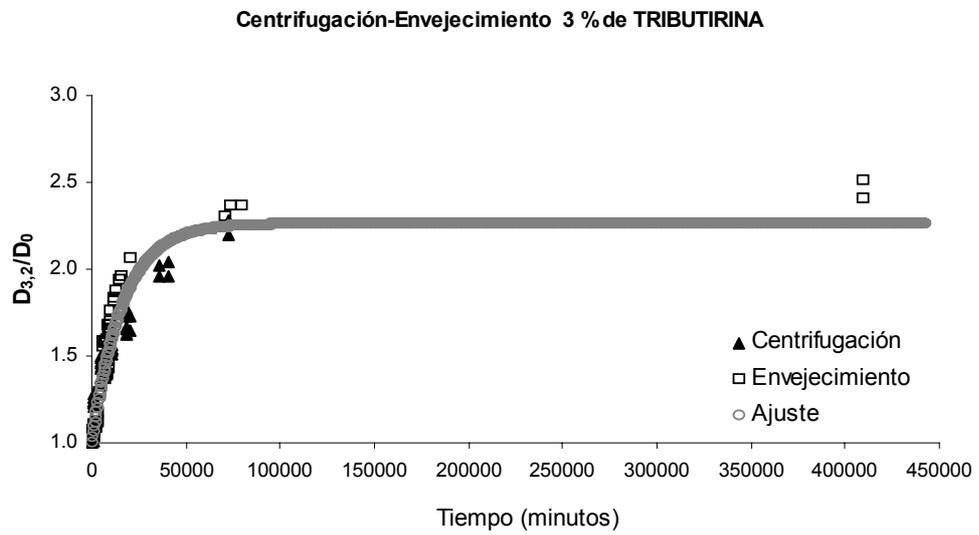
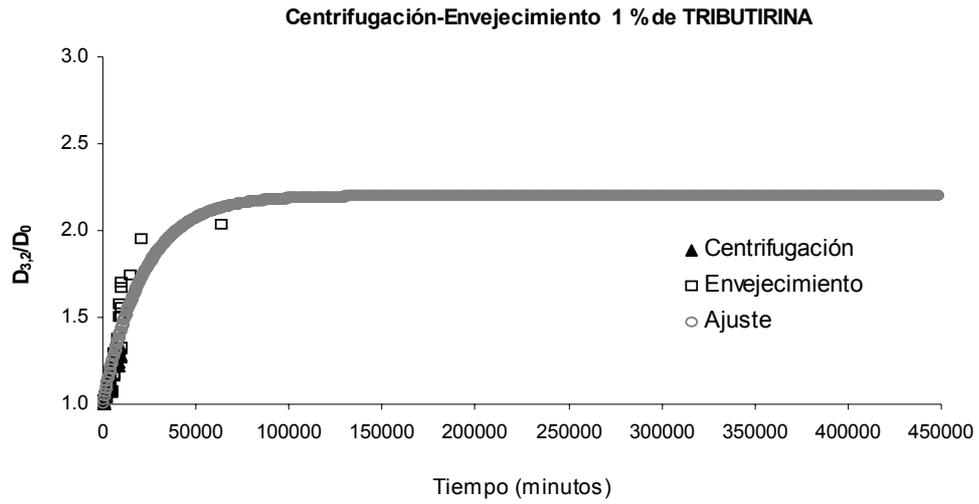


Figura IV.33: Ajuste unificado de los datos experimentales de centrifugación y envejecimiento (diámetro de Sauter frente al tiempo equivalente) para las emulsiones de tributirina.

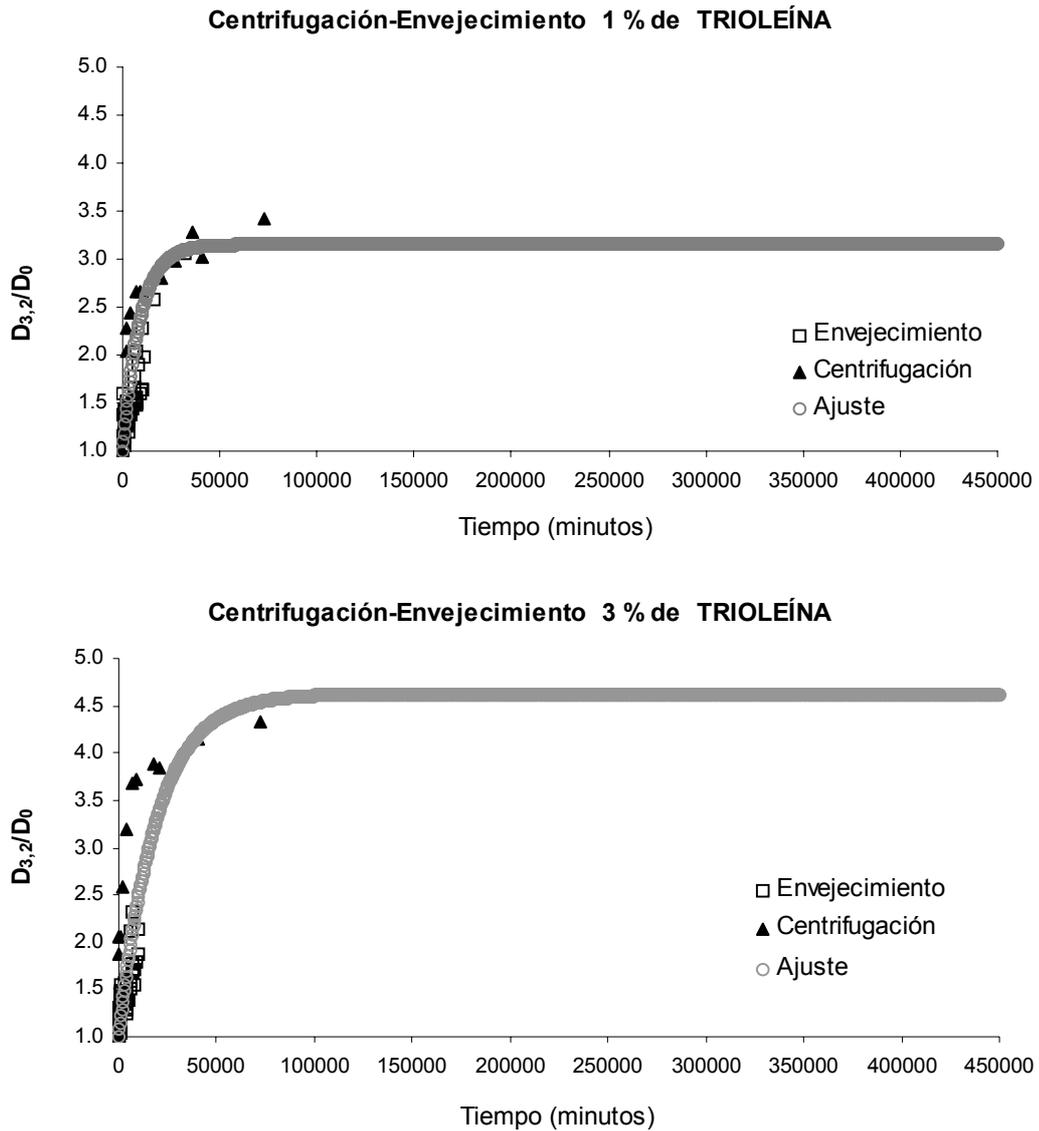


Figura IV.34: Ajuste unificado de los datos experimentales de centrifugación y envejecimiento (diámetro de Sauter frente al tiempo equivalente) para las emulsiones de trioleína.

Observando las gráficas puede apreciarse como para las emulsiones con un 1 y un 3 % de tributirina los datos de centrifugación y envejecimiento se superponen bastante bien, mientras que para el 5 % difieren levemente en la zona en torno a $t=50000$ minutos, quedando los valores de $D_{3,2}$ obtenidos del envejecimiento por debajo de los obtenidos para los mismos tiempo con la centrifugación. Por otra parte para las emulsiones de trioleína, y aunque se dispone de datos de envejecimiento para tiempos más reducidos, los datos de centrifugación y envejecimiento coinciden de una manera aceptable. Para todas las emulsiones estudiadas, aun con ciertas diferencias entre centrifugación y envejecimiento para algunas de ellas, las tendencias observadas son muy coincidentes en ambos tipos de desestabilización y los ajustes unificados, atendiendo al coeficiente de correlación, son bastantes buenos en el caso de la tributirina aunque algo peores para la trioleína.

4.3.3. Modelo aplicado a los datos de desestabilización de emulsiones con la temperatura.

También se han ajustado mediante la *Ecuación 4.11* frente al tiempo los datos del diámetro normalizado adimensional, $D_{3,2}/D_0$, obtenido al dividir el diámetro de Sauter obtenido en cada caso entre el valor inicial de cada serie medido a tiempo 20 minutos. Todas las emulsiones han sido preparadas usando como emulsionante 1 g/L de Goma arábica y 1 % de tributirina. Se han sometido las emulsiones a temperaturas de 25, 40, 55 y 70 °C durante tiempos de hasta 600 minutos. En la *Figura IV.35* se recogen los puntos experimentales y los correspondientes a la ecuación de ajuste.

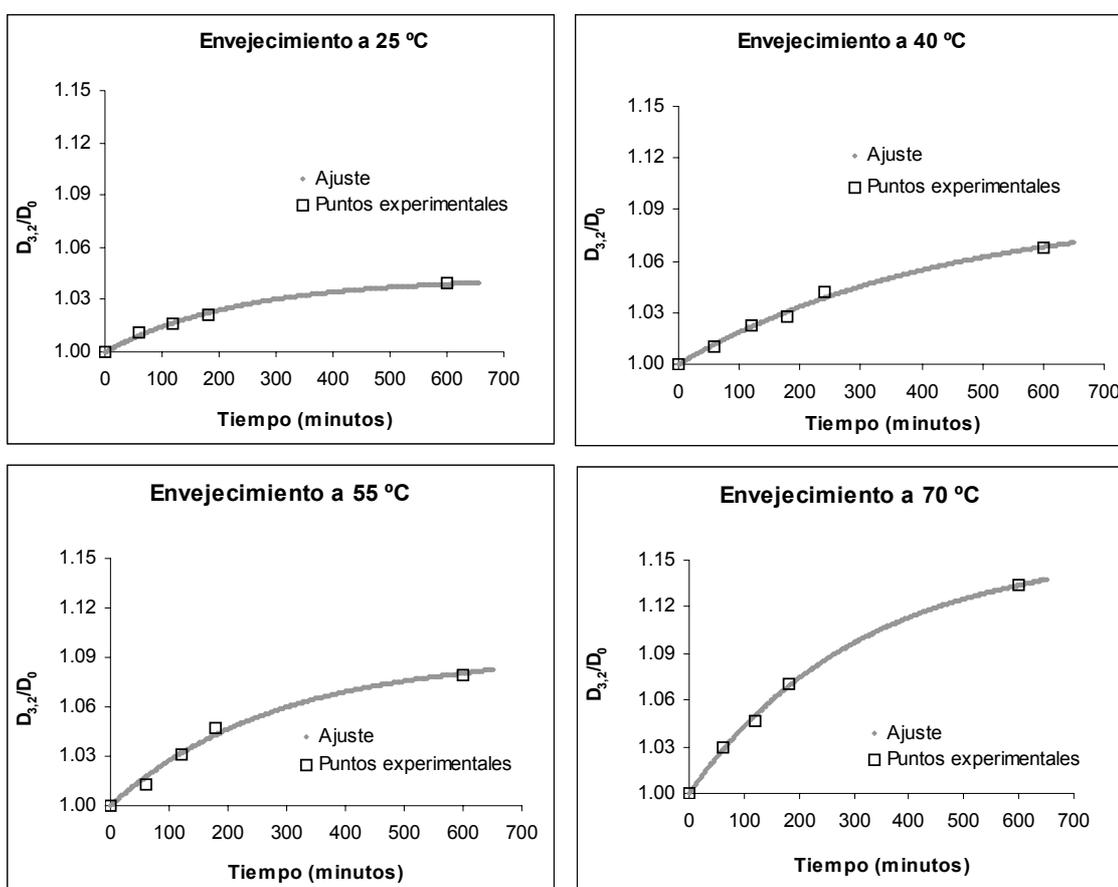


Figura IV.35: Datos experimentales y puntos obtenidos con la ecuación de ajuste para las emulsiones de tributirina.

En la *Tabla IV.19* se recogen los valores obtenidos de los ajustes de las distintas emulsiones ensayadas. Como puede apreciarse los valores del coeficiente de regresión son aceptables en todos los casos, siendo siempre superiores al 99 %. En la *Figura IV.36* puede apreciarse como el valor de ν aumenta siempre al hacerlo la temperatura, aunque entre 40 y 55 °C se produce un incremento casi nulo. Los valores

de η son todos del mismo orden de magnitud y, exceptuando el correspondiente a 40 °C, disminuyen al aumentar la temperatura. El hecho de que los valores tanto de β como γ para 40 °C se alejen de la tendencia del resto de temperaturas sugiere que puede tratarse de un punto anómalo en el que ha podido tener lugar algún error experimental, aunque el dato del coeficiente de correlación no parece indicarlo. En cualquier caso, se han ajustado a una recta los valores de γ y β en función de la temperatura pero sin considerar los valores correspondientes a 40 °C, obteniéndose los valores recogidos en la *Tabla IV.20*. Ambas correlaciones son buenas.

	Parámetro	Valor	Error estand.	C.V. (%)
25 °C	$v\#$	1.042	0.002091	0.21
	$\eta\#$	0.00419	0.00044	10.44
	r^2	0.9943		
40 °C	$v\#$	1.090	0.009054	0.83
	$\eta\#$	0.00228	0.00036	15.97
	r^2	0.9927		
55 °C	$v\#$	1.091	0.007087	0.65
	$\eta\#$	0.00358	0.00056	15.75
	r^2	0.9906		
70 °C	$v\#$	1.157	0.006401	0.55
	$\eta\#$	0.00322	0.00026	7.98
	r^2	0.9978		

Tabla IV.19: Valores de los parámetros y datos del ajuste a la *Ecuación 4.11*.

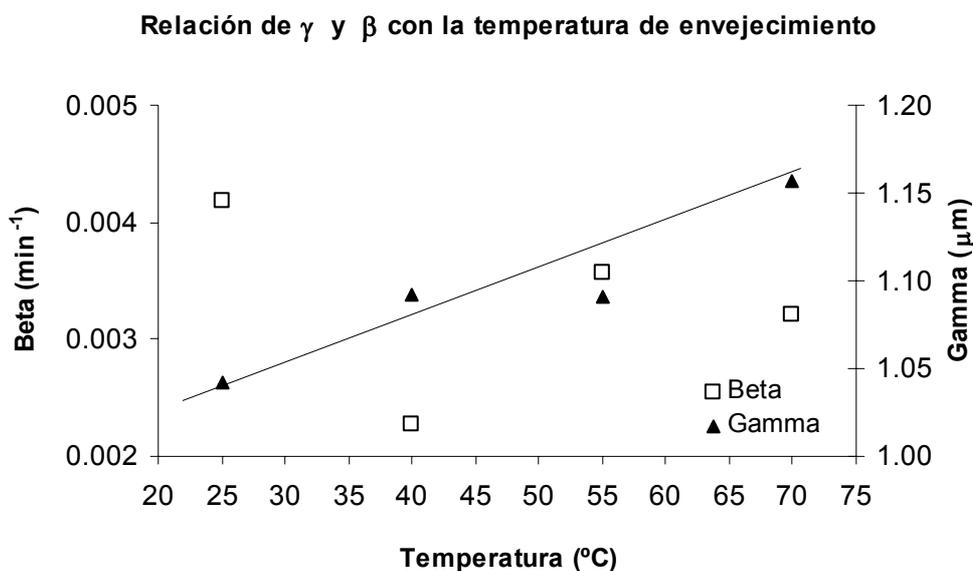


Figura IV.36: Variación de β y γ con la temperatura de envejecimiento de una emulsión con 1 % de tributirina y 1 g/L de Goma arábica.

	Pendiente	O.O.	r^2
v	0.0024	0.9755	0.9261
η	- 0.00002	0.0047	0.9982

Tabla IV.20: Valores de los parámetros de la regresión lineal de los valores de γ y β con la temperatura.

A la vista de los resultados, teniendo presente por un lado que los ajustes a la *Ecuación 4.11* son muy buenos para todas las temperaturas ensayadas y que, por otra parte, la variaciones de los parámetros β y γ con la temperatura también se ajustan bastante bien a una línea recta, se concluye que se podría caracterizar la variación del diámetro de Sauter respecto de su valor inicial, medido tras la preparación de la emulsión, en función tanto del tiempo de envejecimiento como de la temperatura a la que se produce dicho envejecimiento. Todo esto considerando emulsiones con 1 % de tributirina como fase grasa dispersa y con 1 g/L de Goma arábica como emulsionante.

Los motivos del mayor y más rápido incremento del diámetro de Sauter al aumentar la temperatura a la que tiene lugar el envejecimiento puede deberse al aumento del nivel energético de las gotas de la emulsión. Esto facilitaría la coalescencia cuando se producen los choques entre las mismas, al alcanzarse en una mayor proporción de dichos choques la energía suficiente para romper la capa interfacial de hidrocoloide. Por otra parte una elevada temperatura provoca la degradación de la goma arábica y por tanto la disminución de sus propiedades como agente emulsionante.

4.4. APLICACIÓN DE UN MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA PARA ESTIMAR LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.

4.4.1. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.

Un amplio abanico de funciones de distribución han sido utilizadas para simular las distribuciones de tamaños de gota en diferentes procesos como atomización, secado, etc. (Lefebvre, 1989): distribución normal, logarítmica normal, ecuación de Rosin-Rammler y ecuación de Nukiyama- Tanasawa entre otras.

En emulsiones, donde la agitación mecánica es una técnica habitualmente empleada para la generación de gotas de pequeño tamaño en el seno de otro líquido, se han utilizado diferentes modelos para simular también la distribución de tamaños de gota. Uno de ellos es la distribución normal (*Ecuación 4.19*) que no suele ajustar adecuadamente los resultados experimentales ya que las distribuciones raramente son simétricas, utilizándose en algunas ocasiones en emulsiones con gotas grandes:

$$f_N(d) = (2\pi s^2)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(d-d_n)^2}{2s^2}\right\} \quad [4.19]$$

donde $f_N(d)$ es la función de distribución del número de gotas, s es la desviación típica y d_N la media aritmética de los diámetros de gota.

Otro modelo aplicado con mayor frecuencia es la función de distribución logarítmica normal (f_{LN}) que en algunos casos permite una satisfactoria correlación y es representada por:

$$f_{LN}(d) = [2\pi (\log s)^2]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{[\log(d) - \log(d_n)]^2}{2(\log s)^2}\right\} \quad [4.20]$$

Para reproducir la distribución de los tamaños de gota también se utiliza la ecuación de Rosin-Rammler [Mugele y Evans, 1951]:

$$1 - V_{cum} = \exp\left(-\left(\frac{d_i}{a}\right)^b\right) \quad [4.21]$$

donde V_{cum} es la fracción de volumen de gotas acumulada que tienen diámetros menores que d_i , y a y b son los parámetros de la distribución. Esta distribución puede ser descrita sólo con los parámetros a y b , lo que unido a su simple formulación la hace bastante atractiva en cálculos ingenieriles [Angeli y Hewitt, 2000; Karabelas, 1978].

Las distribuciones normal y normal-logarítmica no reproducen los resultados experimentalmente obtenidos de forma satisfactoria. A las emulsiones de trioleína y tributirina preparadas en las condiciones indicadas en la *Tabla IV.1* se ha aplicado la ecuación de Rosin-Rammler, utilizando la distribución del número de gotas (F_{nl}) tal y como Bahukudumbi y col. (2004) utilizaron en lugar del V_{cum} (Ecuación 4.22).

$$F_{nl}(d_i) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{d_i}{a}\right)^b\right) \quad [4.22]$$

Los valores iniciales de a y b utilizados para comenzar el ajuste en esta ecuación fueron 1.2 y 5 respectivamente, tal y como este autor sugería. El método de integración utilizado ha sido Runge-Kutta de 4º orden, considerando como criterio de bondad del ajuste la distribución aleatoria de residuales a ambos lados de la línea de ajuste y el sumatorio de residuales al cuadrado (RSS). El modelo reproduce los resultados experimentales de forma satisfactoria. Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la *Tabla IV.21*.

Concentración fase grasa (% en peso)	Concentración de agente emulsionante	Ecuación de Rosin-Rammler		
		a	b	RSS
Trioleína, 1%	Goma arábica, 1 g/L	0.7624	-3.3423	0.058
Trioleína, 3%	Goma arábica, 1 g/L	0.8499	-4.8687	0.30
	Glucopon 650, 0.2 g/L	0.8265	-4.2501	0.17
Trioleína, 5%	Goma arábica, 1 g/L	0.8871	-6.2780	0.45
	Goma arábica, 3 g/L	0.8288	-4.3267	0.23
	Goma arábica, 5 g/L	0.7991	-3.7564	0.14
	Glucopon 650, 0.2 g/L	0.8333	-4.4054	0.19
	Findet 1214/N23, 0.2 g/L	0.7910	-3.6246	0.10
Tributirina, 1%	Goma arábica, 1 g/L	0.6759	-2.4928	0.0233
Tributirina, 3%	Goma arábica, 1 g/L	0.7787	-3.4704	0.0853
Tributirina, 5%	Goma arábica, 1 g/L	0.8730	-5.6367	0.2993

Tabla IV.21: Parámetros de ajuste de la ecuación de Rosin-Rammler.

4.4.2. MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA EN EMULSIONES.

Otra ecuación muy empleada para determinar la distribución de tamaños de partícula en diferentes procesos (atomización, secado, distribución de burbujas en un tanque agitado, etc.) es la ecuación de Nukiyama y Tanasawa [Nukiyama & Tanasawa, 1939]:

$$f_{nl}(\delta) = K\delta^n \exp(-k\delta^m) \quad [4.23]$$

siendo δ el diámetro adimensional, f_{nl} la función de distribución de tamaños de gota y K , n , k , m los parámetros empíricos de ajuste. Considerando las similitudes del proceso de atomización y las técnicas de homogeneización para producir emulsiones, cabe esperar que esta ecuación pueda tener aplicación en emulsiones aunque su uso es complejo ya que es necesario determinar sus cuatro parámetros empíricos.

Si se determina el diámetro adimensional en función del diámetro de Sauter (D_{32}) obtenemos que:

$$D_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad [2.3]$$

$$\delta = \frac{d}{D_{32}} \quad [4.24]$$

donde n_i es el número de gotas existentes entre dos diámetros consecutivos y d el diámetro de gota.

Esta función se caracteriza con tres parámetros: n , m y k ; siendo K un parámetro de normalización cuyo valor es determinado a partir del número de gotas por unidad de volumen, n_B , puesto que debe cumplirse que:

$$n_B = \sum_i n_i = \int_0^{\infty} f_{nl}(\delta) d\delta \quad [4.25]$$

Sustituyendo (4.23) en (4.25):

$$n_B = K \int_0^{\infty} \delta^n \exp(-k\delta^m) d\delta \quad [4.26]$$

Se define la función Gamma de la forma:

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right) = \int_0^{\infty} y^{\frac{n+1}{m}-1} \exp(-y) dy \quad [4.27]$$

Mediante el cambio de variable siguiente la integral puede reducirse a la función gamma:

$$y = k\delta^m \quad dy = mk\delta^{m-1}d\delta \quad \delta = \left(\frac{y}{k}\right)^{1/m} \quad d\delta = \frac{dy}{mk\delta^{m-1}} \quad [4.28]$$

Obteniendo:

$$\int_0^{\infty} \delta^n \exp(-k\delta^m) d\delta = \frac{1}{mk^{\frac{n+1}{m}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right) \quad [4.29]$$

Y, por consiguiente:

$$K = n_B \frac{mk^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \quad [4.30]$$

La función de distribución de tamaños de gota en la emulsión sería la siguiente:

$$f_{nl}(\delta) = n_B \frac{mk^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n \exp(-k\delta^m) \quad [4.31]$$

Pero los tres parámetros de la distribución no son independientes porque debe cumplirse la definición de la ecuación del diámetro medio de Sauter (Ecuación 2.3):

$$D_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} = \frac{\int_0^{\infty} D_{32}^3 \delta^3 f_{nl}(\delta) d\delta}{\int_0^{\infty} D_{32}^2 \delta^2 f_{nl}(\delta) d\delta} \Rightarrow 1 = \frac{\int_0^{\infty} \delta^3 f_{nl}(\delta) d\delta}{\int_0^{\infty} \delta^2 f_{nl}(\delta) d\delta} \quad [4.32]$$

y considerando la Ecuación 4.29 se obtiene:

$$k = \left(\frac{\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)} \right)^m \quad [4.33]$$

que relaciona la constante k con los parámetros n y m, permitiendo su cálculo a partir de ambos.

La función de distribución de tamaños de gota, (4.31), puede ser expresada como la fracción de gotas de un cierto tamaño (F_{nl}) si se divide entre n_B :

$$\frac{f_{nl}(\delta)}{n_B} = F_{nl}(\delta) = \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n \exp(-k\delta^m) \quad [4.34]$$

Si se deriva esta expresión y se iguala a cero, sería posible, por ejemplo, determinar la posición más frecuente del diámetro adimensional máximo de la gota, que puede obtenerse en:

$$\delta_{\max} = \left(\frac{n}{mk}\right)^{\frac{1}{m}} \quad [4.35]$$

y la fracción de gotas del tamaño más frecuente sería:

$$F_{nl}(\delta_{\max}) = \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \left(\frac{n}{mk}\right)^{\frac{n}{m}} \exp\left(-\frac{n}{m}\right) \quad [4.36]$$

Por tanto, las Ecuaciones 4.33, 4.35 y 4.36 permiten estimar los valores de los tres parámetros a partir de las coordenadas del máximo de la distribución.

Por otro lado, la determinación de los parámetros que permiten reproducir la distribución de tamaños de gota de una emulsión posibilita el cálculo de la fracción de volumen y del área interfacial.

El volumen de fase grasa en la emulsión, ε_G , se puede obtener a partir de:

$$\varepsilon_G = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} D_{32}^3 \delta^3 f_{nl}(\delta) d\delta = \frac{\pi}{6} D_{32}^3 n_B \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \int_0^{\infty} \delta^{n+3} \exp(-k\delta^m) d\delta \quad [4.37]$$

y considerando (4.29):

$$\varepsilon_G = n_B \frac{\pi}{6} D_{32}^3 \frac{\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} k^{-\frac{3}{m}} \quad [4.38]$$

La fracción de volumen de la fase oleosa de gotas con un tamaño δ se puede calcular mediante:

$$F_{vl}(\delta) = \frac{\frac{\pi}{6} D_{32}^3 \delta^3 f_n(\delta)}{\varepsilon_G} = \frac{mk^{\frac{n+4}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)} \delta^{n+3} \exp(-k\delta^m) \quad [4.39]$$

La función de distribución del área interfacial de gotas de tamaño δ por unidad de volumen de la emulsión (F_{al}) se puede obtener considerando la *Ecuación 4.31* en la definición del área interfacial de la emulsión (a_G):

$$a_G = \int_0^{\infty} \pi D_{32}^2 \delta^2 f_{nl}(\delta) d\delta = \pi D_{32}^2 n_B \frac{mk^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \int_0^{\infty} \delta^{n+2} \exp(-k\delta^m) d\delta \quad [4.40]$$

que al considerar (4.29) se transforma en:

$$a_G = n_B \pi D_{32}^2 \frac{\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} k^{-2/m} \quad [4.41]$$

La fracción de área interfacial correspondiente a gotas de tamaño δ se puede calcular mediante la expresión:

$$F_{al}(\delta) = \frac{\pi D_{32}^2 \delta^2 f_{nl}(\delta)}{a} = \frac{mk^{\frac{n+3}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)} \delta^{n+2} \exp(-k\delta^m) \quad [4.42]$$

Los parámetros n y m calculados aplicando las *Ecuaciones 4.33* y *4.34* a los datos experimentales podrían permitir determinar F_{vl} y F_{al} en las *Ecuaciones 4.39* y *4.42*, respectivamente.

Conociendo la fracción de volumen de la emulsión ocupada por la fase grasa (ε_G), despejando n_B en la *Ecuación 4.38* y, sustituyendo en la *Ecuación 4.41*, se obtiene:

$$a_G = \frac{6 \varepsilon_G}{D_{32}} \quad [4.43]$$

Esta expresión posibilita determinar el área interfacial por unidad de volumen de la emulsión (a_G) en función D_{32} y ε_G . Este modelo de distribución ha sido aplicado con éxito a la distribución de burbujas en un tanque de burbujeo sin reacción química [Giménez, 2002].

El modelo propuesto, *Ecuación 4.34*, se ha aplicado a las distribuciones de tamaño de gotas de emulsiones obtenidas experimentalmente (*Tabla IV.1*). El método de integración utilizado ha sido Runge-Kutta de 4º orden, pudiéndose utilizar como valores iniciales de n y m valores comprendidos entre 1.2 y 5. La bondad del ajuste se determina a partir del análisis de la distribución de residuales y el sumatorio de residuales al cuadrado (RSS). El modelo propuesto reproduce los resultados experimentales con un valor de RSS menor al mostrado por la ecuación de Rosin-Rammler en todas las condiciones experimentales ensayadas, considerándose por tanto más adecuado el modelo propuesto. Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la *Tabla IV.22*.

Concentración fase grasa (%wt)	Concentración de agente emulsionante	Modelo propuesto (<i>Ecuación 4.34</i>)				
		D_{32} (μm)	U (%)	n	m	RSS
Trioleína, 1%	Goma arábica, 1 g/L	2.770	281	1.4897	0.3531	0.00074
Trioleína, 3%	Goma arábica, 1 g/L	4.183	235	9.6558	0.0796	0.0015
	Glucopon 650, 0.2 g/L	2.209	145	1.3975	0.3782	0.00035
Trioleína, 5%	Goma arábica, 1 g/L	5.153	243	8.8902	0.0751	0.0084
	Goma arábica, 3 g/L	3.961	167	6.9215	0.1067	0.0014
	Goma arábica, 5 g/L	3.173	126	2.4946	0.2404	0.00076
	Glucopon 650, 0.2 g/L	2.498	244	2.0214	0.2959	0.00075
	Findet 1214/N23, 0.2 g/L	2.726	115	1.6979	0.3268	0.00058
Tributirina, 1%	Goma arábica, 1 g/L	4.858	158	6.6559	0.1231	0.0026
Tributirina, 3%	Goma arábica, 1 g/L	5.777	113	9.3429	0.0777	0.0045
Tributirina, 5%	Goma arábica, 1 g/L	6.516	89	8.5458	0.0731	0.0196

Tabla IV.22a: Parámetros de ajuste de la *Ecuación 4.34* a los resultados experimentales.

Concentración fase grasa (%wt)	Concentración de agente emulsionante	ϵ_G / Volumen emulsión	$10^{-2} a_G$ / Volumen emulsión
		(cm^3 fase grasa / cm^3 emulsión)	(cm^2 fase grasa / cm^3 emulsión)
Trioleína, 1%	Goma arábica, 1 g/L	0.0110	2.380
Trioleína, 3%	Goma arábica, 1 g/L	0.0330	4.729
	Glucopon 650, 0.2 g/L	0.0330	8.954
Trioleína, 5%	Goma arábica, 1 g/L	0.0549	6.398
	Goma arábica, 3 g/L	0.0549	8.323
	Goma arábica, 5 g/L	0.0549	10.39
	Glucopon 650, 0.2 g/L	0.0549	13.20
	Findet 1214/N23, 0.2 g/L	0.0549	12.09
Tributirina, 1%	Goma arábica, 1 g/L	0.00973	1.201
Tributirina, 3%	Goma arábica, 1 g/L	0.0292	3.0309
Tributirina, 5%	Goma arábica, 1 g/L	0.0486	4.4786

Tabla IV.22b: Parámetros de ajuste de la *Ecuación 4.34* a los resultados experimentales.

En la *Tabla IV.22* se muestra también el diámetro de Sauter y el volumen de fase grasa emulsionada (ε_G) calculada experimentalmente a partir de la masa de fase grasa utilizada por volumen de emulsión y de la densidad de la fase grasa y del agua. En la misma *Tabla IV.22* se muestra el valor del área interfacial de fase grasa (a_G) por unidad de volumen de emulsión calculada a partir de la *Ecuación 4.43*.

Como se puede observar las emulsiones de trioleína y tributirina con 1 g/L de goma arábica presentan mayores valores de a_G cuando la concentración de grasa (ε_G) crece a pesar de que D_{32} también aumenta, ya que la cantidad de fase grasa en la emulsión se incrementa. En emulsiones preparadas con diferentes concentraciones de goma arábica y un 5 %wt de trioleína el D_{32} disminuye y el área interfacial aumenta cuando aumenta la cantidad de agente emulsionante utilizado. Se observa también el mayor poder emulsionante del GlucoPON 650 y Findet 1214/N23 frente a la goma arábica, siendo el GlucoPON 650 el que permite obtener una mayor área interfacial en la emulsión. En las *Figuras IV.37 a IV.39* se muestra como ejemplo el ajuste del modelo a distintos experimentos realizados.

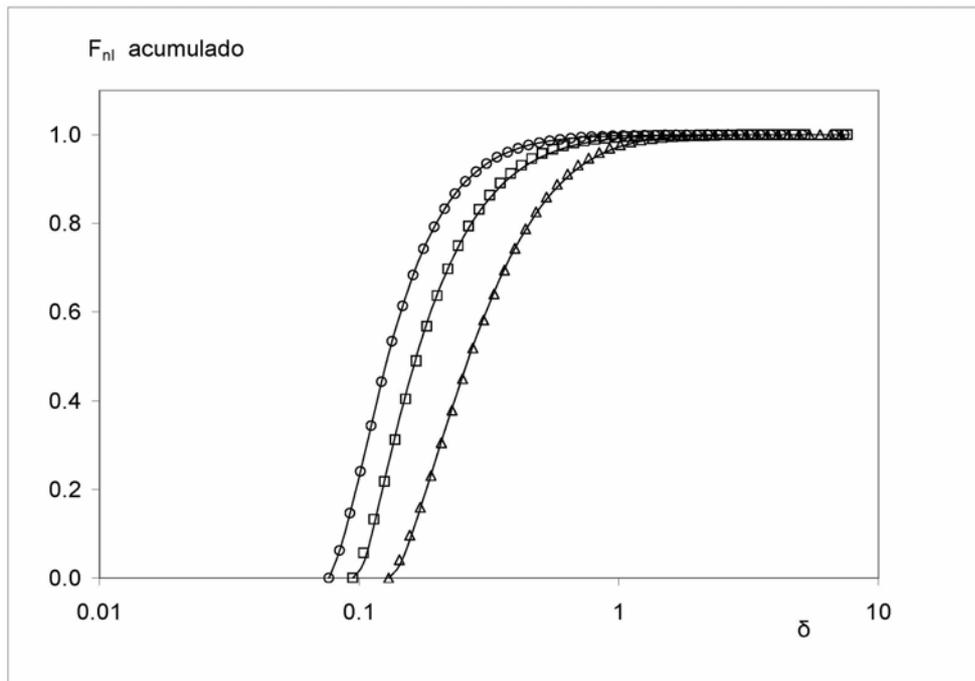


Figura IV.37: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones. Influencia de la concentración de trioleína en emulsiones con 1 g/L de goma arábica (Δ =1%wt, \square =3%wt, \circ =5%wt) (línea continua = modelo propuesto)

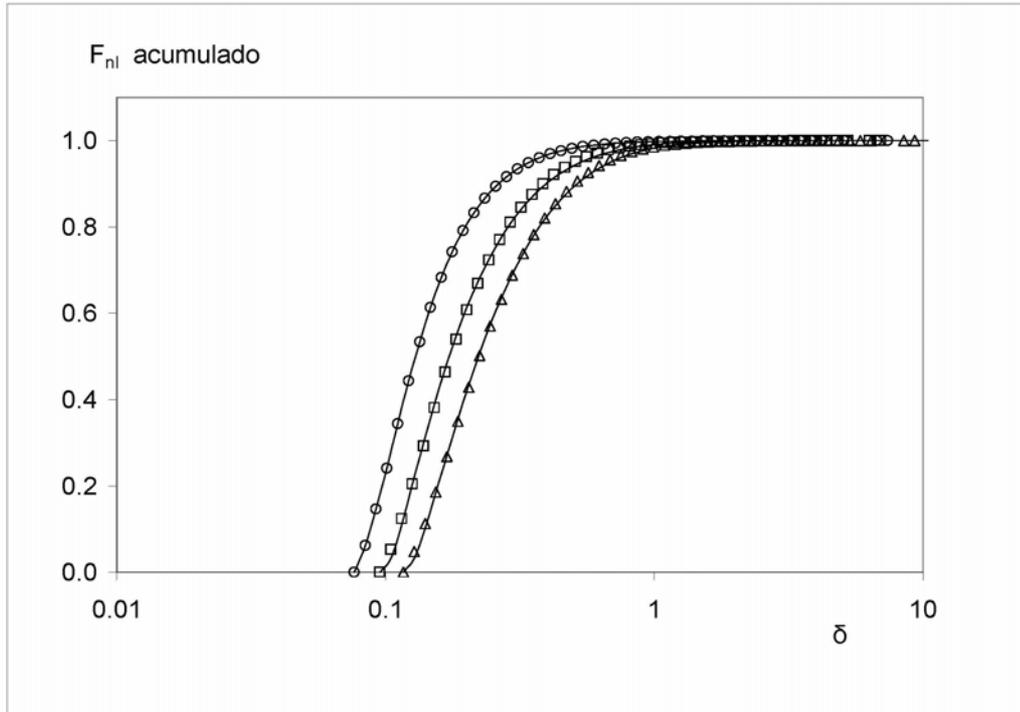


Figura IV.38: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones. Influencia de la concentración de goma arábica en emulsiones con un 5%wt en trioleína. (\circ =1g/L, \square =3g/L, Δ =5g/L). (línea continua = modelo propuesto)

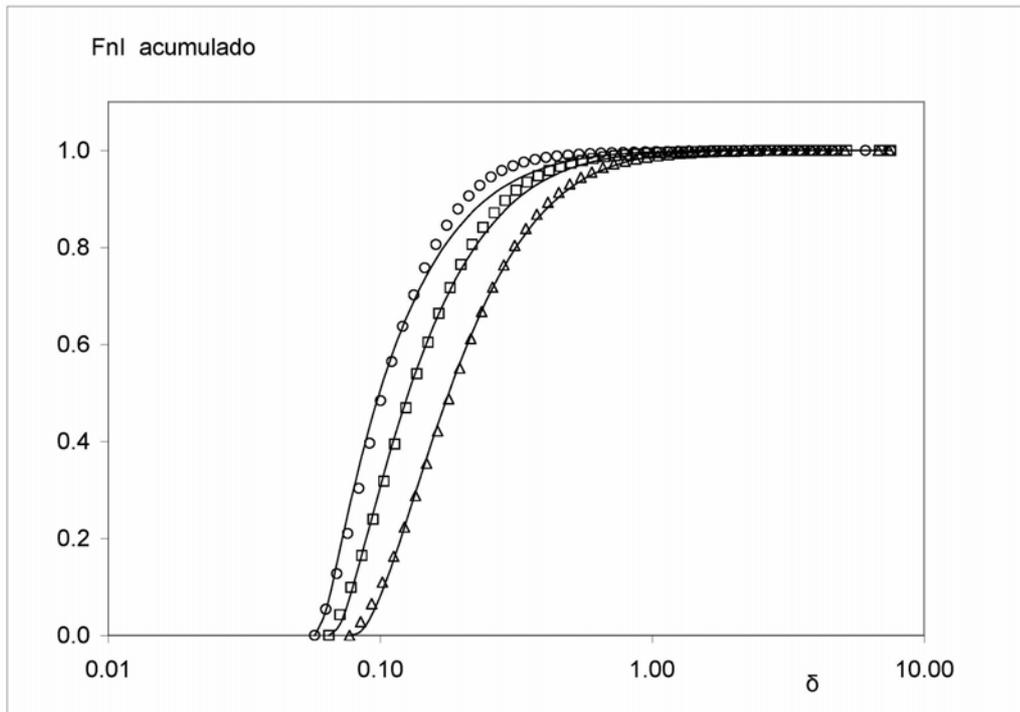


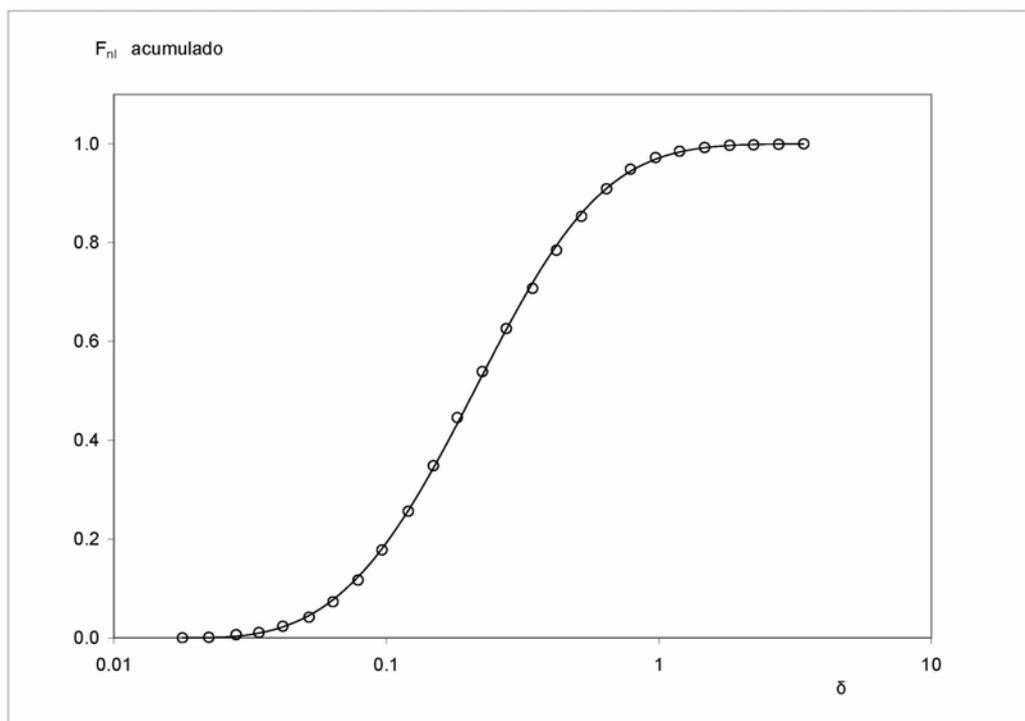
Figura IV.39: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones. Influencia de la concentración de tributirina en emulsiones con 1 g/L de goma arábica (Δ =1%wt, \square =3%wt, \circ =5%wt) (línea continua = modelo propuesto)

También en la *Tabla IV.22* se muestra para cada emulsión el valor de la uniformidad (U). La uniformidad es otra forma aproximada de caracterizar las emulsiones y mide la polidispersidad de las mismas:

$$U = \frac{1}{d_{v,0.5}} \frac{\sum_i V_i |d_{v,0.5} - d_i|}{\sum_i V_i} \quad [4.44]$$

donde $d_{v,0.5}$ es el diámetro de las gotas de la emulsión por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen total de fase grasa de la emulsión, d_i es el diámetro de gota y V_i es el volumen de fase grasa existente entre dos diámetros consecutivos. Valores grandes de U indican que la distribución presenta mayor polidispersidad. Mabile et col.(2000) consideran que las emulsiones son monodispersas cuando el valor de U es inferior a un 20%. Según este criterio todas las emulsiones preparadas son polidispersas.

El modelo propuesto se ha aplicado también a distribuciones de tamaño de partículas de emulsiones preparadas por Huang y col. (2001) con un 40% en aceite de canola y un 0.5% de goma arábica que actúa como agente emulsionante. Este autor llevó a cabo la preparación de la emulsificación de la mezcla con un Polytron y la distribución de tamaño de gota fue medida a 25°C mediante light-scattering utilizando el equipo Mastersizer X. En la *Figuras IV.40* se observa que el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales utilizando los parámetros indicados en la *Tabla IV.23*.



Figuras IV.40: Ajuste de modelo propuesto (*Ecuación 4.34*) a la distribución de tamaño de gotas de una emulsión O/W mostradas por Huang y col. (2001)-(Figura 4 del artículo) (fase grasa=aceite de canola; agente emulsificante = goma arábica).

Referencias	Fase grasa	Agente emulsionante	D_{32} (μm)	U (%)	n	m	RSS
Huang y col. (2001)-Figura 4	40% de aceite de canola	0.5% de goma arábica	6.721	58	2.7261	0.3125	0.00062
Kulmyrzaev y Schubert (2004)-Figura 2	0.04%wt de emulsiones O/W con aceite de soja	Proteína de suero lácteo, pH=5.0	25.31	29	2.4715	0.738	0.0021
		Proteína de suero lácteo, pH=6.0	0.520	56	2.6285	0.638	0.00026
		Proteína de suero lácteo, pH=6.5	1.077	52	9.1158	0.1595	0.00044

Tabla IV.23: Parámetros determinados aplicando el modelo propuesto (*Ecuación 4.34*) a emulsiones O/W realizadas por distintos autores.

De igual forma se aplicó el modelo a datos propuestos por Kulmyrzaev y Schubert (2004). Estos autores estudiaron el efecto del pH y KCl en la estabilidad de emulsiones estabilizadas con proteínas de suero lácteo donde la proteína actúa como surfactante. Las emulsiones O/W con un 0.04 %wt en aceite de soja fueron preparadas con Ultra-Turrax midiéndose la distribución de tamaño de gota mediante laser scattering (Mastersizer X). En la *Figura IV.41* se observa que el modelo

reproduce adecuadamente los resultados experimentales utilizando los parámetros indicados en la *Tabla IV.23*.

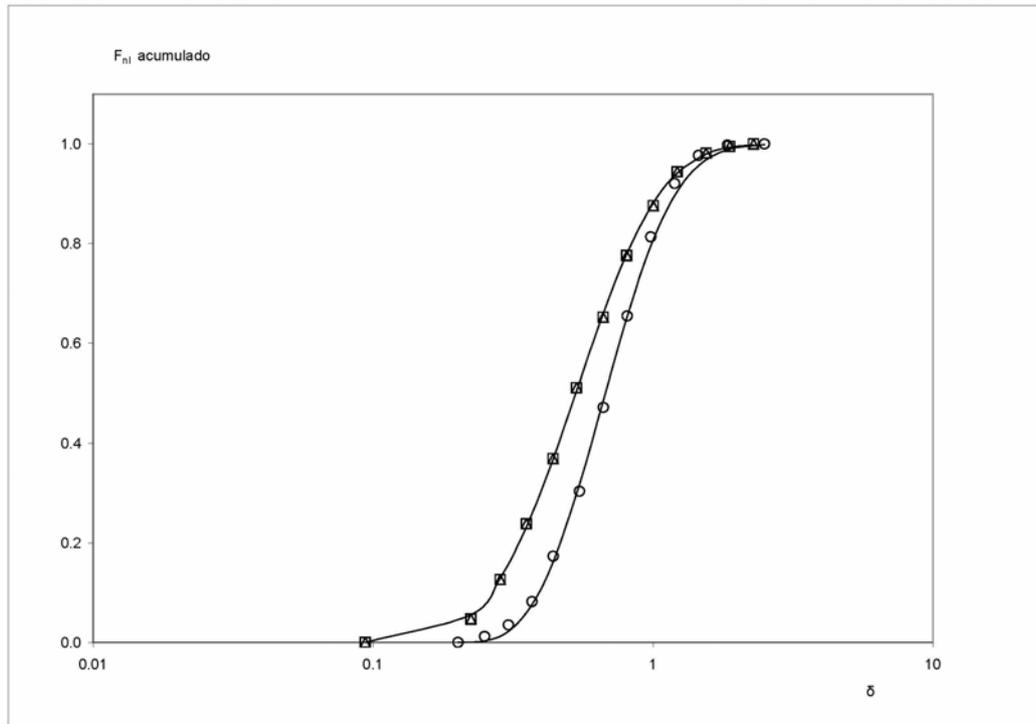


Figura IV.41 Ajuste de modelo propuesto (*Ecuación 4.34*) a distribución de tamaño de gotas en emulsiones O/W estabilizadas con proteína de suero lácteo en ausencia de KCl mostrado por Kulmyrzaev y Schubert (2004)-Figura 2. Influencia de pH (\circ = 5.0, \square = 6.0, Δ = 6.5)

Por otro lado, a partir de los parámetros n y m obtenidos es posible evaluar la fracción de área interfacial y de volumen de fase grasa correspondiente a gotas de tamaño δ , F_{ai} y F_{vl} , respectivamente (*Ecuaciones 4.39* y *4.42*). En las *Figuras IV.42*, *IV.43* y *IV.44* se muestran como ejemplo algunas simulaciones realizadas.

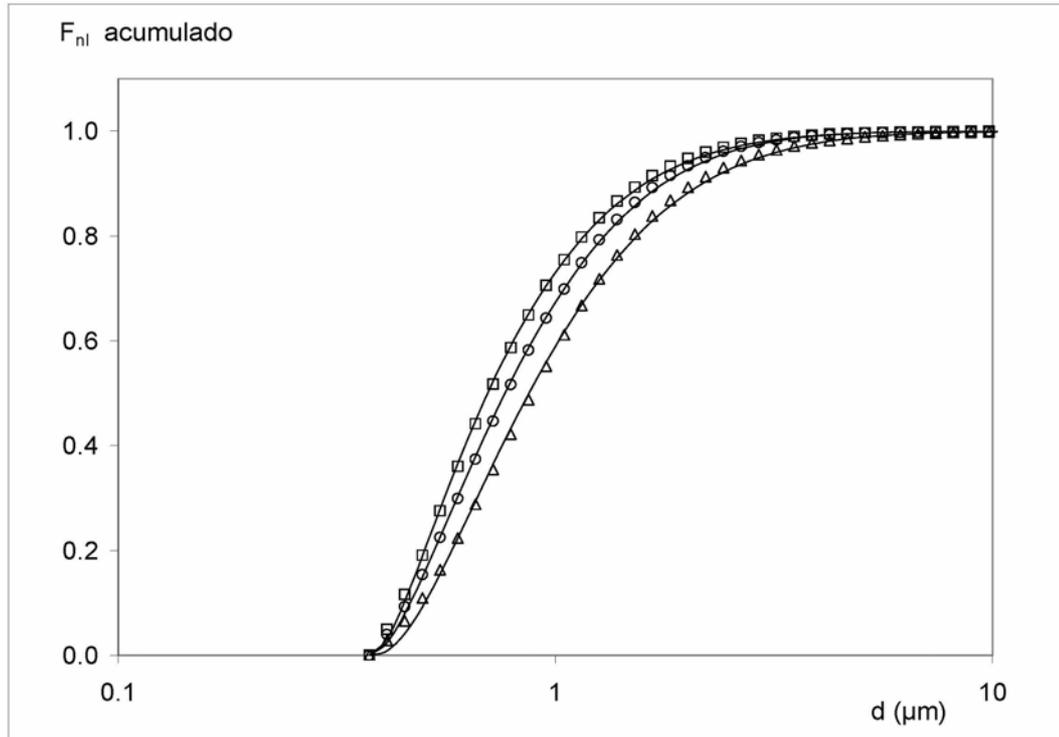


Figura IV.42: Funciones de distribución F_{ni} (línea continua = simulación (Ecuación 4.34)) de emulsiones de trioleína y tributirina (\circ =1 %wt en trioleína, 1 g/L goma arábica; \square =5 %wt en trioleína, 5 g/L goma arábica; Δ = 1 %wt tributirina, 1 g/L goma arábica).

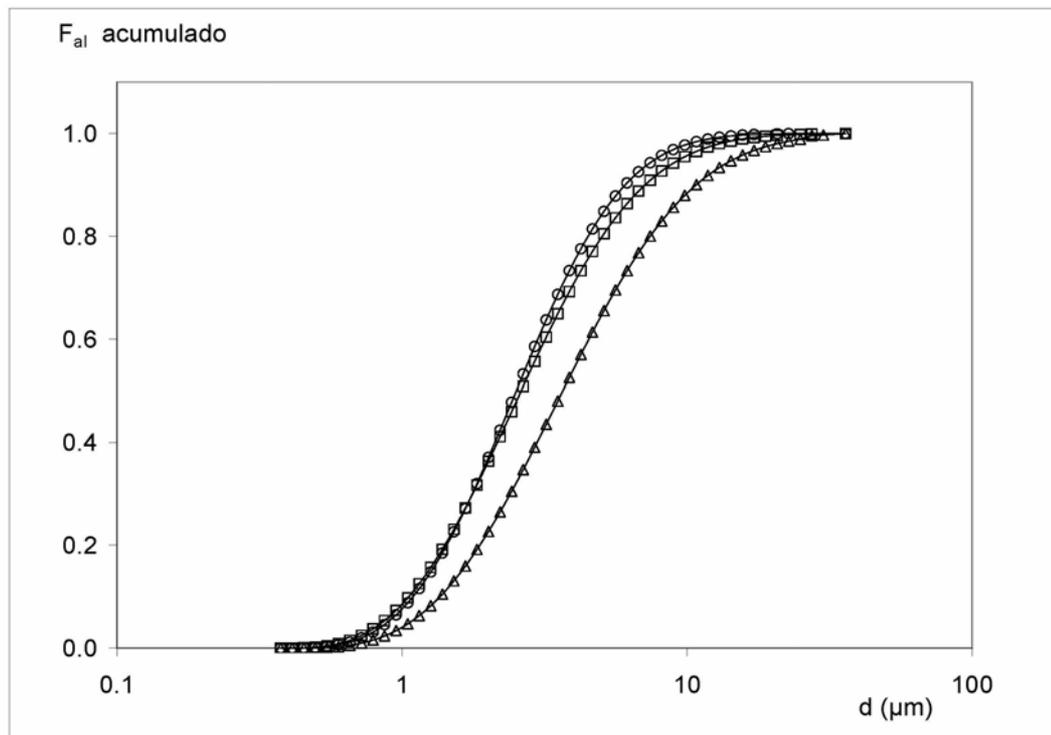


Figura IV.43: Funciones de distribución F_{ai} (línea continua = simulación (Ecuación 4.42)) de emulsiones de trioleína y tributirina (\circ =1 %wt en trioleína, 1 g/L goma arábica; \square =5 %wt en trioleína, 5 g/L goma arábica; Δ = 1 %wt tributirina, 1 g/L goma arábica).

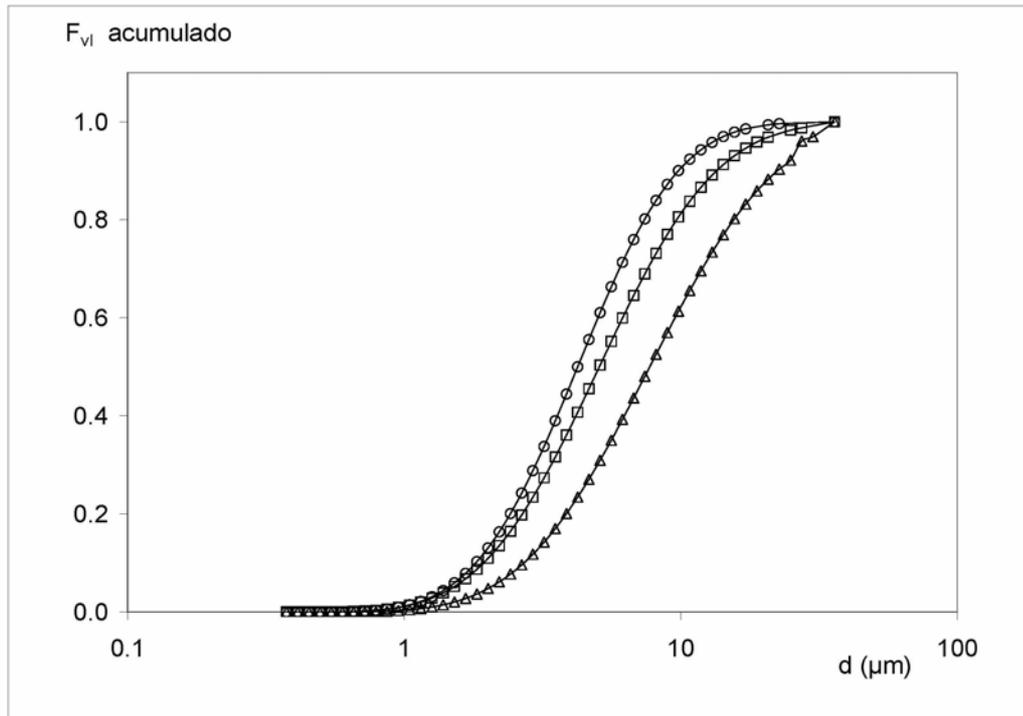


Figura IV.44: Funciones de distribución F_{vl} (línea continua = simulación (Ecuación 4.39)) de emulsiones de trioleína y tributirina (\circ =1 %wt en trioleína, 1 g/L goma arábica; \square =5 %wt en trioleína, 5 g/L goma arábica; Δ = 1 %wt tributirina, 1 g/L goma arábica).

4.4.3. APLICACIÓN DE MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GOTA AL ENVEJECIMIENTO DE EMULSIONES.

El modelo de distribución de tamaño de gota propuesto, *Ecuación 4.34*, se ha aplicado a distribuciones de tamaño de gotas de emulsiones obtenidas a distintos tiempos. Los resultados experimentales han sido tabulados en las *Tablas III.1 a III.53* del capítulo de Resultados. Al igual que en las emulsiones obtenidas a tiempo 0 el método de integración empleado cuando se aplica el modelo de distribución ha sido Runge-Kutta de 4º orden, utilizándose como valores iniciales de n y m valores comprendidos entre 1.2 y 5.

En la *Figuras IV.45* se comparan las distribuciones experimentales con las predichas por el modelo para emulsiones de trioleína 5% y goma arábica 5 g/L obtenidas a tiempo inicial, 1860 y 20010 minutos que se han elegido a título de ejemplo. Como puede observarse el modelo propuesto reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para todas las emulsiones en función del tiempo, siendo las desviaciones mayores encontradas para tiempos muy elevados.

En las *Tablas IV.24 a IV.74* se muestran los parámetros n y m obtenidos para cada emulsión en función del tiempo para todas las series realizadas, el sumatorio de residuales al cuadrado (RSS) que nos indica la bondad del ajuste y la variación del área interfacial (a_G) de las diferentes emulsiones con el tiempo que ha sido calculada en función de ϵ_G y D_{32} utilizando la *Ecuación 4.43*.

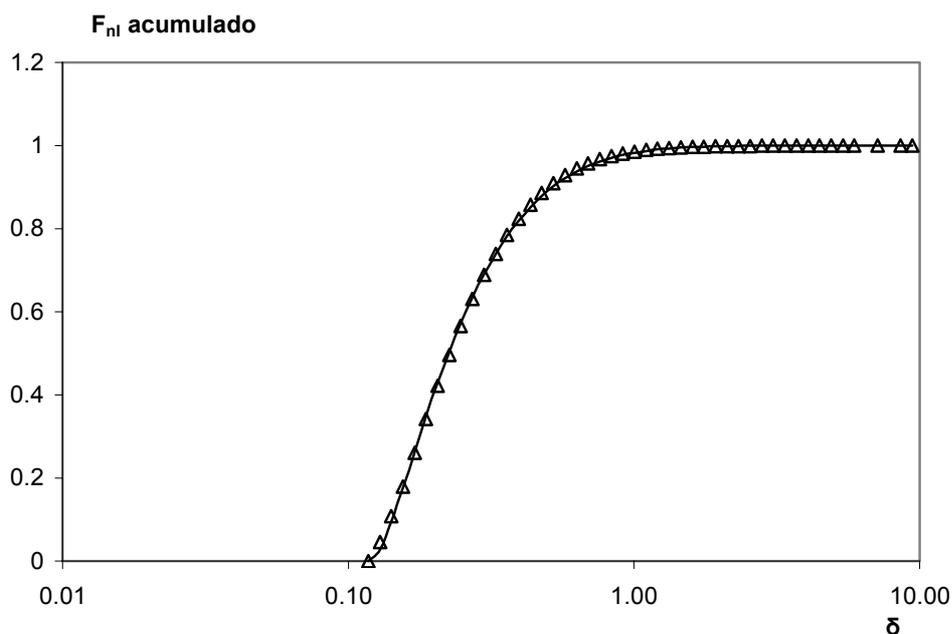


Figura IV.45a: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones de trioleína 5% y Goma arábica 5 g/L (línea continua = simulación).
Influencia del tiempo de envejecimiento: Δ =tiempo inicial.

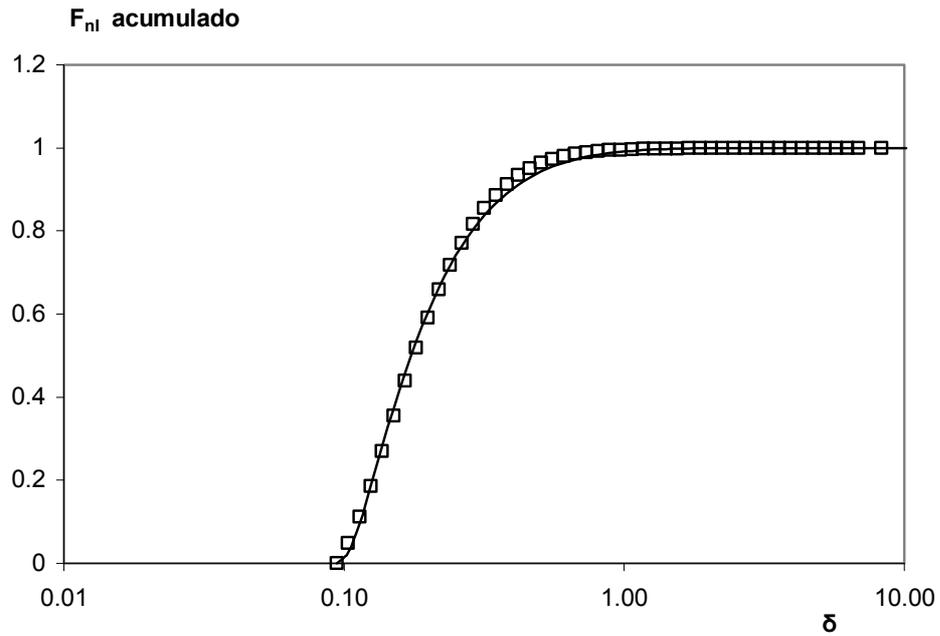


Figura IV.45b: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones de trioleína 5% y Goma arábica 5 g/L (línea continua = simulación). Influencia del tiempo de envejecimiento: \square =1855 minutos.

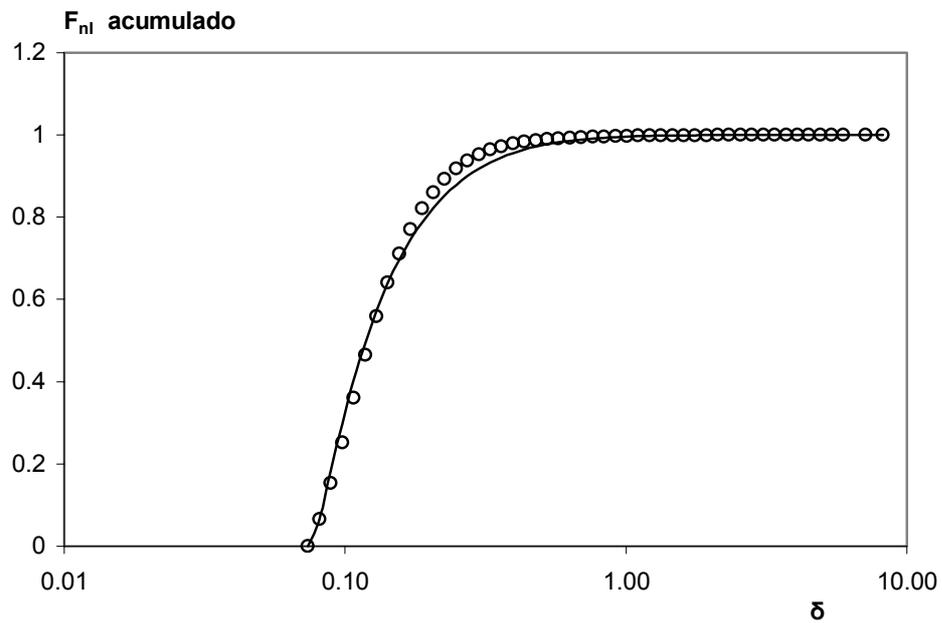


Figura IV.45c: Ajuste de modelo propuesto (Ecuación 4.34) a la distribución del tamaño de gotas de emulsiones de trioleína 5% y Goma arábica 5 g/L (línea continua = simulación). Influencia del tiempo de envejecimiento: \circ =20015 minutos.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.81	1.7936	0.32783	0.00093	234.8
25	2.83	1.9742	0.29905	0.00080	233.2
1440	3.65	10.1562	0.08248	0.00590	180.7
2880	3.73	9.8512	0.08071	0.00394	176.6
4320	4.13	9.5360	0.07887	0.00421	159.6
5760	5.00	8.8368	0.07480	0.01400	131.9
10080	6.40	8.2889	0.07160	0.02570	103.1
15840	7.22	8.1257	0.07065	0.02782	91.3

Tabla IV.24: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.13	2.3197	0.27679	0.00172	210.7
80	2.73	1.5420	0.38099	0.00110	242.1
140	2.82	1.7022	0.36529	0.00151	235.0
200	2.84	2.1243	0.33654	0.00208	232.6
250	3.10	2.3400	0.29808	0.00303	208.7
290	2.94	2.1022	0.32179	0.00269	220.7
540	3.05	4.0725	0.21381	0.00402	215.8
1460	3.32	10.4622	0.08431	0.00286	198.8
1460	3.52	10.0447	0.08183	0.00299	186.0
2900	3.72	9.7673	0.08022	0.00207	176.8
7210	4.84	8.8520	0.07488	0.01541	135.1
31680	9.07	7.7060	0.06821	0.03915	68.7

Tabla IV.25: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.78	1.6377	0.33901	0.00064	237.1
35	2.81	1.7626	0.32212	0.00067	234.6
600	3.53	8.1555	0.12461	0.00603	186.9
1470	3.73	10.5475	0.08476	0.00757	176.6
1720	3.72	10.4414	0.08415	0.00668	177.1
3110	3.70	9.6369	0.07946	0.00757	178.1
5780	4.25	9.0923	0.07628	0.01292	155.1
6320	4.62	8.8894	0.07510	0.01536	142.9
7200	5.65	8.4512	0.07255	0.02612	116.7

Tabla IV.26: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.773	1.6861	0.33456	0.00068	237.8
50	2.797	1.6938	0.33570	0.00077	235.7
65	2.769	1.6872	0.33590	0.00074	238.1
1100	3.417	10.4818	0.09115	0.00603	193.0
1120	3.472	10.8862	0.08676	0.00607	189.9
1140	3.476	10.6105	0.08513	0.00525	189.7
1515	3.500	10.7231	0.08579	0.00589	188.4
1530	3.568	10.6833	0.08559	0.00650	184.8
1550	3.622	10.6481	0.08535	0.00669	182.0
2850	3.963	9.4835	0.07856	0.00733	166.4
2870	3.976	9.4485	0.07836	0.00756	165.8

Tabla IV.27: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.781	1.6377	0.33901	0.0006	237.1
35	2.810	1.7626	0.32212	0.0007	234.6
600	3.527	8.1555	0.12461	0.0060	186.9
1470	3.733	10.5475	0.08476	0.0067	176.6
1720	3.723	10.4414	0.08415	0.0067	177.1
3110	3.702	9.6369	0.07946	0.0076	178.1
5780	4.252	9.0923	0.07628	0.0129	155.1
6320	4.615	8.8894	0.07510	0.0145	142.9
7200	5.650	8.4512	0.07255	0.0261	116.7

Tabla IV.28: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.82	1.7272	0.32725	0.0007	233.6
1440	3.62	10.3244	0.08346	0.0064	182.1
1860	3.82	10.1090	0.08221	0.0074	172.7
2640	3.96	9.7958	0.08038	0.0085	166.6
3300	4.06	9.5429	0.07891	0.0091	162.4
4080	4.08	9.4051	0.07811	0.0099	161.7
4620	4.27	9.1813	0.07680	0.0102	154.3
8400	5.39	8.7349	0.07420	0.0112	122.3

Tabla IV.29: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.73	1.5080	0.36242	0.0006	241.6
960	3.34	11.7304	0.09323	0.0064	197.7
1440	3.43	11.3210	0.08927	0.0068	192.1
2340	3.51	10.3854	0.08382	0.0066	187.6
2940	3.64	9.9556	0.08131	0.0061	181.2
3780	3.76	9.6705	0.07965	0.0074	175.4
4320	3.93	9.4648	0.07846	0.0094	167.7
9540	4.48	9.1720	0.07675	0.0086	147.3
10980	5.43	8.6496	0.07371	0.0167	121.4

Tabla IV.30: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	2.76	1.7394	0.32116	0.0006	238.9
4300	3.81	9.3205	0.07761	0.0110	173.3
5200	3.95	9.1750	0.07677	0.0144	167.0
6610	4.06	9.0880	0.07626	0.0162	162.4
7260	4.15	9.0119	0.07582	0.0176	158.8
8640	4.42	8.8667	0.07497	0.0203	149.2
9540	4.51	8.8098	0.07464	0.0214	146.3

Tabla IV.31: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.00	9.6385	0.07947	0.0019	495.0
40	4.71	9.2932	0.07746	0.0036	419.7
60	4.24	9.7520	0.08013	0.0029	466.6
80	4.02	8.1765	0.09376	0.0024	492.0
220	4.36	6.9775	0.10747	0.0021	454.2
240	4.18	6.7909	0.11033	0.0023	472.9
255	4.24	9.9484	0.08127	0.0060	467.1
520	4.91	9.8726	0.08083	0.0056	403.3
545	4.91	9.7334	0.08002	0.0063	402.9
560	5.16	8.7643	0.07437	0.0170	383.2
1640	5.33	8.6912	0.07395	0.0185	371.1
1660	5.34	6.9551	0.06383	0.0956	370.7

Tabla IV.32: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.27	9.5332	0.07885	0.0015	462.9
53	4.20	9.5738	0.07909	0.0022	471.4
73	4.23	9.5986	0.07924	0.0021	467.8
93	4.30	9.6258	0.07939	0.0023	460.4
113	4.09	9.7757	0.08027	0.0019	483.3
133	4.21	9.7081	0.07988	0.0018	470.3
153	3.83	6.6650	0.11260	0.0016	517.1
173	4.32	9.6835	0.08022	0.0025	458.4
330	4.43	6.1080	0.12028	0.0030	446.1
4365	5.75	8.4243	0.07239	0.0242	344.1

Tabla IV.33: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.29	9.4335	0.07827	0.0028	461.1
40	4.31	9.4650	0.07846	0.0027	459.4
85	4.82	9.3654	0.07788	0.0027	410.5
100	4.16	9.7674	0.08023	0.0035	475.9
600	5.75	9.6166	0.07934	0.0104	344.1
615	5.34	9.8543	0.08073	0.0057	370.5
635	5.15	9.9309	0.08117	0.0083	384.2
4330	5.76	8.5141	0.07292	0.0201	343.5
4350	6.93	8.1568	0.07083	0.0282	285.3
4370	5.60	8.5380	0.07306	0.0199	353.5

Tabla IV.34: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.10	9.5379	0.07888	0.0024	483.0
40	4.76	9.2546	0.07723	0.0040	415.4
60	4.76	9.2991	0.07749	0.0037	415.7
900	6.12	9.2582	0.07725	0.0087	323.0
915	6.03	9.2806	0.07738	0.0165	328.2
930	4.99	9.9036	0.08101	0.0117	396.2
945	5.26	9.8830	0.08089	0.0144	376.3
1155	4.46	10.2820	0.08322	0.0099	443.7
1170	5.60	9.4070	0.07812	0.0156	353.5
2340	10.81	7.6462	0.06786	0.0388	183.0
2355	14.01	7.1747	0.06511	0.0568	141.2

Tabla IV.35: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.11	9.5736	0.07909	0.0023	481.4
35	4.47	9.4313	0.07826	0.0026	442.7
50	4.33	9.5349	0.07886	0.0025	457.1
330	5.24	9.7114	0.07989	0.0049	377.8
345	4.62	6.7605	0.11095	0.0034	428.2
360	4.39	5.0555	0.13914	0.0028	451.0
1440	5.65	8.8639	0.07495	0.0074	350.0
1455	5.50	8.8928	0.07512	0.0185	359.4
1470	6.04	8.7257	0.07415	0.0220	327.4
5660	6.17	8.5613	0.07319	0.0184	320.4
5675	13.08	7.2344	0.06546	0.0175	151.2

Tabla IV.36: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.96	9.6161	0.07934	0.0016	500.1
40	3.99	9.6058	0.07928	0.0012	496.0
60	4.27	9.5976	0.07923	0.0021	463.8
120	4.06	7.9661	0.09580	0.0019	487.6
520	5.54	9.6548	0.07956	0.0045	356.9
600	4.88	10.0904	0.08210	0.0067	405.7
690	4.13	5.8149	0.13542	0.0050	478.9
4380	4.95	8.7476	0.07428	0.0161	399.3
4440	5.92	8.4053	0.07228	0.0229	334.3
5850	13.07	7.0960	0.06465	0.0659	151.3

Tabla IV.37: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.09	9.5637	0.07903	0.0041	484.2
400	5.32	9.6883	0.07976	0.0062	371.9
460	5.32	9.6730	0.07967	0.0064	372.2
520	5.13	9.5333	0.07885	0.0036	385.8
600	4.99	9.8534	0.08072	0.0059	396.2
4260	5.95	8.3973	0.07224	0.0158	332.6
4320	5.54	8.5322	0.07302	0.0221	357.0
5700	8.67	7.7067	0.06821	0.0454	228.1
7140	9.49	7.5837	0.06749	0.0491	208.4

Tabla IV.38: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.12	9.5344	0.07886	0.0023	479.8
1440	5.65	8.9802	0.07563	0.0095	350.2
2880	6.50	8.3621	0.07203	0.0287	304.5
4320	5.84	8.4615	0.07261	0.0266	338.9
8120	6.35	8.2410	0.07132	0.0301	311.5
9600	7.73	7.8912	0.06929	0.0393	255.9
11100	10.28	7.4650	0.06680	0.0526	192.4

Tabla IV.39: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.91	9.6772	0.07969	0.0016	506.5
1440	6.03	8.9071	0.07521	0.0193	328.0
5190	5.43	8.5516	0.07313	0.0230	364.5
6700	6.61	8.1545	0.07082	0.0341	299.5
8160	6.68	8.1233	0.07064	0.0354	295.9
9480	7.90	7.8315	0.06894	0.0440	250.4
10920	15.53	7.1443	0.06493	0.0842	127.4

Tabla IV.40: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.89	9.6820	0.07972	0.0018	508.2
1440	5.13	9.4500	0.07837	0.0147	385.6
5760	6.21	8.2468	0.07136	0.0257	318.8
7200	6.86	8.0546	0.07024	0.0377	288.3
8640	7.00	8.0036	0.06994	0.0394	282.5
10080	8.36	7.7126	0.06825	0.0483	236.7
11520	24.41	6.8289	0.06310	0.1017	81.0

Tabla IV.41: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.76	8.6151	0.07350	0.0110	572.5
30	4.61	9.1696	0.07674	0.0048	714.5
1400	6.14	8.8155	0.07467	0.0211	536.6
1415	6.18	4.1741	0.12692	0.0318	533.4
2880	5.54	8.6542	0.07373	0.0209	594.6
4320	7.16	8.0425	0.07017	0.0344	460.5
8650	21.68	6.6020	0.06177	0.1069	152.1

Tabla IV.42: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.32	8.7787	0.07446	0.0090	620.3
30	4.62	9.1328	0.07652	0.0052	714.2
1400	6.64	8.6351	0.07362	0.0235	496.9
1415	5.95	8.8873	0.07509	0.0196	554.0
2880	6.20	8.4216	0.07238	0.0257	531.4
4330	8.35	7.8177	0.06886	0.0397	394.8
8650	19.80	6.8117	0.06300	0.0888	166.5

Tabla IV.43: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.01	8.8216	0.07471	0.0082	657.9
30	4.81	8.9568	0.07550	0.0092	686.1
1440	5.22	9.0703	0.07616	0.0095	632.2
1450	5.59	8.9228	0.07530	0.0195	589.5
2860	6.31	8.3438	0.07192	0.0266	522.6
4500	7.27	8.0505	0.07021	0.0310	453.7

Tabla IV.44: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.43	8.2946	0.07164	0.0162	512.9
40	9.79	7.5940	0.06755	0.0364	336.8
1440	7.21	8.2473	0.07136	0.0313	457.3
1450	4.39	9.3551	0.07782	0.0257	751.1
2840	5.92	8.3868	0.07217	0.0243	556.5
4450	22.83	6.4559	0.06092	0.1142	144.4

Tabla IV.45: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.92	8.6244	0.08942	0.0016	841.4
395	4.94	10.1830	0.08264	0.0067	667.8
1410	5.61	9.0560	0.07607	0.0154	587.3
1965	5.04	9.2887	0.07743	0.0137	654.0
2885	5.86	8.6276	0.07358	0.0213	562.3
3435	5.65	8.6231	0.07355	0.0220	568.5
4325	5.65	8.4175	0.07235	0.0228	546.8
5870	5.76	8.5266	0.07299	0.0222	572.3
8675	9.85	7.5809	0.06748	0.0289	334.6

Tabla IV.46: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 3 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.98	9.7360	0.08004	0.0016	827.7
395	4.94	10.1039	0.08241	0.0065	667.5
1405	5.65	8.9904	0.07569	0.0154	583.6
1965	5.98	8.7421	0.07424	0.0193	551.4
2885	6.24	8.4345	0.07245	0.0255	528.3
3415	6.19	8.3980	0.07224	0.0267	532.4
4320	6.70	8.1988	0.07108	0.0318	492.0
5850	6.80	8.1253	0.07065	0.0329	484.5
8690	6.80	8.1273	0.07066	0.0319	484.9
10715	7.15	8.0586	0.07026	0.0332	461.3
11430	7.02	8.0752	0.07036	0.0325	469.7

Tabla IV.47: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 3 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.20	3.0362	0.21603	0.0011	1031.8
310	3.57	13.8152	0.10625	0.1237	924.7
1305	3.90	10.1677	0.08255	0.0098	845.3
1855	3.98	9.8205	0.08053	0.0058	828.1
2865	4.06	9.4418	0.07832	0.0081	812.8
3335	4.12	9.3601	0.07785	0.0095	800.6
4210	4.17	9.2150	0.07700	0.0112	790.4
4705	4.20	9.1766	0.07678	0.0119	785.9
5825	4.24	9.1043	0.07636	0.0126	777.3
8610	4.51	8.9097	0.07522	0.0150	730.5
9940	4.53	8.9158	0.07526	0.0158	727.6
11400	4.53	8.8882	0.07510	0.0153	727.6
12870	4.70	8.7900	0.07452	0.0167	701.1
14315	4.88	8.7141	0.07408	0.0180	676.2
15860	4.92	8.7015	0.07401	0.0178	669.9
18660	5.29	8.5584	0.07317	0.0204	623.3
20015	5.37	8.5235	0.07297	0.0235	613.7
21450	6.16	8.3064	0.07171	0.0252	535.6

Tabla IV.48: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 5 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.21	3.1821	0.20799	0.0012	1028.3
310	3.50	3.3987	0.20612	0.0025	942.2
1305	3.87	10.1593	0.08250	0.0051	851.0
1850	3.97	9.8702	0.08082	0.0058	830.2
2845	4.00	9.5235	0.07880	0.0076	814.0
4200	4.13	9.2748	0.07735	0.0102	799.0
4675	4.12	9.2568	0.07724	0.0106	799.4
5815	4.25	9.1152	0.07642	0.0125	776.6
8590	4.36	9.0007	0.07575	0.0134	755.8
9950	4.43	8.9561	0.07549	0.0139	744.0
11420	4.59	8.8661	0.07497	0.0153	718.2
12870	4.71	8.8109	0.07465	0.0158	699.5
14305	4.85	8.7586	0.07434	0.0166	680.4
15855	4.86	8.7520	0.07430	0.0164	678.2
21450	5.37	8.5564	0.07316	0.0195	613.5

Tabla IV.49: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 5 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	3.18	3.1821	0.20799	0.0012	1028.3
535	3.85	3.3987	0.20612	0.0025	942.2
1305	4.04	10.1593	0.08250	0.0051	851.0
1740	4.15	9.8702	0.08082	0.0058	830.2
2755	4.21	9.3885	0.07801	0.0089	783.6
3375	4.27	9.2411	0.07715	0.0102	772.2
4355	4.37	9.0560	0.07607	0.0136	754.6
7245	4.64	8.8751	0.07502	0.0156	710.0
8560	4.97	8.6914	0.07395	0.0196	663.5
10010	5.21	8.5726	0.07326	0.0199	632.6
11410	5.09	8.5913	0.07337	0.0213	648.1
12845	5.36	8.4833	0.07274	0.0251	615.6
14395	5.70	8.3772	0.07212	0.0254	578.5
17250	5.58	8.4068	0.07229	0.0268	590.9
18645	6.08	8.2446	0.07135	0.0352	542.6
19380	9.62	7.5347	0.06721	0.0503	342.6

Tabla IV.50: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de trioleína, Φ=5 %, 5 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.46	10.1466	0.08243	0.0050	106.6
30	6.14	9.5225	0.07879	0.0058	94.8
60	6.95	9.8892	0.08093	0.0091	84.3
90	6.16	9.2742	0.07734	0.0065	94.4
120	5.58	9.6130	0.07931	0.0031	104.9
150	6.29	10.0173	0.08167	0.0123	92.8

Tabla IV.51: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.51	7.5747	0.12780	0.0019	129.5
60	4.10	2.6040	0.24180	0.0010	142.4
120	4.44	7.1346	0.13020	0.0022	131.5
180	4.38	2.8453	0.22598	0.0011	133.2
240	4.43	2.6804	0.23220	0.0010	131.7
420	4.33	2.8358	0.21850	0.0009	134.7
4440	4.82	8.9807	0.07563	0.0014	121.2

Tabla IV.52: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.31	6.4189	0.15940	0.0012	135.4
4140	5.43	8.9710	0.07557	0.0023	107.5
4320	5.10	8.9234	0.07530	0.0065	114.5
5760	5.47	8.6802	0.07388	0.0183	106.7
7200	6.00	8.5885	0.07335	0.0168	98.0
8640	7.41	8.9447	0.07542	0.0177	78.7
10080	7.86	8.5547	0.07315	0.0130	74.2

Tabla IV.53: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.31	3.5778	0.21140	0.0016	135.5
1560	4.63	9.5696	0.07907	0.0027	126.1
3720	4.77	9.1816	0.07681	0.0077	122.3
5880	5.55	8.7768	0.07444	0.0142	105.2
7380	5.92	8.6622	0.07378	0.0165	98.7
8820	6.47	8.5258	0.07298	0.0193	90.3
10200	7.33	8.9211	0.07529	0.0224	79.6

Tabla IV.54: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.38	3.3286	0.20500	0.0014	133.2
1560	4.51	9.8994	0.08099	0.0034	129.5
3720	4.85	9.2327	0.07710	0.0055	120.4
5880	5.12	8.9684	0.07556	0.0090	114.1
7380	5.79	9.2941	0.07746	0.0100	100.8
8820	5.63	8.9076	0.07521	0.0752	103.6
10200	5.80	8.8917	0.07511	0.0098	100.5

Tabla IV.55: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	4.81	6.3528	0.11887	0.0022	121.3
1460	5.03	9.3697	0.07790	0.0038	116.0
2900	5.33	9.2783	0.07737	0.0044	109.5
5780	5.83	9.2505	0.07721	0.0048	100.0
10080	6.39	9.3720	0.07791	0.0046	91.4
15840	5.64	9.4550	0.07840	0.0043	103.4

Tabla IV.56: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.341	10.2304	0.08292	0.0074	109.3
4300	6.299	8.5604	0.07319	0.0202	92.7
10000	8.274	8.6421	0.07366	0.0147	70.5
14300	9.318	8.4082	0.07230	0.0145	62.6
20100	10.43	8.1506	0.07080	0.0708	56.0

Tabla IV.57: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.674	9.8829	0.08089	0.0062	102.9
4300	6.727	8.4384	0.07247	0.0219	86.8
10000	8.528	8.4643	0.07263	0.0142	68.4
63630	11.52	7.6457	0.06786	0.0314	50.7

Tabla IV.58: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=1 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.46	9.8213	0.08053	0.0036	315.2
360	5.96	9.8567	0.08074	0.0032	320.7
420	5.79	10.0828	0.08206	0.0820	324.7
1260	6.12	9.3094	0.07755	0.0054	293.6
1440	5.84	9.5834	0.07915	0.0041	302.4
2880	6.52	8.4827	0.07273	0.0219	286.0
8580	7.94	9.0354	0.07595	0.0105	299.8
10080	8.21	9.1705	0.07674	0.0073	268.6

Tabla IV.59: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.36	10.1396	0.08239	0.0032	326.8
240	5.60	9.7174	0.07990	0.0030	312.7
360	5.64	9.4899	0.07860	0.0033	310.6
1260	5.92	8.9733	0.07559	0.0092	295.8
1680	5.87	8.8649	0.07496	0.0121	298.5
7020	8.41	8.3847	0.07216	0.0115	208.2
8640	8.96	8.2523	0.07139	0.0115	195.4
10020	9.43	8.1336	0.07070	0.0120	185.6
11530	9.70	8.0607	0.07027	0.0129	180.5

Tabla IV.60: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.85	9.7859	0.08033	0.0045	299.1
1500	6.32	8.7346	0.07420	0.0124	277.1
2880	6.82	8.5363	0.07304	0.0189	256.7
7200	8.41	8.2360	0.07130	0.0276	208.2
8640	9.63	8.0412	0.07016	0.0112	181.8
10020	9.60	8.0149	0.07001	0.0327	182.4
11520	10.76	7.9531	0.06964	0.0265	162.7
12920	10.96	7.9108	0.06940	0.0142	159.8

Tabla IV.61: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.76	9.6714	0.07966	0.0037	304.1
4320	7.35	8.3671	0.07206	0.0232	238.2
5760	7.93	8.2643	0.07146	0.0264	220.9
7140	8.33	8.1432	0.07075	0.0289	210.3
8640	8.82	8.0827	0.07040	0.0304	198.6
10050	9.18	8.0229	0.07005	0.0319	190.8
14400	11.15	7.8927	0.06930	0.0152	157.0
15850	11.27	7.8430	0.06901	0.0142	155.4

Tabla IV.62: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.069	8.7684	0.07440	0.0110	288.5
4290	7.705	8.2015	0.07109	0.0290	227.3
10000	10.050	8.0661	0.07031	0.0287	174.2
14300	10.610	7.4397	0.06667	0.0245	165.0
20100	12.530	7.9369	0.06955	0.0251	139.7
70600	13.940	6.9115	0.06358	0.0365	125.6
79300	14.330	7.3498	0.06613	0.0454	122.2
414900	21.520	7.9177	0.06944	0.2126	81.4

Tabla IV.63: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.155	3.5188	0.14144	0.0235	284.5
4300	7.939	8.1396	0.07073	0.0313	220.6
10000	10.450	8.1546	0.07082	0.0208	167.6
63360	13.690	7.4258	0.06657	0.0256	127.9
73100	14.540	7.3409	0.06608	0.0458	120.4
408980	15.440	7.2282	0.06542	0.0502	113.4
408990	14.840	7.3593	0.06619	0.0465	118.0

Tabla IV.64: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.948	9.0373	0.07596	0.0060	294.4
40	6.079	8.9209	0.07529	0.0059	288.0
360	5.869	9.0037	0.07577	0.0074	298.3
400	6.095	8.8915	0.07511	0.0083	287.3
1320	6.176	8.6747	0.07385	0.0145	283.5
1860	6.417	8.4725	0.07267	0.0188	272.9
2700	6.671	8.5244	0.07298	0.0204	262.5
2740	6.630	8.4130	0.07233	0.0226	264.1
7040	8.107	8.1542	0.07082	0.0288	216.0
7520	8.256	8.1368	0.07072	0.0304	212.1
7540	8.319	8.0943	0.07047	0.0315	210.5
8560	8.718	8.0565	0.07025	0.0323	200.8

Tabla IV.65: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	5.748	9.0476	0.07602	0.0026	304.6
50	5.634	9.0727	0.07617	0.0069	310.8
360	5.935	8.9403	0.07540	0.0097	295.0
400	6.026	8.9633	0.07553	0.0101	290.6
1320	6.124	8.4717	0.07267	0.0202	285.9
5610	7.891	8.1417	0.07075	0.0278	221.9
6130	8.936	8.3312	0.07185	0.0187	195.9
6140	9.088	8.3965	0.07223	0.0192	192.7
7150	9.103	8.3107	0.07173	0.0160	192.4
7260	9.133	8.3057	0.07170	0.0159	191.7
8700	9.637	8.1958	0.07106	0.0175	181.7

Tabla IV.66: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=3 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.55	8.5051	0.07286	0.0208	445.5
120	6.84	8.4448	0.07251	0.0231	426.9
1160	7.25	8.3595	0.07202	0.0189	402.7
5370	9.04	8.2021	0.07110	0.0116	322.8
7200	9.13	8.2499	0.07138	0.0085	319.8
11530	10.79	7.9239	0.06948	0.0134	270.5
15850	11.57	7.9206	0.06946	0.0157	252.2
18740	11.58	7.9593	0.06968	0.0153	252.0
21620	12.63	8.0193	0.07003	0.0278	231.1
25940	12.41	7.6797	0.06805	0.0422	235.2
27390	12.15	7.7236	0.06831	0.0410	240.2

Tabla IV.67: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.23	8.6731	0.07384	0.0178	468.1
900	7.21	8.4046	0.07228	0.0236	404.6
2880	7.97	8.2861	0.07159	0.0269	366.1
4350	9.53	8.2518	0.07139	0.0158	306.4
6800	10.22	8.0372	0.07014	0.0154	285.5
10100	10.21	7.9426	0.06959	0.0114	285.8
12980	11.45	7.8357	0.06896	0.0167	254.9
15860	12.23	7.8570	0.06909	0.0223	238.6
20180	12.04	7.6518	0.06789	0.0229	242.4
21630	12.88	8.0072	0.06996	0.0235	226.6
24015	12.20	7.6775	0.06804	0.0219	239.2

Tabla IV.68: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.49	8.5303	0.07301	0.0730	449.5
1400	8.48	8.4593	0.07260	0.0142	344.2
5750	9.84	8.1190	0.07061	0.0162	296.7
8620	10.01	7.9472	0.06961	0.0357	291.5
10100	11.01	7.9568	0.06967	0.0286	265.1
11500	11.15	7.8957	0.06931	0.0181	261.7
11510	11.42	7.9341	0.06954	0.0214	255.5
15800	11.99	7.9389	0.06956	0.0264	243.4
17260	11.15	7.8331	0.06895	0.0361	261.7
19660	11.48	7.7971	0.06874	0.0392	254.2
21300	12.22	7.6963	0.06815	0.0425	238.8
25500	13.50	7.4925	0.06696	0.0464	216.2

Tabla IV.69: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.037	9.8336	0.08060	0.0280	483.4
9630	8.378	8.1196	0.07062	0.0111	348.3
10920	9.094	7.9646	0.06971	0.0108	320.9
10950	15.530	7.2901	0.06578	0.0525	187.9
19740	15.880	7.2122	0.06533	0.0536	183.8
19750	15.250	7.2842	0.06575	0.0513	191.4
21080	16.180	7.2197	0.06537	0.0537	180.4
31680	21.590	7.9111	0.06940	0.0541	135.2

Tabla IV.70: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (µm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.228	8.7921	0.07454	0.0098	474.7
40	6.327	8.7624	0.07436	0.0136	461.2
1450	7.204	8.5103	0.07289	0.0199	405.1
1460	6.826	8.4765	0.07270	0.0217	427.5
2840	7.745	8.2541	0.07140	0.0251	376.8
4320	8.216	8.2907	0.07161	0.0269	355.2
5760	8.463	8.1727	0.07093	0.0285	344.8
9660	10.460	7.9837	0.06983	0.0254	279.0
11040	11.020	7.9388	0.06956	0.0193	264.8
15500	11.710	7.8583	0.06909	0.0168	249.2
20200	12.550	7.8653	0.06914	0.0245	232.5
21600	12.820	7.8872	0.06926	0.0241	227.6
23000	13.240	7.9210	0.06946	0.0335	220.4

Tabla IV.71: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.67	8.5691	0.07324	0.0196	437.9
1420	6.97	8.3797	0.07213	0.0222	418.8
2840	7.66	8.2334	0.07128	0.0279	381.0
4320	8.91	8.4073	0.07229	0.0158	327.7
5760	9.53	8.4073	0.07229	0.0158	306.4
9620	10.60	7.9965	0.06990	0.0164	275.3
10980	11.01	7.9611	0.06969	0.0158	265.1
20160	12.46	7.8580	0.06909	0.0229	234.2
21600	12.92	7.9347	0.06954	0.0329	225.9
23000	12.20	7.6171	0.06769	0.0431	239.2
23080	13.11	7.8939	0.06930	0.0292	222.6
24500	12.40	7.6522	0.06789	0.0428	235.3

Tabla IV.72: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.886	8.3040	0.07169	0.0260	423.8
4290	9.021	8.2820	0.07156	0.0182	323.5
10000	10.720	7.8497	0.06904	0.0158	272.2
14300	11.210	7.6668	0.06798	0.0118	260.3
20100	12.380	7.8115	0.06882	0.0321	235.7
70560	16.440	8.3239	0.07181	0.1707	177.5
79300	14.780	7.2576	0.06559	0.1654	197.4
415000	17.300	8.1973	0.07107	0.1774	168.7
415010	17.050	8.2550	0.07141	0.1741	171.2

Tabla IV.73: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

t (min)	D ₃₂ (μm)	Modelo propuesto (Ecuación 4.34)			a _G / Volumen emulsión (cm ² fase grasa / cm ³ emulsión)
		n	m	RSS	
Inicial	6.506	8.4916	0.07278	0.0214	448.6
4300	9.511	8.1539	0.07082	0.0206	306.8
10000	11.000	7.8576	0.06909	0.0165	265.3
63360	14.710	6.9079	0.06356	0.0206	198.4
73100	14.880	7.2929	0.06580	0.0491	196.1
409000	18.050	8.1587	0.07084	0.1647	161.7
410000	18.950	8.1404	0.07074	0.1812	154.0
410010	16.040	7.1786	0.06513	0.1747	181.9

Tabla IV.74: Parámetros de ajuste de la Ecuación 4.34 a los resultados experimentales en función del tiempo de vida a T = 25 °C. Emulsión de tributirina, Φ=5 %, 1 g/L de Goma arábica.

En las Figuras IV.46 a IV.62 se puede observar como varían los parámetros n y m con el tiempo en las emulsiones realizadas con diferentes concentraciones de tributirina, trioleína y goma arábica. Las representaciones se realizan en escala decimal y semilogarítmica para poder llevar a cabo un mejor análisis visual a tiempos cortos. Se observa en todos los casos que las series realizadas en las mismas condiciones experimentales se superponen y los parámetros n y m varían de forma similar en función del tiempo.

En las Tablas IV.75 y IV.76 se muestran el valor de estos parámetros así como su modificación en función del tiempo para las emulsiones de tributirina y trioleína.

Concentración de tributirina (% peso)	Intervalo de análisis	n	m
1	$0 < t < 1000$ min	9.7650	0.08020
	$t > 1000$ min	$12.503 - 0.9487 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.4962$	$0.0962 - 0.0055 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.4961$
3	$0 < t < 1000$ min	9.3739	0.07793
	$t > 1000$ min	$11.498 - 0.8581 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7734$	$0.0903 - 0.0050 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7735$
5	$0 < t < 1000$ min	8.5302	0.07301
	$t > 1000$ min	$10.375 - 0.5971 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.811$	$0.0838 - 0.0035 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.811$

Tabla IV.75: Influencia de la concentración de tributirina sobre los parámetros n y m . Concentración de goma arábica 1 g/L.

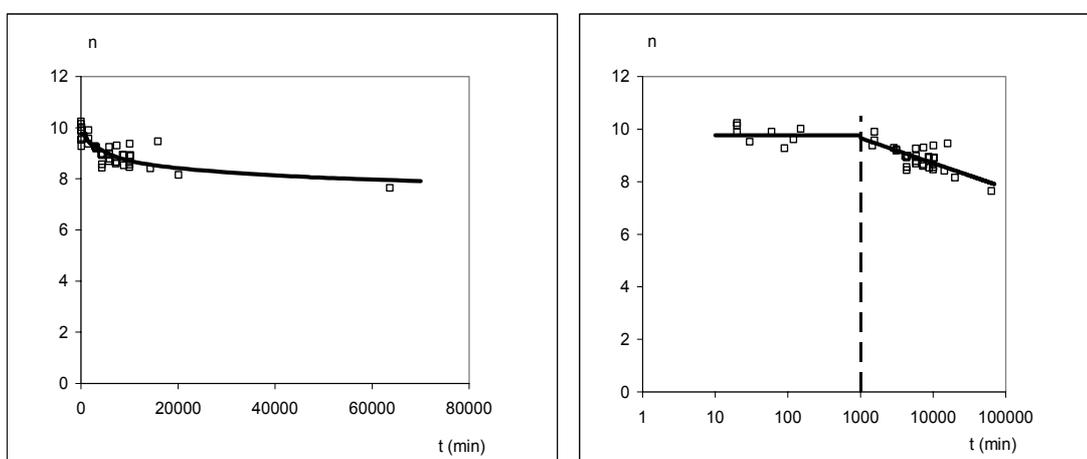


Figura IV.46: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=1\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

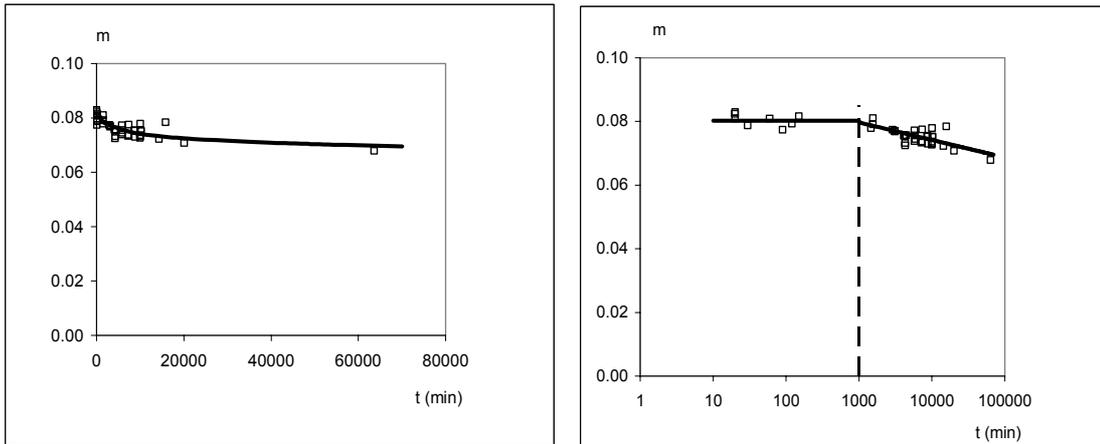


Figura IV.47: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=1\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

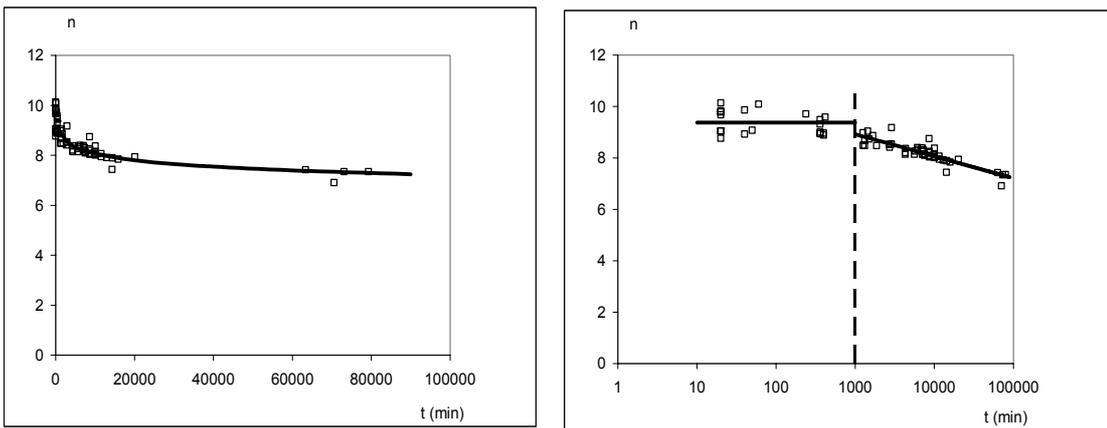


Figura IV.48: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=3\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

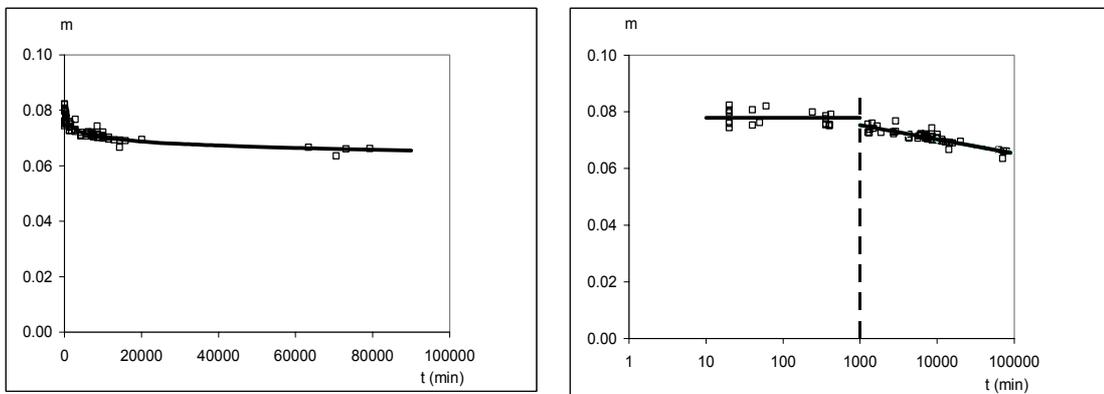


Figura IV.49: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=3\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

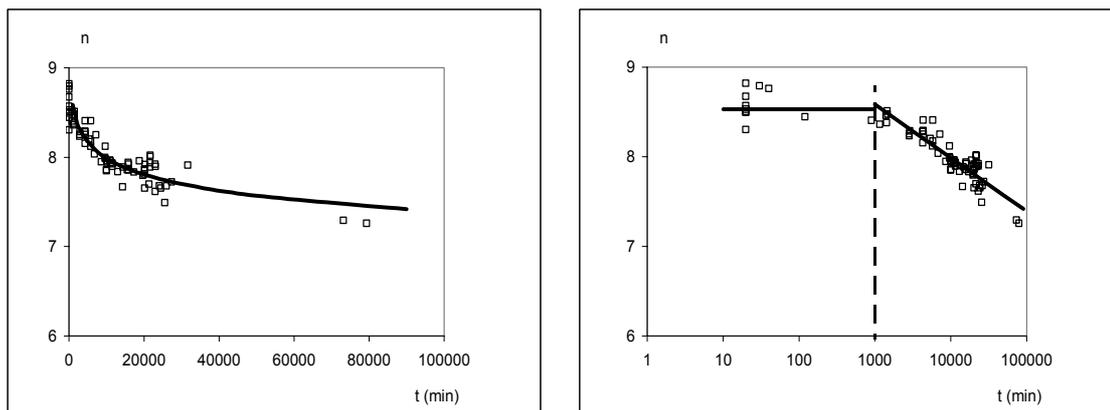


Figura IV.50: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=5\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

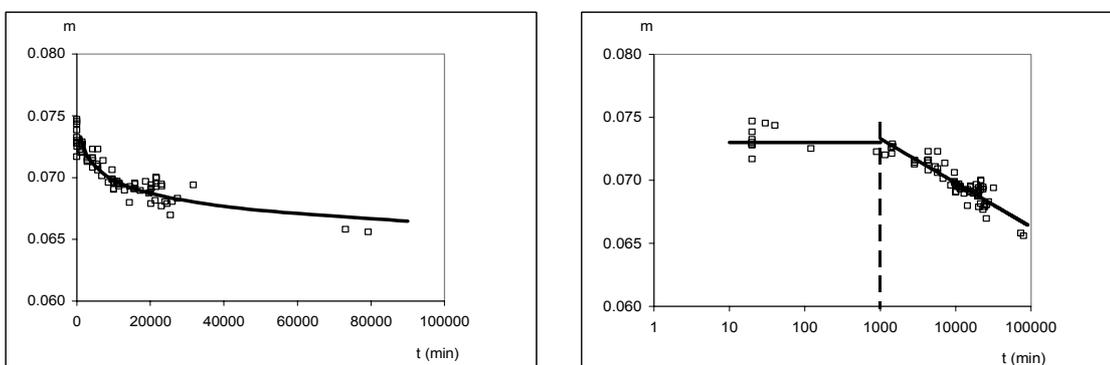


Figura IV.51: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de tributirina $\Phi=5\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

Trioleína (%wt)	Goma arábica (g/L)	Intervalo de análisis	n	m	
1	1	$0 < t < 1000$ min	1.6546	0.3471	
		$t > 1000$ min	$17.517 - 2.234 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.8479$	$0.1276 - 0.0136 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.8586$	
3	1	$0 < t < 1000$ min	9.6275	0.07941	
		$t > 1000$ min	$15.014 - 1.8565 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.6326$	$0.1108 - 0.0108 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.6326$	
5	1	$0 < t < 1000$ min	8.4987	0.07283	
		$t > 1000$ min	$17.914 - 2.837 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7675$	$0.1277 - 0.0165 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7675$	
	3	$0 < t < 1000$ min	9.9958	0.08159	
		$1000 < t < 11400$ min	$12.899 - 1.2396 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7972$	$0.0985 - 0.0072 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.7972$	
	5	5	$0 < t < 1000$ min	3.2654	0.2076
			$1000 < t < 21450$ min	$14.193 - 1.3459 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.8835$	$0.106 - 0.0078 \cdot \log(t(\text{min}))$ $r^2=0.8835$

Tabla IV.76: Influencia de la concentración de trioleína y Goma arábica sobre los parámetros n y m.

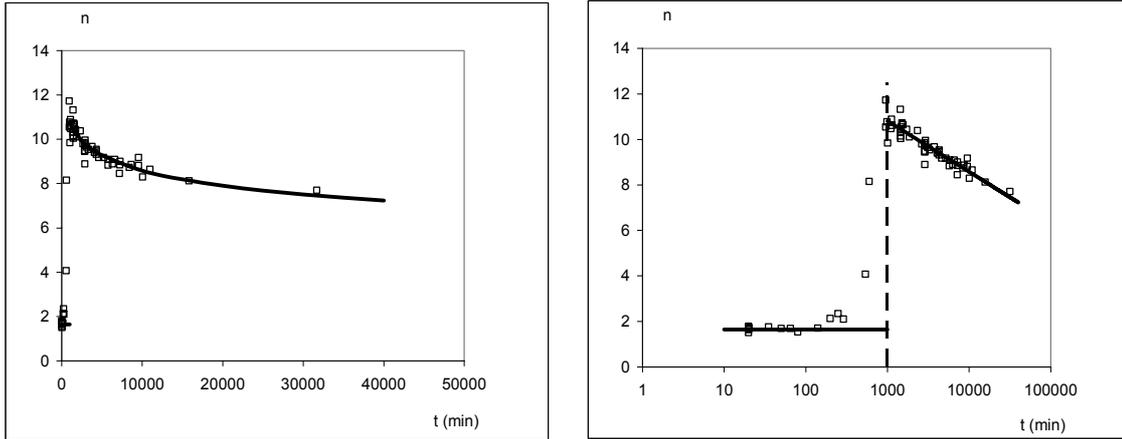


Figura IV.52: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=1\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

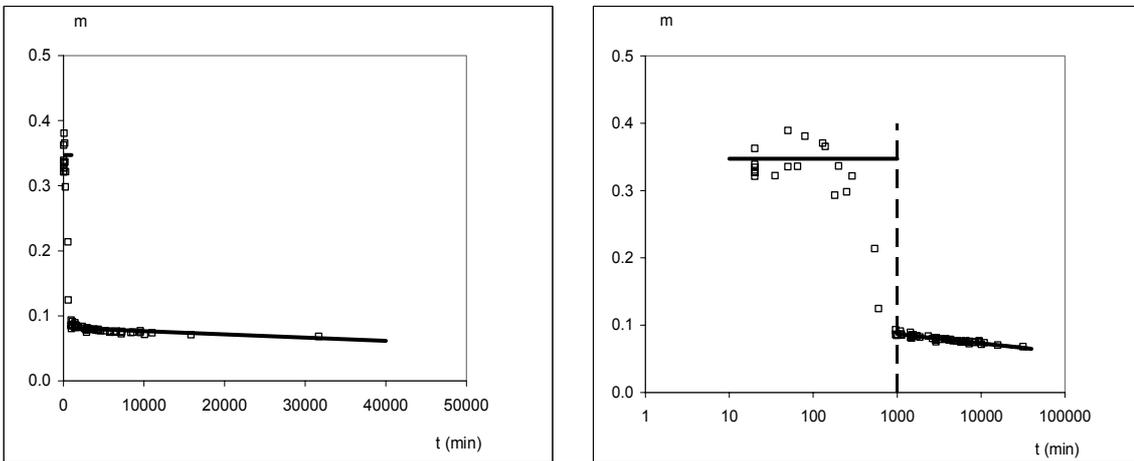


Figura IV.53: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=1\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

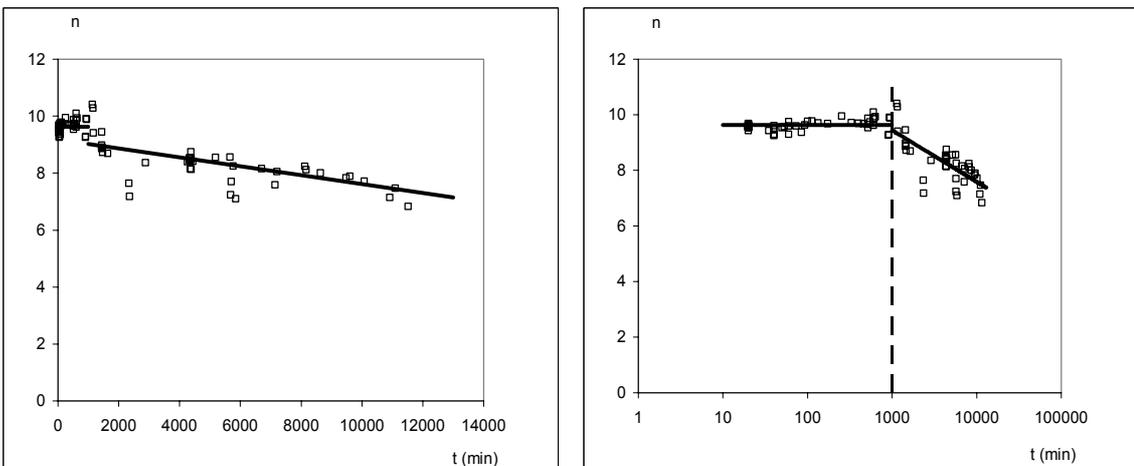


Figura IV.54: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=3\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

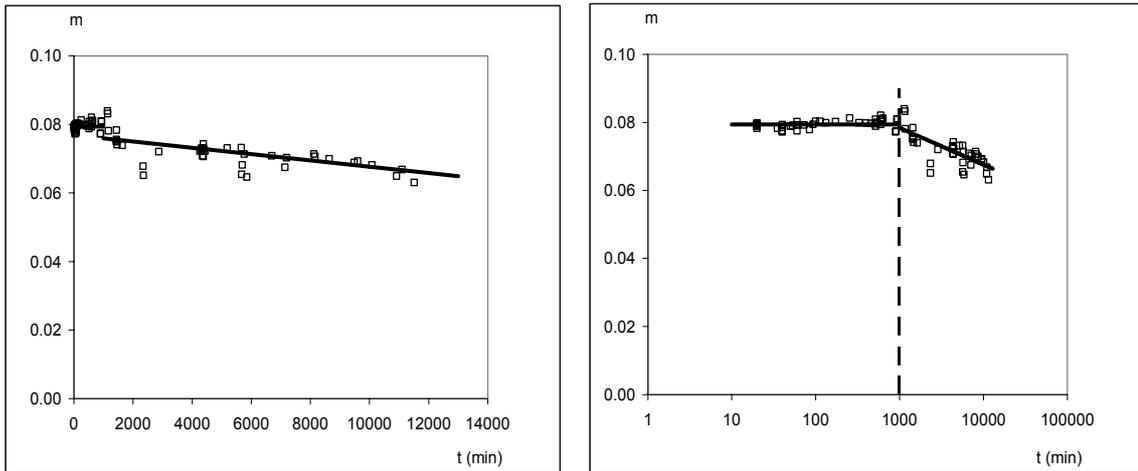


Figura IV.55: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=3\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

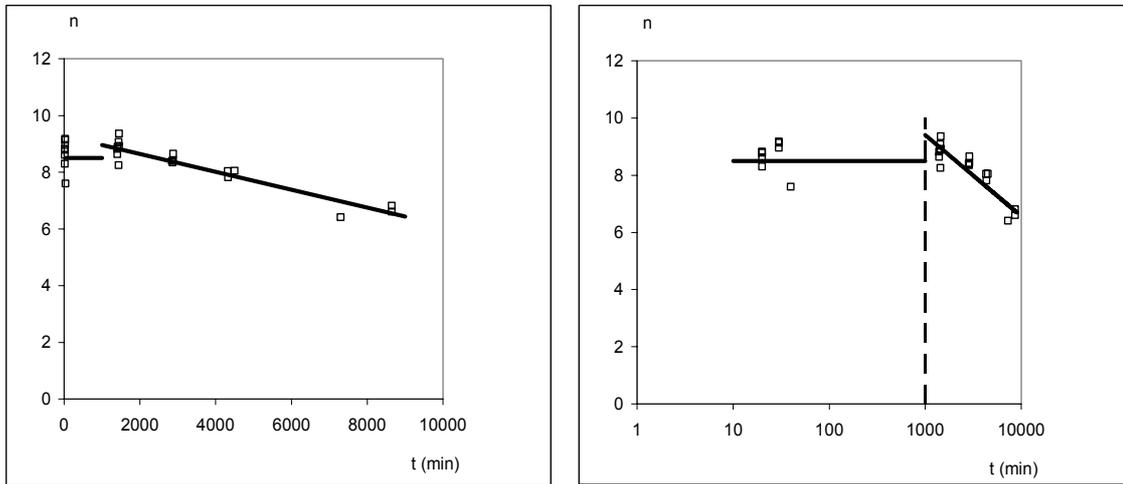


Figura IV.56: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

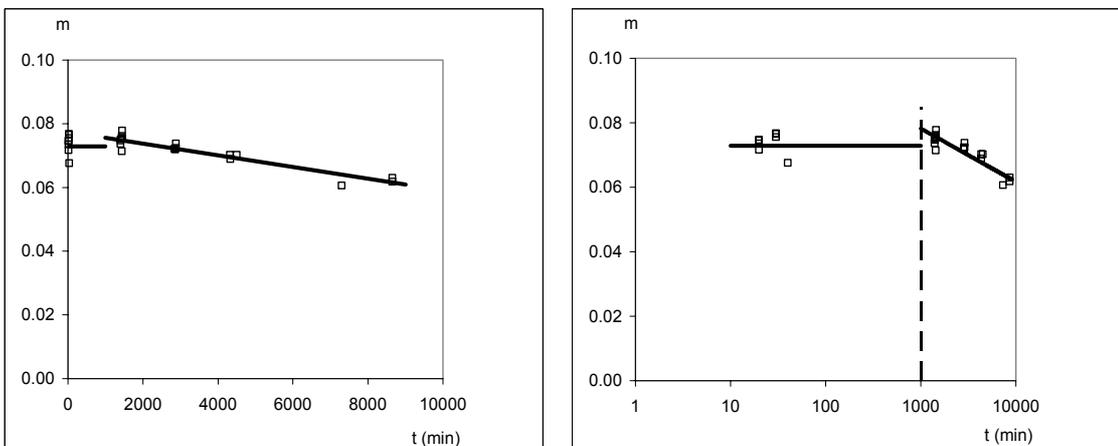


Figura IV.57: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 1 g/L de goma arábica, 25 °C.

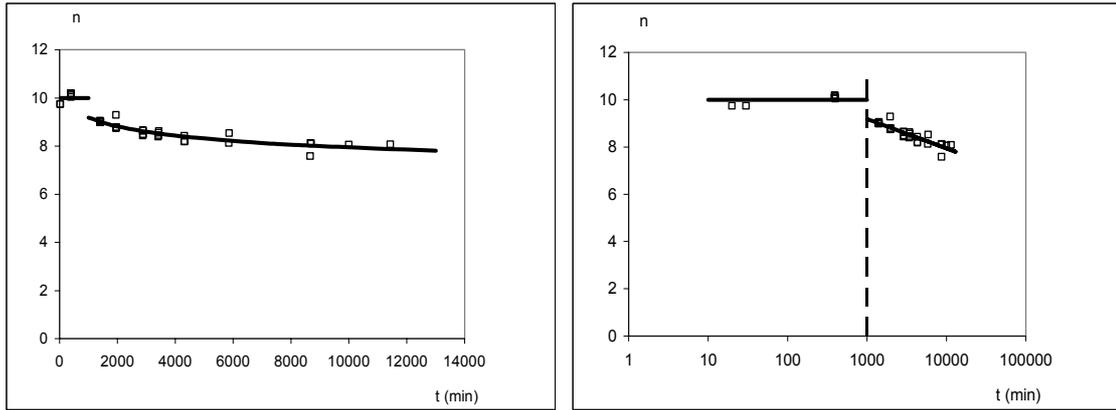


Figura IV.58: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 3 g/L de goma arábica, 25 °C.

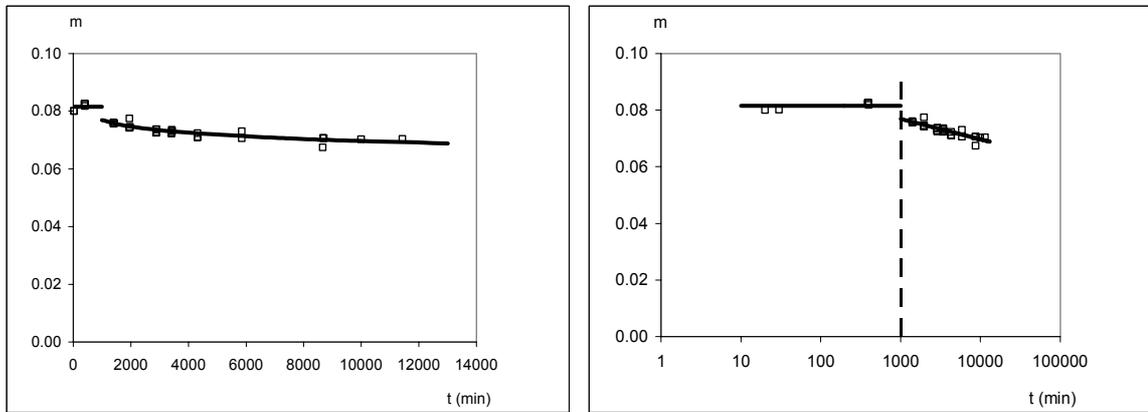


Figura IV.59: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 3 g/L de goma arábica, 25 °C.

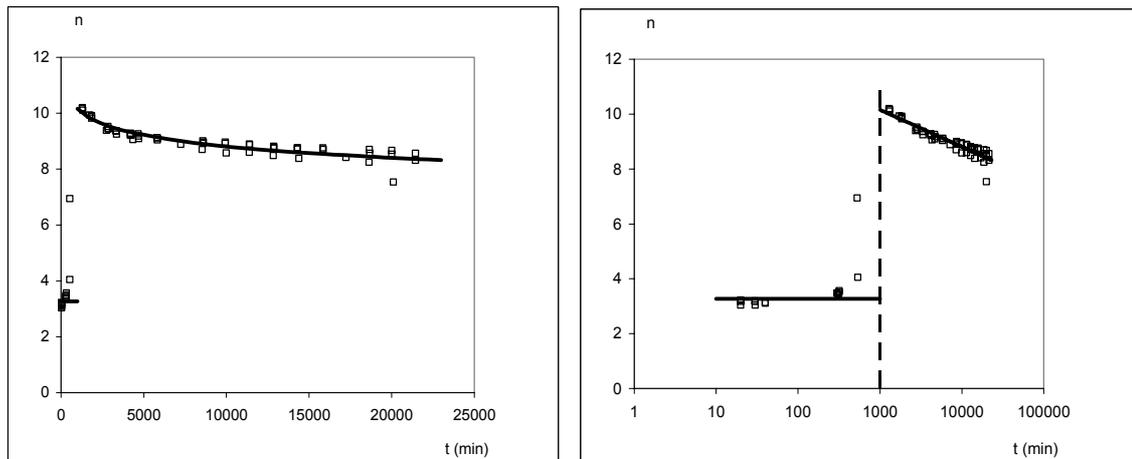


Figura IV.60: Variación del parámetro n con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 5 g/L de goma arábica, 25 °C.

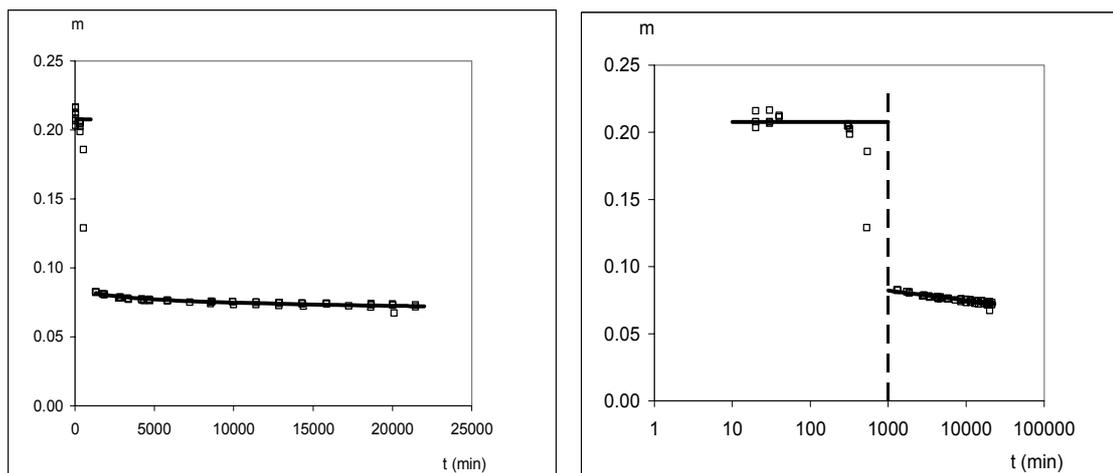


Figura IV.61: Variación del parámetro m con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Emulsiones de trioleína $\Phi=5\%$, 5 g/L de goma arábica, 25 °C.

Se observa en las Figuras IV.46 a IV.61 que para casi todas las emulsiones tanto de tributirina como de trioleína, los parámetros n y m permanecen prácticamente constantes hasta aproximadamente 1000 minutos. Superado este tiempo hay un cambio del valor de ambos parámetros produciéndose: a) un cambio brusco, incrementándose n y disminuyendo m como es el caso de las emulsiones de trioleína al 1% y 1 g/L de goma arábica y la emulsión de 5% de trioleína y 5 g/L de goma arábica, b) o bien, como es el caso de la mayor parte de las emulsiones, una disminución continua de n y m frente al tiempo en forma logarítmica.

En las Tablas IV.75 y IV.76 se ha recogido el valor de estos parámetros así como su modificación en función del tiempo para las emulsiones de tributirina y trioleína. La brusca variación que se observa en los parámetros n y m del modelo de distribución de tamaño de gotas de las emulsiones sugiere un cambio en el mecanismo de desestabilización de la emulsión a partir de ese tiempo. Cabe resaltar que la constancia de los parámetros n y m se produce hasta un tiempo que resulta del mismo orden de magnitud que los valores de t_c (Tabla IV.15) correspondientes a los cambios de tendencia obtenidos en el análisis mediante las variables P , P' , P'' y P''' .

4.4.3.1 Evolución del área interfacial en función del tiempo de envejecimiento.

En las Figuras IV.62 a IV.64 se muestra la variación del área interfacial en función del tiempo para las diferentes emulsiones estudiadas. La representación se ha realizado en escala decimal y logarítmica para poder llevar a cabo un mejor análisis visual. Puede ser observada la influencia de la concentración de trioleína (Figura IV.62), de la concentración de goma arábica en emulsiones con un 5% en trioleína (Figura IV.63) y de la concentración de tributirina (Figura IV.64).

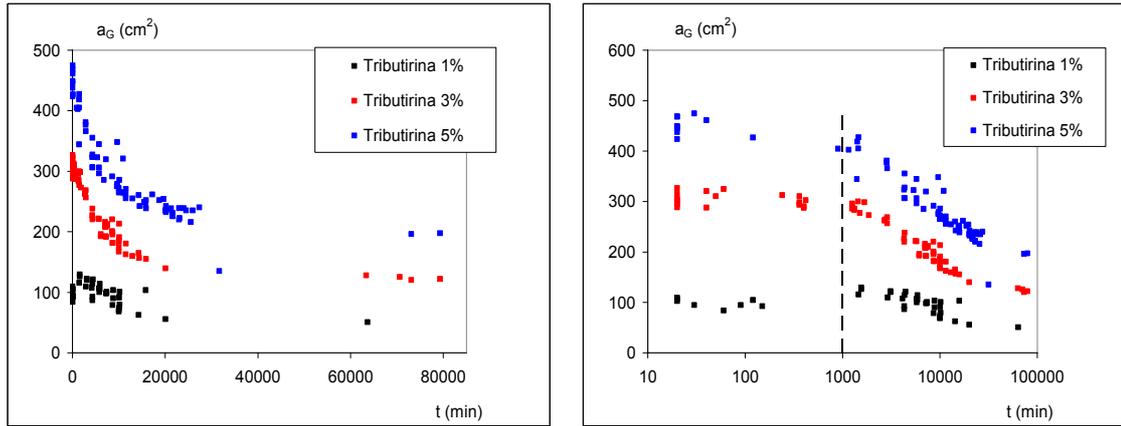


Figura IV.62: Variación del área interfacial con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Influencia de la concentración de trioleína. Concentración de goma arábica 1 g/L, Temperatura = 25 °C.

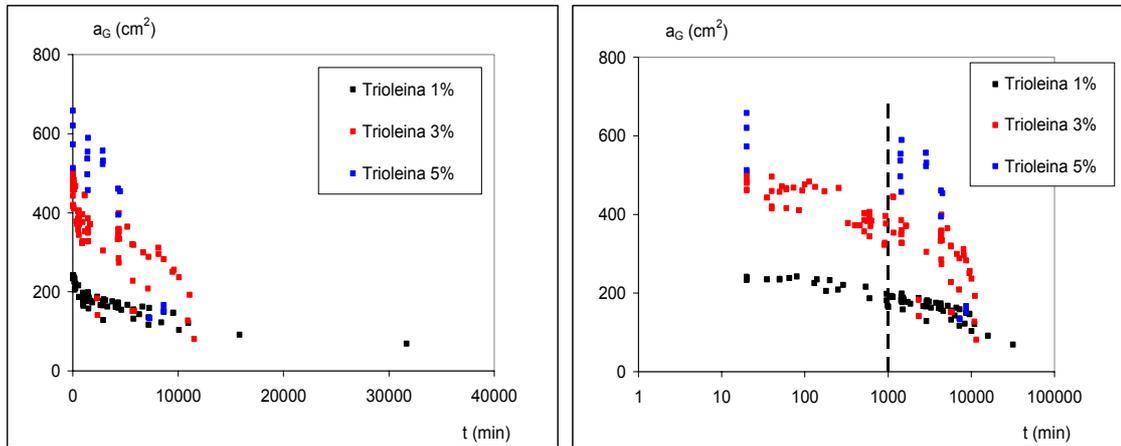


Figura IV.63: Variación del área interfacial con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Influencia de la concentración de goma arábica. Concentración de trioleína 5%, Temperatura = 25 °C.

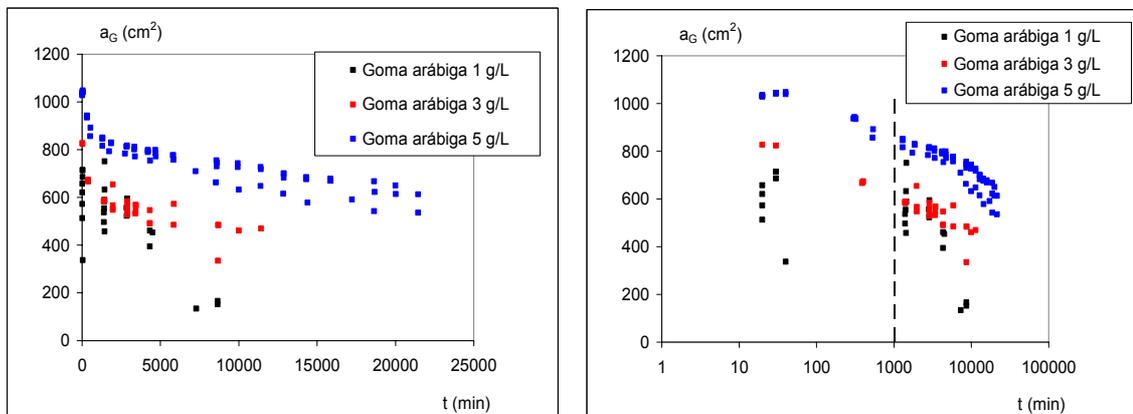


Figura IV.64: Variación del área interfacial con el tiempo de envejecimiento (escala decimal y semilogarítmica). Influencia de la concentración de tributirina. Concentración de goma arábica 1 g/L, Temperatura = 25 °C.

En todos los casos el área interfacial va disminuyendo de forma exponencial a medida que el tiempo de envejecimiento de las emulsiones aumenta. Por otro lado el área interfacial aumenta cuanto mayor es la concentración de grasa y goma arábica empleada. También se observa que al disminuir la concentración de grasa empleada, ya sea trioleína o tributirina, las modificaciones del área interfacial con el tiempo son menos acusadas.

Analizando la variación del área interfacial con el tiempo en las figuras con escala semilogarítmica es posible detectar también un cambio brusco del área interfacial similar en todas las emulsiones a un tiempo aproximado de 1000 minutos al igual que para los parámetros n y m del modelo de distribución.

4.5. ESTUDIO FÁSICO CON TENSIOCATIVOS NO IÓNICOS

4.5.1. SISTEMAS BINARIOS CON GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 A 25 °C.

Usando los tensioactivos GlucoPON 650 (alquilpoliglucósido) y Findet 1214N/23 (alcohol graso etoxilado) se han realizado los diagramas de fase binarios tensioactivo/agua, tensioactivo/trioleína y tensioactivo/alcohol bencílico a 25 °C, los cuales se presentan en las *Figuras IV.65 y IV.66*. Además se estudió una mezcla de ambos (aproximadamente del 40:60 en relación másica GlucoPON:Findet); considerándose en este caso un sistema pseudobinario (*IV.67*).

El GlucoPON 650 empleado fue sometido previamente a un proceso de secado a alto vacío y temperatura reducida (liofilización) reduciendo su humedad hasta un 3 %, según los ensayos realizados en una balanza de infrarrojos. La humedad del Findet 1214N/23 es del 0.3 % según los datos del análisis del proveedor.

Para todas las muestras el procedimiento operativo ha sido el siguiente:

- se pesa en un tubo de ensayo la cantidad de tensioactivo correspondiente (en torno a 0,5 g),

- se homogeniza con ayuda de calefacción y agitación con el Vibromixer,

- directamente sobre el tubo tarado en la balanza se van añadiendo las menores cantidades que se posible del otro componente correspondiente del sistema binario, de modo que cada adición represente aproximadamente un 1-2 % del peso total del sistema.

- tras cada adición, y especialmente cuando la viscosidad de la muestra lo requiera, se calienta el sistema (cerrado con tapón a rosca) para favorecer la agitación y se agita vigorosamente. Si aparecen burbujas se centrifugará durante un corto período de tiempo para tratar de eliminarlas.

- se deja que la muestra con la nueva composición tras la adición alcance el equilibrio en un baño termostatzado a 25 °C, esperando durante una hora o hasta que no se observen cambios en su aspecto.

- equilibrada la muestra, se analiza visualmente el aspecto (con atención a la viscosidad, presencia de espumas, estratificación, color, transparencia o turbidez, homogeneidad, así como cualquier otro aspecto que parezca importante o reseñable).

- también se observa entre dos polarizadores cruzados para comprobar la posible existencia de birrefringencia. En caso de que así sea se observa en el microscopio para una mejor caracterización.

- se han realizado fotografías y/o microfotografías para registrar las distintas situaciones o fases observadas.

- en algunos casos se sometieron las muestras a temperaturas inferiores o superiores (entre 0 y 70 °C) para comprobar someramente el efecto de la misma en el comportamiento fásico; fundamentalmente la posible existencia de termotropismo.

4.5.1.1. Alquilpoliglucósido ($C_{11}G_{1.4}$):

4.5.1.1.1. Glucopon 650 / agua: a bajo contenido en agua el sistema se presenta como un sólido hidratado (S_h) con un claro color blanco. A partir del 5 % en agua aproximadamente, aparecen formas de cristal líquido mezcladas con el sólido y va desapareciendo el color blanco ($S+L_\alpha$). En torno al 22 % se considera que todo es cristal líquido de tipo hexagonal, siendo toda la muestra birrefringente (H_1). Se realiza la prueba de aumentar la temperatura a unos 70 °C desapareciendo por completo la birrefringencia; se puede considerar entonces la existencia de termotropismo para el cristal líquido de tipo hexagonal en este sistema. No se producen cambios hasta el 40 % en el que la birrefringencia va disminuyendo y el cristal líquido se va dispersando (o “disolviendo”) en el seno de un líquido isotrópico sin birrefringencia que comienza a aparecer. Corresponde ahora a una mezcla de líquido isotrópico y cristal líquido (H_1+L_1). La cantidad de este va disminuyendo hasta que desaparece completamente (no hay nada de birrefringencia) en torno al 46 %. Esto es un poco por debajo de la cantidad de agua presente en el Glucopon 650 comercial (sin liofilización). Corresponde a un líquido isotrópico (L_1), posiblemente una disolución micelar, aunque el paso de esta solución micelar a una disolución de monómeros de tensioactivo no se puede apreciar visualmente y habría que recurrir a la medida de la tensión superficial, a la reología o a otros métodos analíticos.

4.5.1.1.2. Glucopon 650 / trioleína: con un bajo contenido en grasa aparece un sistema multifásico, denotado por su aspecto heterogéneo con zonas birrefringente y otras no, muy viscoso, prácticamente sólido y bastante opaco. Hasta este punto es probable que exista una mezcla de cristal líquido laminar (corroborado en el microscopio) y de sólido hidratado ($S+L_\alpha$). Seguramente la dificultad del sistema para mezclarse dificulte y enmascare la situación real de equilibrio. Sin embargo, a partir del 26 % aumenta la homogeneidad y la birrefringencia es total. Se considera que todo es cristal líquido, en gran parte de tipo hexagonal (H_1). Al aumentar el % de trioleína la viscosidad se mantiene y el tono amarillento se intensifica; aumenta la homogeneidad. A partir del 55 % se va reduciendo la viscosidad pero aparece dos fases (2ϕ): una muy homogénea y de color amarillento y una pequeña fase superior separada.

4.5.1.1.3. Glucopon 650 / alcohol bencílico: a bajo contenido en alcohol el sistema se presenta como un sólido blanco con un ligero tono amarillento ($S+L_\alpha$). Existe birrefringencia en todas las zonas de la muestra. Desde el 20 % la viscosidad disminuye un poco y hay zonas sin birrefringencia. Al mirar al microscopio el tipo de cristal líquido no está claro y podría ser una mezcla de tipo hexagonal y tipo laminar, disueltos en un líquido isotrópico (posiblemente exceso del alcohol). En torno al 29 % se observa birrefringencia que va disminuyendo al aumentar la cantidad de alcohol añadido, es una zona de cristal líquido hexagonal (H_1). Al mismo tiempo la viscosidad disminuye hasta que al 50 % se puede considerar fluidez completa. En resumen, puede tratarse de una pequeña cantidad de cristal líquido disuelto en líquido isotrópico, cuya cantidad es cada vez mayor ($H+L_2$). El descenso de la temperatura hasta 5 °C no provoca efectos apreciables.

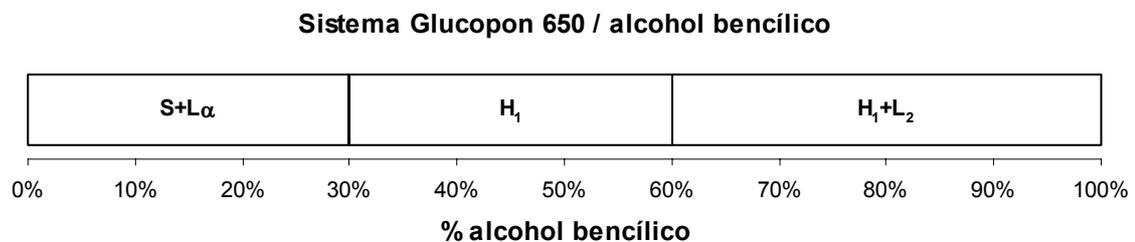
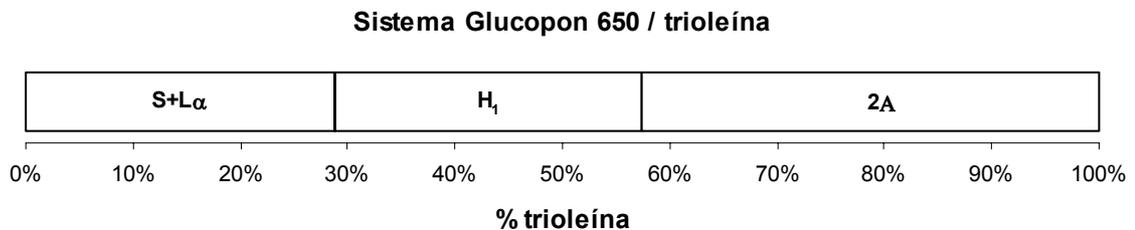
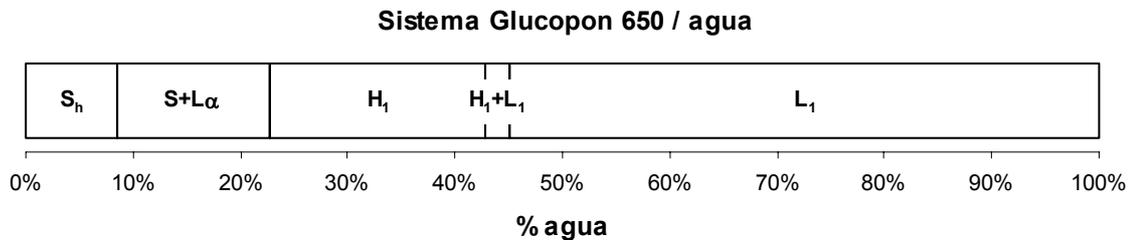


Figura IV.65: Diagramas binarios a 25 °C del Glucopon 650 con agua (arriba), trioleína (medio) y alcohol bencílico (abajo).

4.5.1.2. Alcohol graso etoxilado (C_{13.1}E_{10.9}):

4.5.1.2.1. Findet 1214N/23 / agua: existe un sólido blanquecino antes de añadir agua. Al comenzar la adición va apareciendo instantáneamente cristal líquido hexagonal que desaparece tras agitar y homogeneizar el sistema. La situación continúa sin cambios reseñables excepto un ligero incremento de la viscosidad hasta que con un 22 % de agua se determina un sistema con cristal líquido hexagonal presente (H₁); la viscosidad es más elevada (no fluye; se comporta casi como un sólido). Al disminuir la temperatura se favorece la aparición del cristal líquido. Hasta el 46 % de agua se mantiene el cristal líquido y en ese punto comienzan a aparecer zonas sin birrefringencia, pero la viscosidad se mantiene. Puede tratarse de cristal líquido cúbico mezclado con el hexagonal (I+H₁). Al 52 % no queda nada de birrefringencia y se mantiene muy elevada la viscosidad. Se trata de cristal líquido cúbico (I). A partir de 58 % comienza a fluir algo, aunque al reducir mínimamente la temperatura, 2-3 °C, aumenta la viscosidad a niveles anteriores. Sería una zona de transición entre cristal líquido cúbico y líquido isotrópico (I+L₁). Al seguir añadiendo agua continua disminuyendo la viscosidad y al llegar al 74 % ni siquiera al reducir la temperatura a 10 °C se recuperan los niveles de viscosidad que se observaban. Se trata de un líquido isotrópico, que se mantiene al continuar la adición de agua (L₁).

4.5.1.2.2. Findet 1214N/23 / trioleína: desde el 0 % hasta el 99.99 % el sistema se presenta como un líquido isotrópico (L₂), aunque se observa un tono azulado (que va desapareciendo y tornándose amarillo) emparejado a un ligero brillo al observarlo a través de los polarizadores. No hay cambios “aparentes”, observables a simple vista, de viscosidad. El descenso de la temperatura hasta 5 °C provoca que aumente la viscosidad, aparezca opacidad y un poco de birrefringencia (poco distinguible por la elevada opacidad de las muestras).

4.5.1.2.3. Findet 1214N/23 / alcohol bencílico: desde el 0 % hasta el 99.99 % el sistema se presenta como un líquido isotrópico (L₂) con ausencia total de birrefringencia y sin cambios “aparentes”, observables a simple vista, de viscosidad. El descenso de la temperatura hasta 5 °C no provoca efectos apreciables.

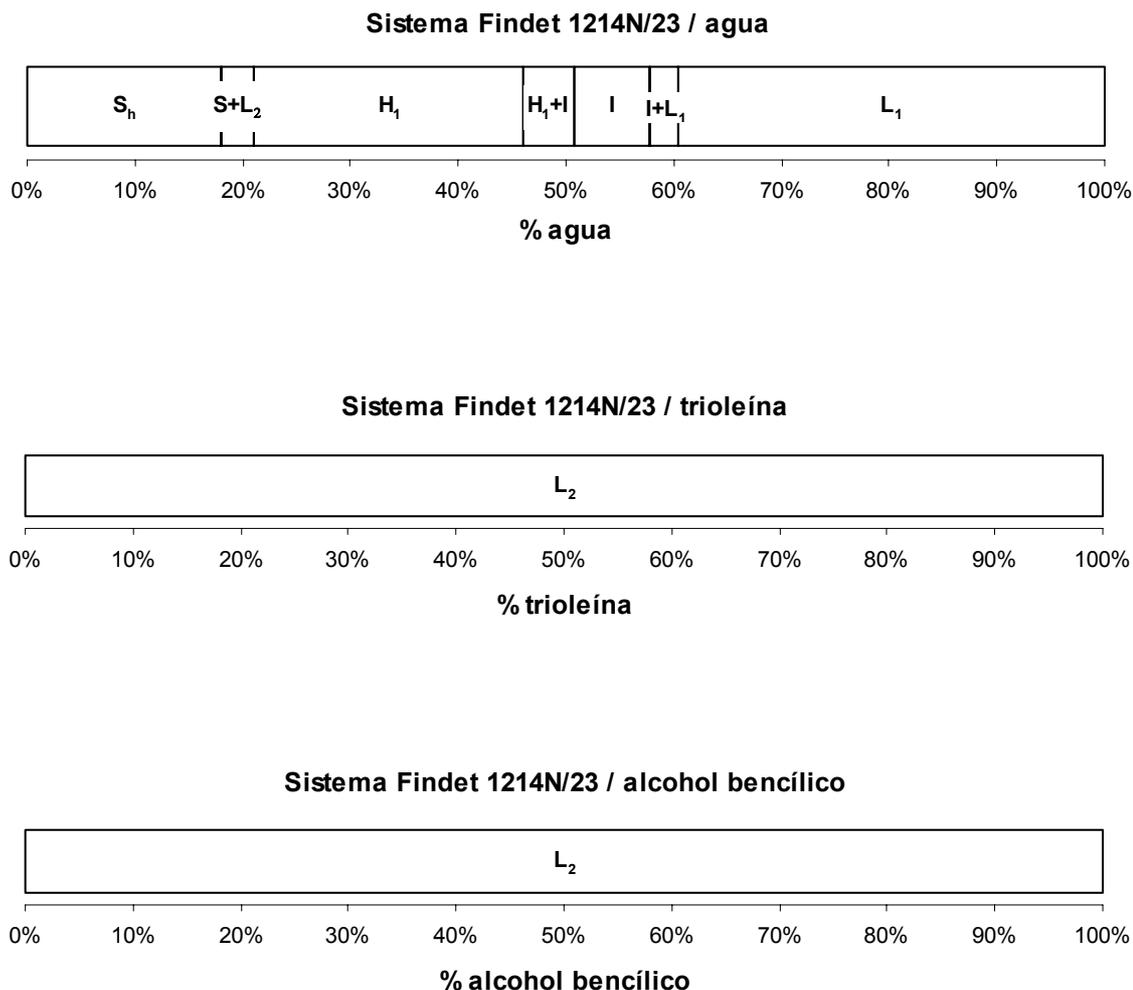


Figura IV.66: Diagramas binarios a 25 °C del Findet 1214N/23 con agua (arriba), trioleína (medio) y alcohol bencílico (abajo).

4.5.1.3. Alquilpoliglucósido + Alcohol graso etoxilado:

Se ha usado una relación aproximada Glucocon 650 : Findet 1214N/23 de 1:2 en los siguientes sistemas:

4.5.3.3.1. Glucocon 650 / Findet 1214N/23 / agua: para mezclar y homogeneizar correctamente ambos tensioactivos con un porcentaje de agua de un 3 % hay que calentar y agitar en repetidas ocasiones. Al principio se observa un sólido hidratado (S_h) y al añadir un poco más de agua y homogeneizar aparece un líquido isotrópico (sin birrefringencia) y un poco más viscoso que el agua (L_2). Así se mantiene hasta que a partir del 16 % de agua aparece cristal líquido hexagonal que desaparece tras agitación, pero que cada vez es más persistente, hasta que al 24 % se hace presente de modo estable. Existe hasta entonces una mezcla de cristal líquido

hexagonal y líquido isotrópico (L_2+H_1). Con un 27 % de agua todo se muestra birrefringente y al microscopio se comprueba que todo es cristal líquido hexagonal (H_1). La situación continúa hasta el 54.2 %. Desde ese punto hasta el 56.1 % hay mezcla de cristal líquido hexagonal y disolución micelar (H_1+L_1). Y desde ahí en adelante no hay nada de birrefringencia y todo es una fase de micelas inversas (L_1).

4.5.3.3.2. Glucopon 650 / Findet 1214N/23 / trioleína: para mezclar y homogeneizar correctamente ambos tensioactivos con un porcentaje de agua de un 3 % hay que calentar y agitar en repetidas ocasiones. Inicialmente al añadir un poco de trioleína se vuelve muy viscoso, adquiere un color blanco intenso y presenta birrefringencia ($S+L_\alpha$). A partir de un 12 % de trioleína al observar al microscopio se comprueba que la birrefringencia se debe a pequeños puntitos birrefringentes que seguramente correspondan a pequeñas zonas o núcleos de cristal líquido laminar disueltos en un líquido isotrópico. El sistema se va poniendo un poco amarillento y va fluyendo mejor y va perdiendo la poca intensidad en la birrefringencia que poseía ($L_\alpha+L_2$). El sistema se mantiene así hasta el 55 %. Se realiza la prueba de disminuir la temperatura unos 10 °C produciéndose una solidificación del sistema, apareciendo un color blanco intenso (opacidad casi total) y de nuevo birrefringencia considerable en los bordes. Se puede decir que existe termotropismo. Al continuar adicionando trioleína se observa un líquido isotrópico que corresponder a micelas inversas (L_2).

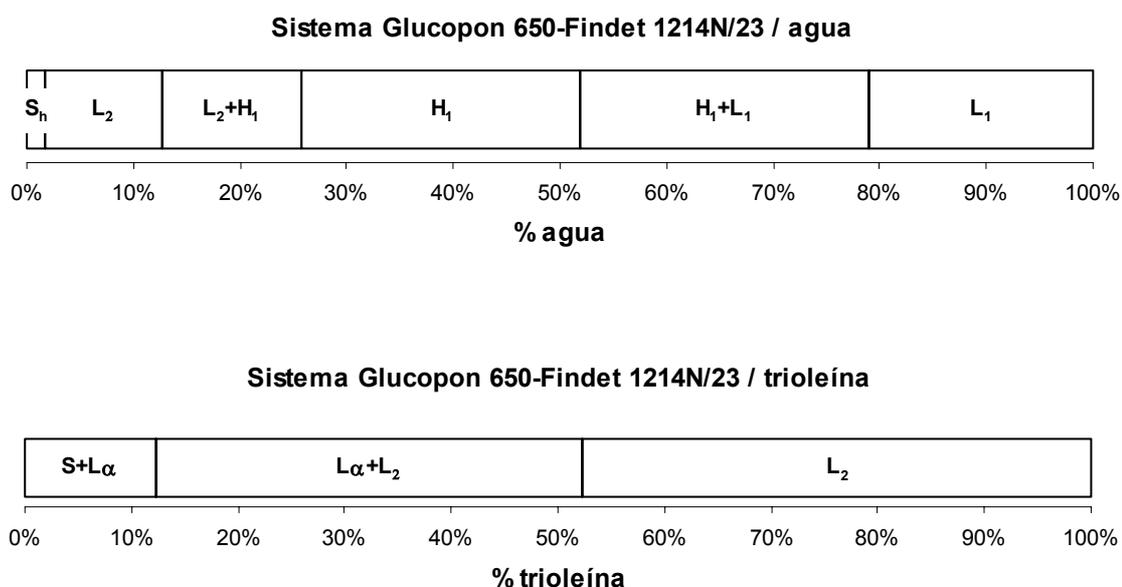


Figura IV.67: Diagramas pseudobinarios a 25 °C de la mezcla Glucopon650-Findet 1214N/23 con agua (arriba) y trioleína (abajo).

4.5.2. SISTEMAS BINARIOS DE GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

4.5.2.1. Sistema Findet 1214N/23 / agua

Será considerado para la correcta estimación de los porcentajes de los componentes del sistema que la humedad del Findet 1214N/23 es aproximadamente del 0.3 % según los datos del análisis del proveedor.

Para la preparación de todas las muestras se procedió de la siguiente manera:

- se pesa en un tubo de ensayo la cantidad de tensioactivo correspondiente,
- se añade agua hasta una cantidad total de 5 gramos,
- se homogeniza lo más posible con ayuda de calefacción y agitación con el Vibromixer,
- se cierran los tubos con los tapones de rosca.

Una vez preparadas los tubos con las distintas relaciones tensioactivo/agua se inicia el estudio en función de la temperatura. Se llevan en primer lugar a 0 °C en un baño termostatzado y, una vez que las muestras han alcanzado esa temperatura, se dejan aproximadamente una hora para que alcancen el equilibrio. Lo mismo se repite con incrementos de 10 °C, hasta alcanzar los 80 °C.

Alcanzado el equilibrio, se analiza visualmente el aspecto (con atención a la viscosidad, presencia de espumas, estratificación, color, transparencia o turbidez, homogeneidad, así como cualquier otro aspecto que parezca importante o reseñable). También se observa entre dos polarizadores cruzados para comprobar la posible existencia de birrefringencia. En caso de que así sea se observa en el microscopio para intentar caracterizarlo mejor.

Se han realizado fotografías y/o microfotografías para registrar las distintas situaciones o fases observadas.

El diagrama de fases obtenido (*Figura IV.68*), no presentado antes en bibliografía, no parece estar muy alejado de los obtenidos para otros tensioactivos semejantes [Muñoz et al., 1991; Dimitrova et al., 1995]. Hay que considerar que el tensioactivo analizado está constituido por mezclas con distintas longitudes de cadena (fundamentalmente C₁₂ y C₁₄) y distinto número de unidades de óxido de etileno (que siguen una distribución normal centrada en 10 pero con bastantes dispersión) y por tanto el comportamiento puede ser complejo y verse influenciado por los comportamientos individuales de cada uno de los constituyentes. Este hecho es

normal y se recoge en bibliografía aunque para tensioactivos con un número de unidades de óxido de etileno reducido, normalmente no mayor de 8 [Briganti et al., 2005; Kunieda et al., 2001].

Observando el diagrama de fases obtenido (*Figura IV.68*), de menor a mayor porcentaje de tensioactivo, existiría en primer lugar una gran zona entre 0 y 25 %, llegando incluso hasta el 40 % a temperaturas más altas, de líquido isotrópico que corresponde a una disolución de monómeros y posteriormente una disolución micelar (L_1). La viscosidad va aumentando en esta zona al hacerlo la concentración de tensioactivo. A continuación, pero sólo a temperaturas menores de 30 °C, existe una zona de isotropismo pero de viscosidad muy alta, que corresponde a cristal líquido cúbico (I) (*Figura IV.69*). Entre el 35 % y el 70 % de tensioactivo aparece una zona de alta viscosidad y transparencia, que muestra birrefringencia y que, tras su observación al microscopio (*Figura IV.70*) muestra una textura característica y se define como cristal líquido hexagonal (H). Finalmente, a concentraciones de aproximadamente el 80 % de tensioactivo desaparece el cristal líquido hexagonal para dar lugar a una disolución de micelas inversas de agua en el tensioactivo (L_2).

A bajas temperaturas y altas concentraciones de tensioactivo aparece una zona de sólido hidratado y una pequeña zona de coexistencia de sólido hidratado y disolución de micelas inversas. A bajas temperaturas y en porcentajes de tensioactivo de entre 25 y 50 % está la zona de cristal líquido cúbico, y entre 25 y 30 % una zona en la que parecen coexistir la fase cúbica y la micelar. En general a partir de unos 30°C no existen grandes cambios en las fases presentes al modificarse la temperatura, y las distintas fases presentes vendrán dadas únicamente por las distintas composiciones (relaciones tensioactivo/agua).

Como ya se ha indicado, se ha observado visualmente un aumento de la viscosidad dentro de la zona de micelas directas (L_1) al aumentar el porcentaje de tensioactivo. Posiblemente, y apoyándonos en datos reológicos [Ortega, 2006] obtenidos para esas composiciones y temperaturas que también indican un considerable incremento de la viscosidad, antes de alcanzarse la zona de cristal líquido cúbico se encontraría una zona micelar pero con micelas de mayor tamaño y número de agregación, que serían de tipo bastón.

En algunos diagramas recogidos en bibliografía aparecen zonas con cristal líquido lamelar [Dimitrova et al., 1995; Kunieda et al., 2001], aunque en el diagrama que se define en esta tesis, al igual que encontraron Franco et al. en 1995 no se ha observado dicha fase.

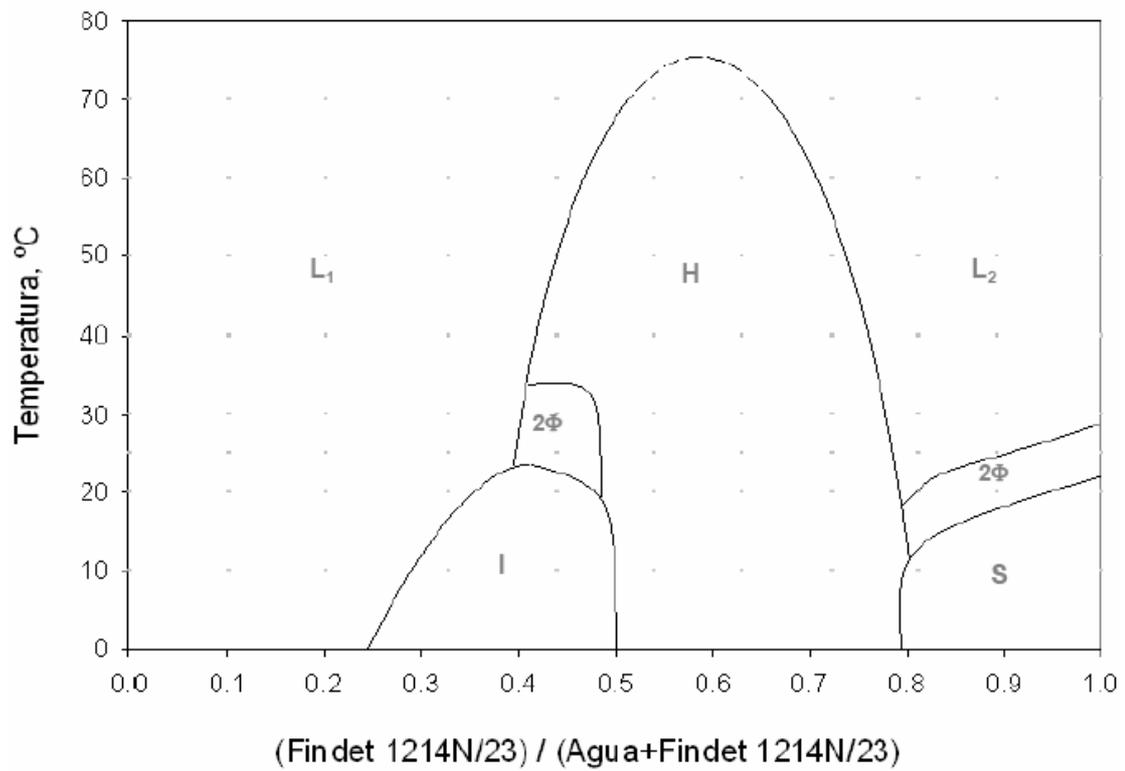


Figura IV.68: Diagrama binario en función de la temperatura del sistema Findet 1214N/23 con agua.



Figura IV.69: Fotografía a 25 °C de una muestra del sistema Findet 1214N/23-Agua con un 34 % de tensioactivo que contiene cristal líquido cúbico.



Figura IV.70: Microfotografía entre polarizadores cruzados a 25 °C de una muestra del sistema Findet 1214N/23-Agua con un 64 % de tensioactivo que contiene cristal líquido hexagonal.

4.5.2.2. Sistema Glucopton 650 / agua.

Será considerado para la correcta estimación de los porcentajes de los componentes del sistema que la humedad del Glucopton 650 es aproximadamente del 3 %, una vez sometido a un proceso de liofilización y analizada su humedad con una balanza de infrarrojos. Según los datos del análisis del proveedor la humedad del producto bruto antes de la liofilización es del 50%-52%. En bibliografía algunos estudios realizan el secado por liofilización [Platz et al., 1995] y otros con estufa [Bonicelli et al., 1998], y hay autores que trabajan sin secar el producto, considerando para los cálculos el porcentaje de humedad y asumiendo el límite que este marca en el estudio del diagrama de fases completo [Siddig et al., 2006].

Para la preparación de todas las muestras se procedió de la misma manera que para el Findet 1214N/23 (*apartado 4.5.2.1.*).

El diagrama de fases obtenido (*Figura IV.71*), no presentado antes en bibliografía, no parece estar muy alejado de lo previsible si se consideran los obtenidos para otros tensioactivos semejantes [Balzer, 1993; Boyd et al., 2000; Sakya et al, 1997; Häntzschel et al., 1999; Nilsson et al, 1998a; Nilsson et al, 1998b; Bonicelli

et al., 1998; Söderberg et al., 1995; Vill et al., 2000a; Vill et al., 2000b]. Se han analizado los diagramas de fases de otros tensioactivos comerciales semejantes y con alquilglucósidos puros para intentar corroborar en la medida de lo posible los resultados obtenidos, considerando que la mayoría de los alquilpoliglucósidos comerciales, como el estudiado, son complejas mezclas de numerosos compuestos con diferentes longitudes de cadena carbonada, diferentes número de glucosidación y diferentes disposiciones espaciales [Schulte et al., 1999; Bravo et al., 2005; von Rybinski et al., 1997; Hoffmann & Platz, 2001; Boyd et al., 2001], lo cual origina un comportamiento fásico de alta complejidad, dada la demostrada dependencia [Balzer, 1993; Boyd et al, 2000; Sakya et al, 1997] del comportamiento fásico respecto de la longitud de cadena y de la cabeza polar.

Hay que recordar que el Glucocon 650 tiene compuestos con cadenas carbonadas desde C_8 hasta C_{18} y con un número de glucosidación que varía entre 1 y 5 [Bravo et al., 2005; Schulte et al., 1999], lo cual da una idea de las numerosas combinaciones posibles y de que el comportamiento fásico podría estar influenciado por los comportamientos debidos a los distintos compuestos que componen el tensioactivo comercial, así como su distribución en el mismo.

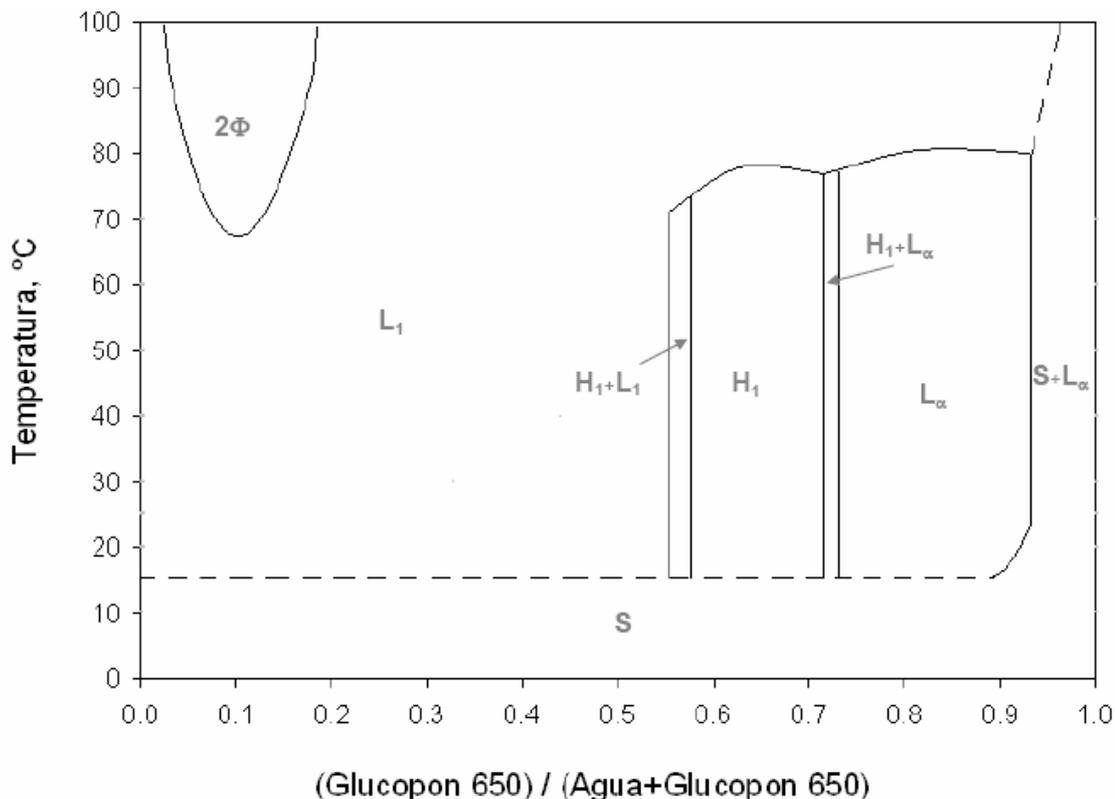


Figura IV.71: Diagrama binario en función de la temperatura del sistema Glucocon 650 con agua.

De menor a mayor porcentaje de tensioactivo existiría en primer lugar una gran zona entre 0 y 55 % que corresponde a una disolución de monómeros y posteriormente una disolución micelar (L_1). Los datos reológicos obtenidos por [M. Ortega](#), semejantes a los encontrados en bibliografía [[Häntzschel et al., 1999](#); [Schulte et al., 1999](#)] indican un cambio de viscosidad a medida que aumenta la proporción de tensioactivo, lo cual puede deberse por un lado al aumento de la concentración micelar y por otro a un cambio en el tipo de micelas presentes. Este cambio en el tipo de forma de las micelas no sería extraño considerando que la fase que aparece a continuación es de cristal líquido hexagonal. De todos modos la presencia de distintas longitudes de cadena podría propiciar la convivencia de distintos tipos de micelas.

Dentro de esta zona micelar se ha encontrado una región bifásica a temperaturas por encima de 67 °C y en un rango aproximado de concentraciones de entre 4 % y 20 %. En dicha zona coexisten una disolución micelar y un exceso de tensioactivo. La insolubilidad de esta región se produce por los cambios sufridos en la hidratación por el efecto del aumento de la temperatura [[Balzer, 1993](#); [Stradner et al., 2000](#); [Schulte et al., 1999](#)]. Esta zona se ha observado en otros sistemas análogos [[Balzer, 1993](#); [Platz et al., 1995](#); [Nilsson et al., 1998b](#)].

El límite inferior de esta zona micelar, así como del resto de las fases del diagrama de fases, se sitúa a una temperatura ligeramente inferior a 20 °C, temperatura a la cual el tensioactivo es completamente soluble en agua y desaparece totalmente el precipitado.

Entre el 55 % y el 58 % coexisten un líquido isotrópico y una fase que muestra birrefringencia. Se ha asignado a esta zona la mezcla de una disolución micelar y cristal líquido hexagonal. Entre el 58 % y el 72 % se ha observado un líquido transparente de alta viscosidad, que muestra birrefringencia y que mediante observaciones al microscopio entre polarizadores (*Figura IV.72*), se ha definido como cristal líquido hexagonal. Las dos regiones indicadas pierden su birrefringencia a unos 70 °C, lo cual indica la desaparición a dicha temperatura del cristal líquido.

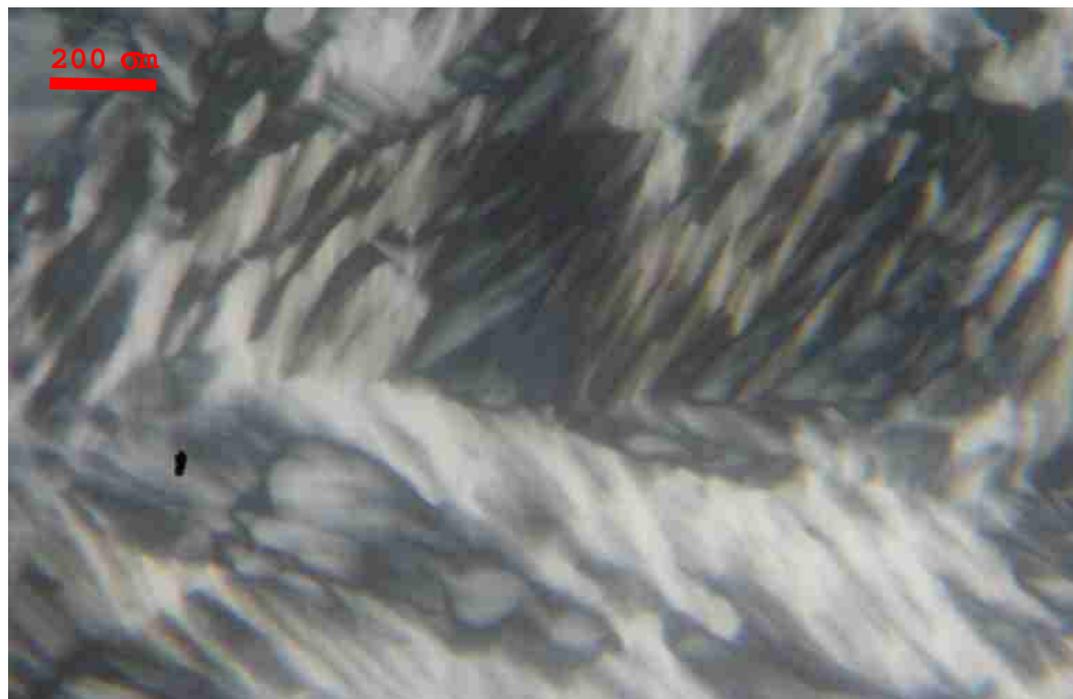


Figura IV.72: Microfotografía entre polarizadores cruzados a 25 °C de una muestra del sistema Glucopon 650-Agua con un 63 % de tensioactivo que contiene cristal líquido hexagonal.

En un estrecho rango de porcentaje de tensioactivo en torno al 73 % se ha observado una zona birrefringente que, tras su observación al microscopio entre polarizadores cruzados (*Figura IV.73*), parece que corresponde a la mezcla de cristal líquido hexagonal y laminar ($H+L_{\alpha}$).

Desde el 74 % y hasta el 94 %, aproximadamente, existe birrefringencia y tras su análisis al microscopio (*Figura IV.74*) mediante el que pudo observarse claramente la presencia de la textura de cruces de malta o “molinillos” se determinó la existencia de una fase de cristal líquido laminar. Esta fase se extiende hasta el tensioactivo puro (100 %) pero mezclada con sólido precipitado desde el 94 %, notándose un importante descenso en la intensidad de la birrefringencia observada. En otros sistemas con alquilpoliglucósidos esta fase de cristal líquido laminar se encuentra más o menos extendida, alcanzando casi la mitad del diagrama en algunos casos [Boyd e tal, 2000; Söderberg et al., 1995]. Se han observado además varias texturas (subfases o mesofases) de cristal líquido laminar como la mostrada en la *Figura IV.75*, que ya habían sido definidas para sistemas con alquilpoliglucósidos [Platz t al., 1995].

En algunos diagramas de este tipo se pueden encontrar fases de cristal líquido cúbico (V_1 ó Q_1) entre la fase lamelar y la hexagonal [Sakya et al, 1997; Schulte et al., 1999], pero en nuestro estudio no ha sido posible hallarlas.

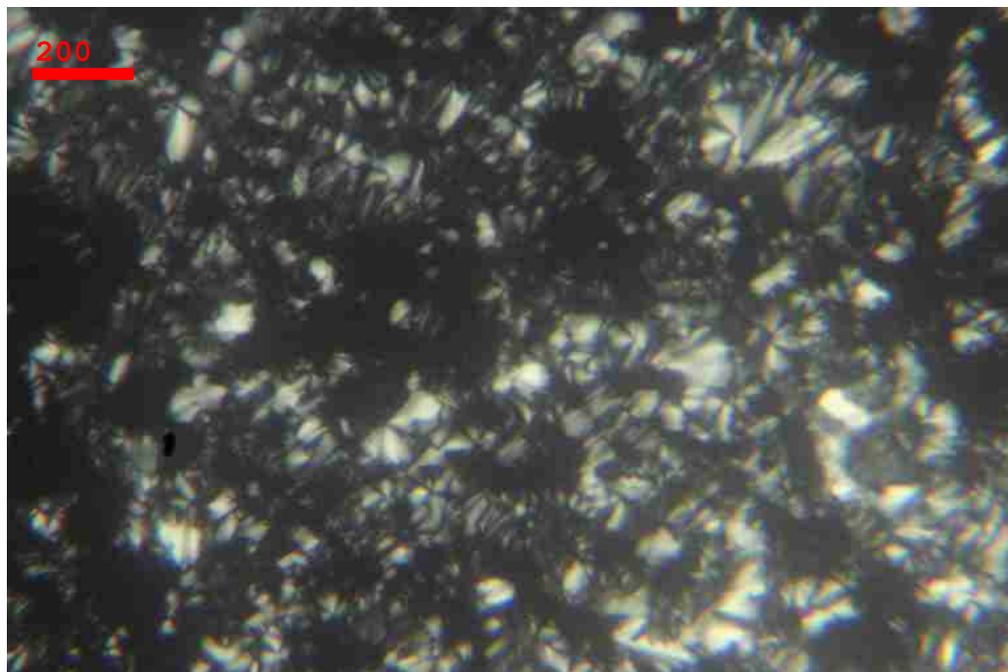


Figura IV.73: Microfotografía entre polarizadores cruzados a 25 °C del sistema Glucopon 650-Agua con 73 % de tensioactivo que contiene una zona bifásica con cristal líquido hexagonal y lamelar.

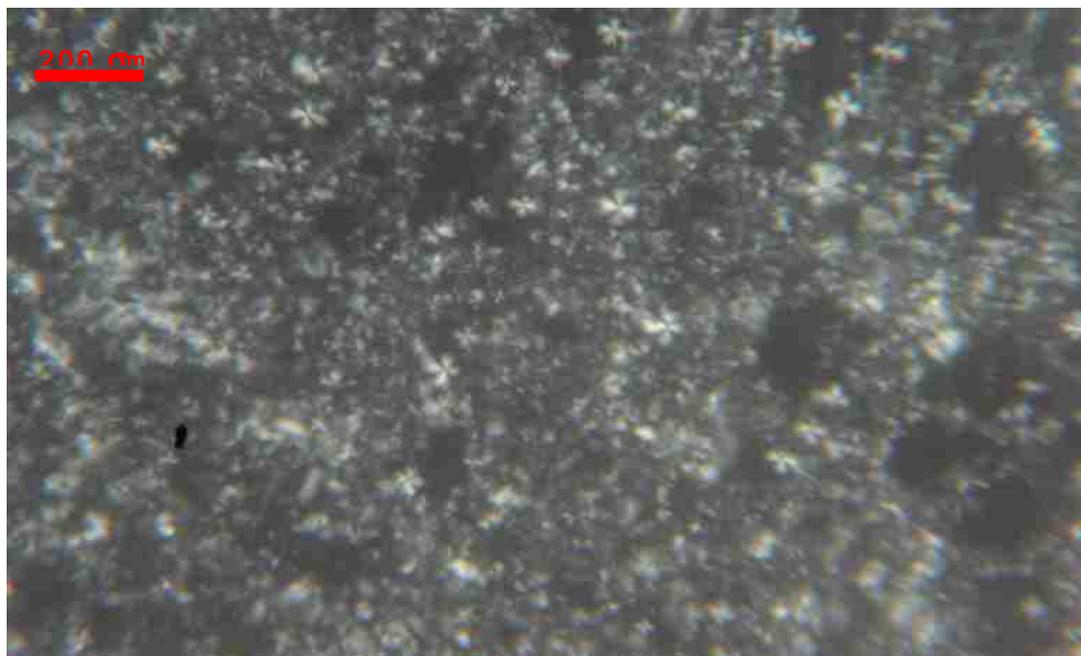


Figura IV.74: Microfotografía entre polarizadores cruzados a 25 °C de una muestra del sistema Glucopon 650-Agua con un 79 % de tensioactivo que contiene cristal líquido lamelar.

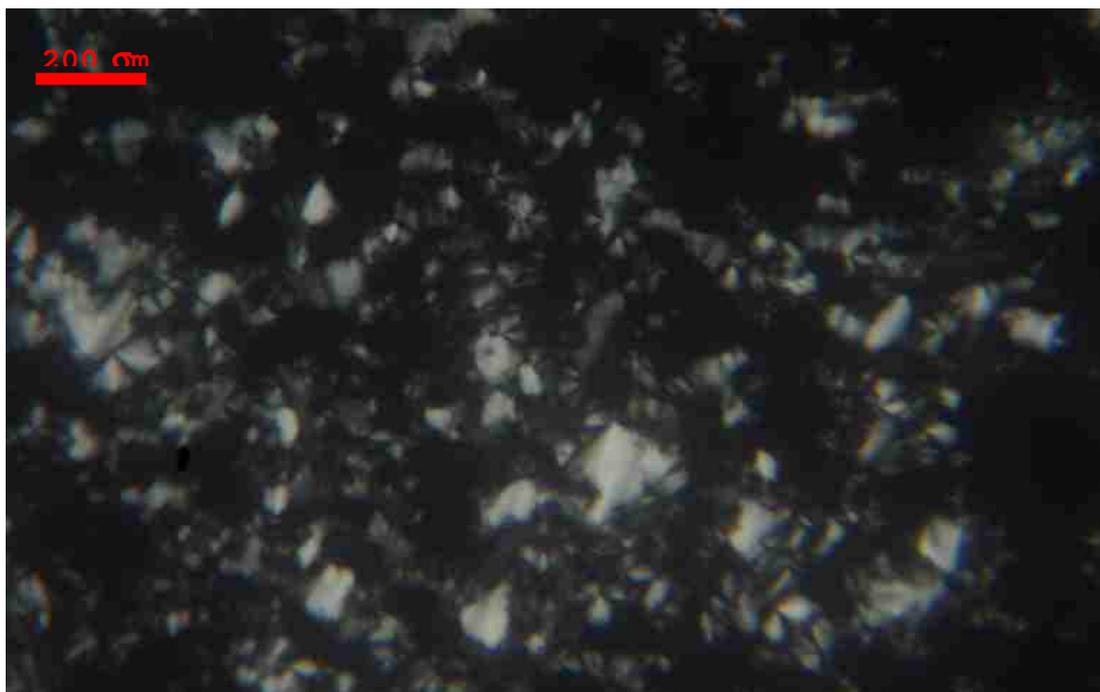


Figura IV.75: Microfotografía entre polarizadores cruzados a 25 °C de una muestra del sistema Glucopon 650-Agua con diferentes texturas de la fase de cristal líquido lamelar.

4.5.3. SISTEMAS TERNARIOS CON GLUCOPON 650 Y FINDET 1214N/23 A 30 °C.

La realización de los diagramas de fase ternarios con trioleína se encuadra dentro del estudio de la solubilización de triglicéridos líquidos, que es una materia importante en ciertas aplicaciones de limpieza, alimentación o farmacia [Chen et al., 1997; Tungsubutra, 1994; Lindman et al., 1988]. El estudio de la solubilización de la trioleína con un único tensioactivo de tipo no iónico (bien un alquilpoliglucósido, bien un alcohol graso etoxilado), adquiere mayor relevancia si se tiene presente que la solubilización de triglicéridos tradicionalmente ha sido considerada difícil [Miller et Tungsubutra, 1994; Chen et al., 1997]. Así, los triglicéridos líquidos de cadena larga, como es el caso del que se estudia en esta tesis la trioleína, son más difíciles de solubilizar que los hidrocarburos líquidos típicos como el n-hexadecano, lo cual probablemente es debido fundamentalmente a sus grandes volúmenes moleculares. Por ejemplo, a diferencia de los hidrocarburos líquidos la trioleína no forma fácilmente microemulsiones O/W o microemulsiones bicontinuas en sistemas con agua y alcoholes etoxilados lineales excepto a temperaturas bastante altas [Mori et al., 1989]. Un comportamiento similar se ha descrito para otros sistemas con triglicéridos y tensioactivos no iónicos [Kunieda et al., 1988].

Por otra parte en bibliografía son muy escasos los casos que describen microemulsiones con triglicéridos, u otro tipo de grandes moléculas parcialmente anfífilas de alto peso molecular, y tensioactivos tipo alcohol graso etoxilado que presenten unos patrones de fases semejantes a los equivalentes a aquellos que tienes por fase oleosa alcanos [Huang et al., 2004]. Se considera que la solubilización de triglicéridos de este tipo no es sencilla y se recurre en la mayoría de los casos a sistemas acuosos con un tensioactivo no iónico y una gran cantidad de alcohol [Joubran et al., 1993], y en ausencia de alcohol a un tensioactivo con una larga cadena hidrocarbonada y una larga cadena de óxido de propileno [Miñana-Pérez et al., 1995]. Para los tensioactivos de este tipo se usa el término inglés “extended surfactant”. Con el mismo fin se han empleado frecuentemente tensioactivos del tipo copolímeros de bloque [Huang et al., 2004].

Para la solubilización de triglicéridos también se ha recurrido al uso del fenómeno conocido como “lipophilic linker” [Miñana-Pérez et al., 1995], que consiste en la formación de un tensioactivo aparentemente más largo en la interfase O/W mediante la unión del tensioactivo y un aditivo lipofílico, el cual se introduce separadamente en el sistema para que la solubilidad del tensioactivo no se vea afectada. Este aditivo se elige teniendo presente el evitar estructuras tipo gel y suele ser un aceite ligeramente polar con un alcohol de cadena larga (más de 8 carbonos) o fenol. No se considera como un cotensioactivo al uso ya que se ha demostrado que es más eficiente cuando está menos absorbido en la interfase [Graciaa et al., 1993].

Tal y como se acaba de describir existen en la bibliografía algunos estudios con intentos de solubilización de trioleína con tensioactivos no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Sin embargo no se ha encontrado bibliografía alguna referente a los sistemas con Glucopon 650 y trioleína, que han sido analizados en esta tesis doctoral.

A continuación se presentan los resultados del estudio de los sistemas con Agua / Tensioactivo no iónico / Trioleína a una temperatura de 30 °C, siendo los tensioactivos Glucopon 650 y Findet 1214N/23. Dicha temperatura fue elegida un poco por encima de la temperatura ambiente para intentar evitar los problemas derivados de las temperaturas de solidificación de los tensioactivos empleados, situadas ligeramente por encima de los 20 °C. Sin embargo no se han usado temperaturas más altas con el objeto de simular las condiciones que minimicen el impacto ambiental en las potenciales aplicaciones, como podría ser el gasto energético para lograr un incremento de temperatura en un baño de lavado.

4.5.3.1. Comportamiento fásico a 30°C del sistema Agua / Findet 1214N/23 / Trioleína.

Se estudió el comportamiento fásico a 30 °C del sistema Agua / Findet 1214N/23 / Trioleína por el método de valoración o titración, descrito en el apartado 2.8.2. Este método consiste en la adición de agua a mezclas con distintas composiciones en las que varía la relación aceite / tensioactivo (O-S). Este estudio se complementó con otro estudio paralelo del comportamiento fásico de los sistemas binarios agua / tensioactivo, tensioactivo / aceite y agua / aceite (respectivamente eje S-W, eje S-O y eje W-O del diagrama de fases ternario). Los puntos experimentales y las fases presentes en cada uno de ellos se hayan recogidas en la *Tabla IV.77*. El diagrama de fases ternario resultante se muestra en la *Figura IV.76*.

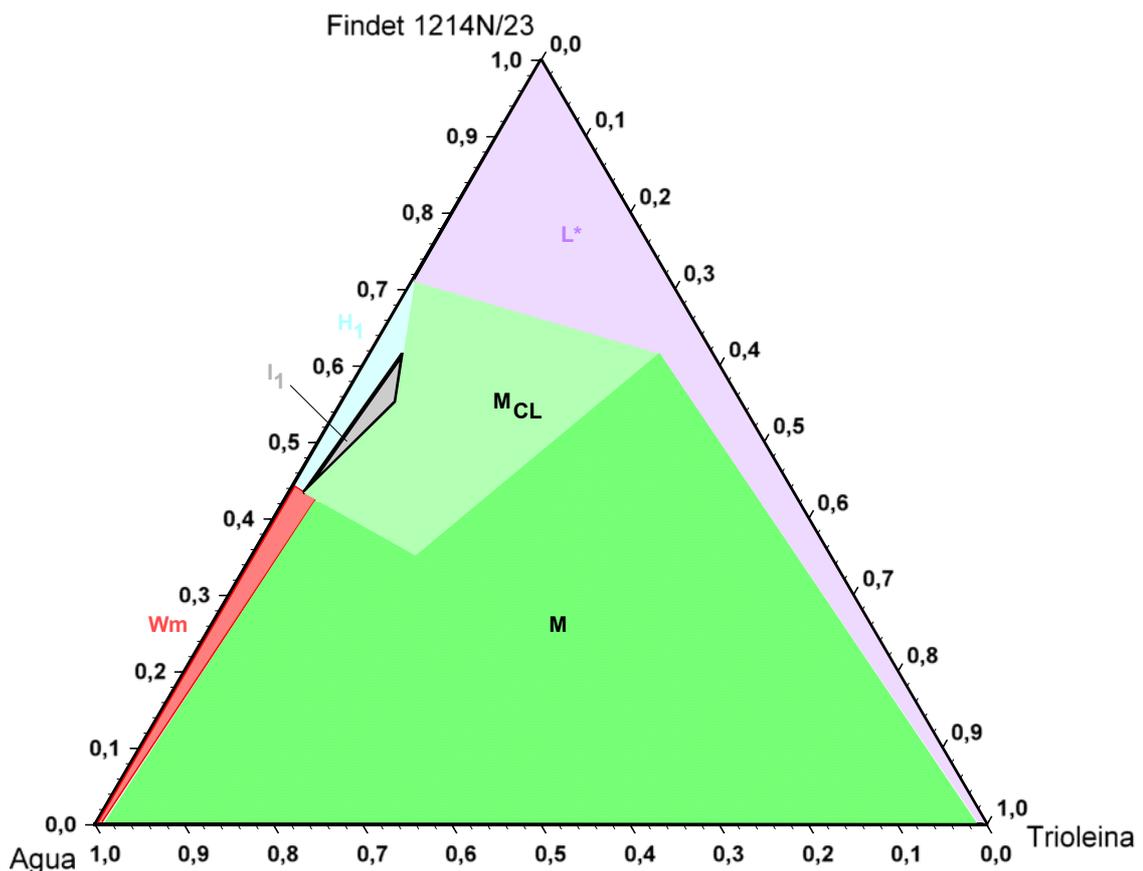


Figura IV.76: Diagrama de fases del sistema Agua / Findet 1214N/23 / Trioleína a 30 °C. Leyenda: L*: fase líquida isotrópica de bajo contenido en agua (L_1, L_2); W_m : fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión O/W); M: Región multifásica; M_{CL} : Región multifásica con cristal líquido presente; H_1 : fase de cristal líquido hexagonal; I_1 : fase de cristal líquido cúbico.

R = (O / O+S)												
0.99	0.97	0.94	0.91	0.88	0.80	0.70	0.60	0.50	0.35	0.20	0.10	0.00
AGUA AÑADIDA (%)												
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.3	3.0	3.1	3.1	3.2	3.3	2.7	3.1	2.2	2.0	1.3	1.1	0.9
8.4	10.6	11.6	11.1	12.3	11.9	10.1	11.3	8.3	7.6	5.1	4.4	1.9
14.1	17.1	18.4	18.1	19.5	19.3	16.4	20.4	15.6	14.1	11.0	9.1	2.8
22.3	25.8	26.5	27.5	29.3	29.7	25.3	28.2	23.1	21.3	18.2	15.9	3.7
32.3	38.2	39.1	40.2	42.1	42.9	37.6	41.7	37.8	36.0	29.9	26.0	5.2
43.1	50.0	50.3	51.7	53.7	54.3	49.8	54.2	49.1	47.4	40.7	36.4	10.7
52.7	58.1	59.9	61.7	63.2	63.6	58.9	59.7	58.7	56.9	49.1	44.5	15.4
59.5	64.1	66.2	67.7	68.7	69.0	64.9	64.9	65.3	63.3	55.7	50.9	18.8
66.4	70.6	72.3	73.4	78.4	74.7	73.2	74.7	71.1	72.3	64.5	59.2	23.8
77.5	78.7	79.5	80.7	81.8	81.4	79.5	80.9	77.7	77.6	73.4	66.5	29.3
82.4	84.2	85.1	86.1	86.8	87.0	85.2	87.1	84.1	83.5	79.4	76.5	37.6
85.5	87.8	88.9	89.0	89.9	89.8	88.4	92.6	87.1	86.5	83.5	81.5	41.5
88.1	89.3	90.1	90.4	91.5	90.8	90.4	93.6	89.4	89.7	85.9	86.7	49.4
91.3	91.3	92.0	91.2	93.4	92.0	92.1	95.2	90.6	92.3	89.8	92.3	57.7
94.2	94.1	93.8	93.2	95.8	93.8	94.7	96.3	92.4	94.5	92.3	94.5	62.9
97.0	97.0	96.2	96.3	97.3	96.2	96.7	97.0	94.6	96.2	94.6	96.2	65.6
98.9	98.6	98.1	97.8	98.6	98.1	98.4	98.3	97.8	98.1	97.1	98.1	89.9
99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.0

Tabla IV.77: Comportamiento fásico del sistema Agua / Findet 1214N/23 / Trioleína a 30 °C. Puntos experimentales usados para la determinación del diagrama de fase ternario.

Observando el diagrama se aprecia la existencia de cuatro regiones de una fase: a) una de microemulsión O/W en la zona de bajas concentraciones de grasa (W_m) y concentraciones de agua por encima del 53 %; b) otra zona de cristal líquido hexagonal (H_1), que se extiende desde relaciones S/(S+O) de 1 hasta 0.92 y con un contenido de agua de entre 30 y 53 %; c) otra zona de cristal líquido cúbico (I), que se extiende desde relaciones S/(S+O) de 0.93 hasta 0.87 y con un contenido de agua de entre 37 y 54 % d) otra amplia zona de líquido isotrópico (L^*) a bajas concentraciones de agua, en el que habrá micelas inversas en la zona de alto contenido en grasa (e incluso microemulsión W/O) y otra de micelas directas en la zona con mayor contenido en tensioactivo y agua.

El resto del diagrama corresponde a dos zonas multifásicas que se diferencian en la presencia de cristal líquido (M_{CL}) o la ausencia del mismo (M). En la región multifásica con cristal líquido aparecen situaciones de equilibrio con mezcla de líquido isotrópico y cristal líquido, y otras de comportamiento más complejo. Por otro lado, dentro de la región M, existe una gran zona de emulsión O/W, la mayoría de la cual con el tiempo

tiende a separarse dando lugar a una emulsión O/W y a un exceso de aceite, cuya extensión depende de la composición. Es importante indicar que en la zona cercana a W_m , con concentraciones de agua superiores al 70 % y relaciones S/(S+O) por encima de 0.70 se ha observado la existencia de una zona con una situación de equilibrio consistente en una gran parte de líquido isotrópico (W_m) y un muy pequeño exceso de emulsión O/W.

En este sistema, la microemulsión O/W es capaz de solubilizar cantidades de grasa de hasta casi un 5 % con un contenido en tensioactivo del 40 %. Por otra parte la zona anteriormente descrita, en la que coexisten en el equilibrio una microemulsión O/W y una pequeña fracción de emulsión O/W, es capaz de “solubilizar” hasta un 15 % de trioleína, con un porcentaje de tensioactivo de sólo el 5 %, usando el término solubilizar al no haberse observado la aparición de una fase separada de grasa con el tiempo.

4.5.3.2. Comportamiento fásico a 30°C del sistema Agua / GlucoPON 650 / Trioleína.

Se estudió el comportamiento fásico a 30 °C del sistema Agua / GlucoPON 650 / Trioleína por el método de valoración o titración, descrito en el apartado 2.8.2. Este método consiste en la adición de agua a mezclas de aceite y tensioactivo (O-S). Este estudio se complementó con otro paralelo sobre el comportamiento fásico de los sistemas binarios agua / tensioactivo, tensioactivo / aceite y agua / aceite. Con el propósito de delimitar con más exactitud el límite de la zona de microemulsión O/W, se partió de mezclas con diferentes relaciones tensioactivo / grasa y un contenido en agua mayor del 40 %, aumentando el número de puntos experimentales en el diagrama en la zona de interés para nuestro objetivo. Los puntos experimentales y las fases presentes en cada uno de ellos se hayan recogidas en la *Tabla IV.78*. El diagrama de fases ternario resultante se muestra en la *Figura IV.77*.

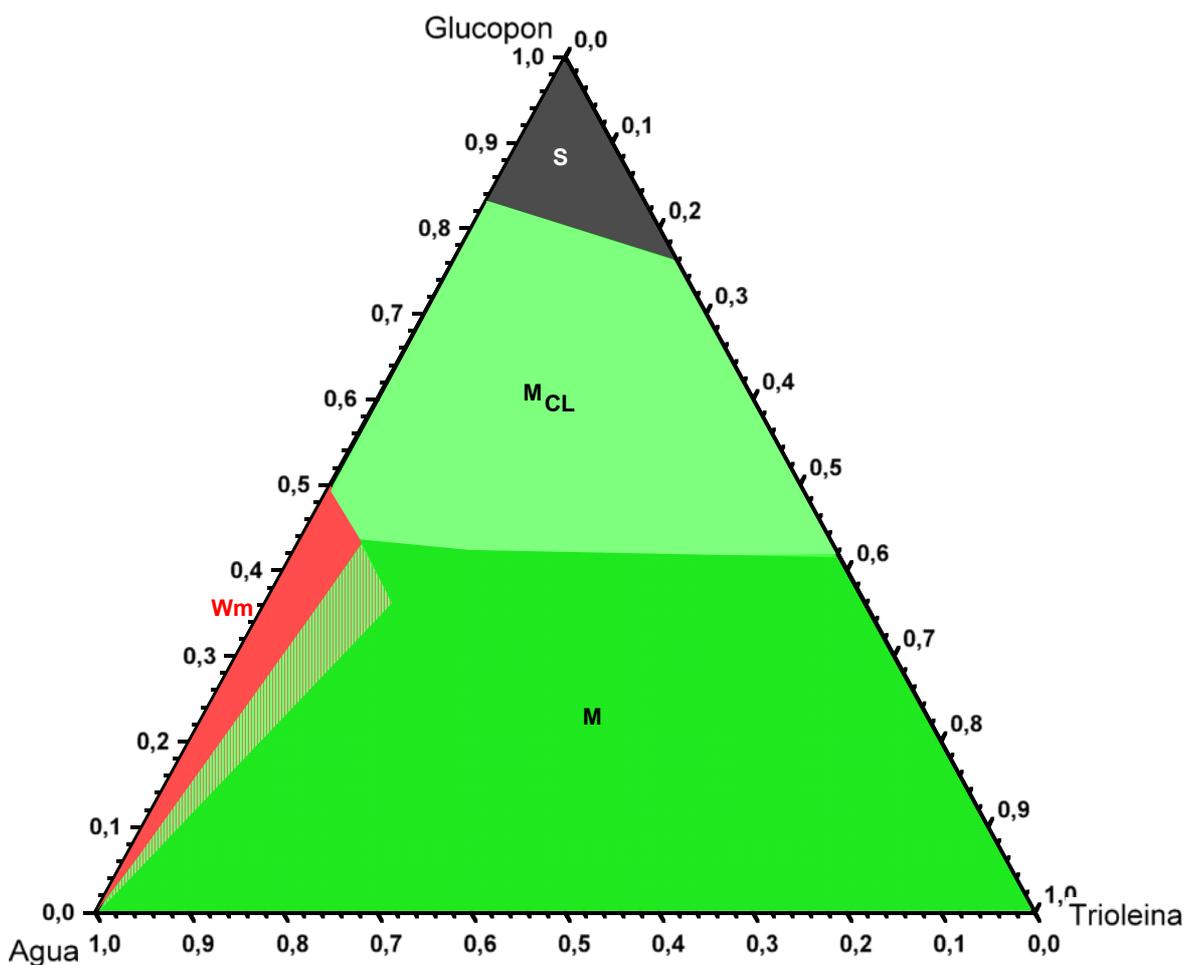


Figura IV.77: Diagrama de fases del sistema Agua / GlucoPON 650 / Trioleína a 30 °C. Leyenda: W_m : fase líquida isotrópica transparente (Microemulsión O/W); M: Región multifásica; M_{CL} : Región multifásica con cristal líquido; S: presencia de fase sólida.

R = (O / O+S)												
0.97	0.93	0.89	0.82	0.79	0.75	0.70	0.63	0.53	0.42	0.30	0.15	0.00
AGUA AÑADIDA (%)												
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.3	3.0	3.1	3.1	3.2	3.3	2.7	3.1	2.2	2.0	2.3	1.1	0.9
8.4	10.6	11.6	11.1	12.3	11.9	10.1	11.3	8.3	7.6	8.4	4.4	1.9
14.1	17.1	18.4	18.1	19.5	19.3	16.4	20.4	15.6	14.1	14.1	9.1	2.8
22.3	25.8	26.5	27.5	29.3	29.7	25.3	28.2	23.1	21.3	22.3	15.9	3.7
32.3	34.2	36.1	36.2	35.1	35.9	33.6	32.7	27.8	26.0	23.2	26.0	5.2
43.1	43.0	42.3	41.7	43.7	38.3	39.8	34.2	31.1	27.4	27.7	36.4	10.7
49.2	48.1	47.1	45.1	44.1	42.7	41.3	38.8	34.5	29.7	32.8	44.5	15.4
51.0	50.0	49.3	47.1	46.1	44.9	43.3	42.2	37.9	32.9	37.3	50.9	18.8
55.1	54.3	53.1	51.6	50.7	49.7	47.7	47.6	43.5	38.5	44.9	59.2	23.8
58.6	57.7	56.4	55.4	54.5	53.9	51.5	52.1	48.3	43.3	55.3	66.5	29.3
62.2	61.4	60.7	59.3	58.6	58.0	55.5	57.8	54.2	49.4	88.3	76.9	37.6
67.1	66.5	66.4	64.6	64.1	63.6	61.2	67.5	61.9	57.2	89.7	80.2	41.5
67.1	84.6	66.4	88.6	64.1	63.6	61.2	67.5	61.9	57.2	90.8	86.9	49.4
76.2	87.1	78.7	89.4	71.3	72.0	73.9	75.6	70.2	66.0	93.2	94.2	57.7
83.6	89.8	83.3	90.9	76.5	76.5	77.0	79.8	75.7	76.9	96.8	97.1	62.9
86.2	91.5	87.5	92.5	87.2	89.8	83.3	84.6	83.6	80.2	99.9	99.8	65.6
90.5	94.3	90.8	94.9	90.5	90.8	87.5	89.8	86.2	86.7			89.9
94.2	97.2	93.9	96.9	94.2	93.9	90.8	91.5	90.5	94.3			99.0
97.2	98.1	96.5	97.8	97.2	96.5	93.9	94.3	94.2	97.8			
98.5	99.8	98.8	98.9	98.4	98.5	98.1	97.2	99.6	99.6			
99.9	99.9	99.8	99.9	99.8	99.8	99.9	99.7					

Tabla IV.78: Comportamiento fásico del sistema Agua / GlucoPON 650 / Trioleína a 30 °C. Puntos experimentales usados para la determinación del diagrama de fase ternario.

Observando el diagrama se aprecia la existencia de sólo una región de una fase en la zona de bajas concentraciones de grasa y concentraciones de agua por encima del 50 %, la cual corresponde a una microemulsión O/W (W_m). El resto del diagrama corresponde a varias zonas multifásicas: una en la que se ha observado la presencia de cristal líquido (M_{CL}), que se encuentra situada para concentraciones de tensioactivo de entre 30 y 50 % y a lo largo de todo el rango de relaciones tensioactivo / grasa; otra, en la zona de bajas concentraciones de agua y alta concentración en tensioactivo, en la que hay sólido presente (S) y una tercera zona (M), la más extensa, conformada principalmente por emulsiones O/W y W/O.

En la región de microemulsión O/W en la zona de bajas concentraciones de grasa (W_m) se llega a solubilizar hasta casi un 8 % de trioleína. Esta zona aparece para relaciones S/(S+O) mayores de 0.86. Sin embargo, la mayor parte del diagrama estudiado corresponde a una región multifásica (M), cuya composición de equilibrio

sólo ha sido establecida de manera aproximada. No obstante sí se ha observado nítidamente que con el paso del tiempo aparecen regiones isotrópicas que, en el caso de relaciones $S/(S+O)$ mayores de 0.70, podrían corresponderse a microemulsiones O/W que estarían en equilibrio con emulsiones O/W. Al aumentar la proporción de grasa respecto de la de tensioactivo se observa una fase en la parte superior de las muestras que corresponde a un exceso de grasa. Este exceso aumenta al hacerlo la proporción de grasa respecto a la de tensioactivo. Dentro de esta región se ha observado una zona (indicada con aspecto rayado en el diagrama de fases) de aspecto casi isotrópico que se extiende en paralelo a la región W_m pero a relaciones menores $S/(S+O)$ y en la que se llega a solubilizar hasta un 14 % de trioleína. Posiblemente esta zona corresponda a una nanoemulsión, conclusión a la que se llega comparando su aspecto con el de nanoemulsiones descritas para otros sistemas y comprobando la estabilidad de la misma a lo largo del tiempo. Finalmente en la zona del diagrama con relaciones $S/(S+O)$ cercanas a 0, la región multifásica observada posiblemente corresponda a una emulsión W/O y a un exceso de agua, que se observa en la parte inferior de los tubos que contienen las muestras. Las distintas fases se han determinado por inspección visual y por microscopía óptica.

La región en la que hay presente sólido no se ha estudiado con mayor detenimiento dada su complejidad, típica de mezclas de alquilpoliglucósidos, y dado que por su reducido contenido en agua las posibles aplicaciones se alejan de nuestros objetivos.

A la vista de ambos diagramas, se concluye que es posible lograr la solubilización de cantidades considerables de trioleína en sistemas ternarios con agua y tensioactivo, tanto en regiones de microemulsión O/W como en regiones multifásicas con alto contenido en micromulsión O/W o emulsiones O/W. De gran importancia es apuntar que todo ello se puede conseguir a una temperatura cercana a la ambiental y con un único tensioactivo: Glucopon 650 o Findet 1214N/23. El no necesitar la presencia de un cotensioactivo es igualmente importante.

Además el hecho de que uno de los tensioactivos sea un alquilpoliglucósido y otro un alcohol graso etoxilado, cuyos comportamientos fásicos se consideran independientes y dependientes de la temperatura respectivamente, hace que podamos disponer de una zona de microemulsión O/W presumiblemente insensible a la temperatura [von Rybinski & Hill, 1998] en el caso del Glucopon 650 y otra sensible para el Findet 1214N/23, lo cual también amplía las posibilidades de aplicación de las zonas de microemulsión O/W halladas.

Por otra parte cabe indicar, y según se ha demostrado en bibliografía para el caso de alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados [[Kahlweit et al., 1995](#); [Ryan & Kaler, 2001](#); [Rosen & Sultana, 2001](#); [Ryan et al., 1997](#)], que el efecto sinérgico del uso de ambos tensioactivos en las proporciones adecuadas seguramente podrá mejorar la extensión de las zonas de solubilización y microemulsión, tal y como ha sido probado en aplicaciones de lavado [[Altmajer-Vaz, 2004](#)].

4.6. SOLUBILIZACIÓN DE UN PIGMENTO EN MICROEMULSIONES O/W.

El objetivo de esta investigación es estudiar la solubilización del pigmento *C.I. Natural Orange 2* en microemulsiones O/W que experimenten una transición de fases a altas temperaturas para lograr una alta impregnación del pigmento sobre fibras de lana e incluso sobre muestras tintadas.

Para conseguir este objetivo se siguen los pasos siguientes:

- Elegir una fase grasa adecuada para solubilizar el pigmento.
- Realizar y analizar los diagramas de fases ternarios agua / tensioactivo / fase grasa para localizar las zonas de existencia de microemulsiones O/W.
- Determinar las temperaturas de desaparición de dichas zonas para los distintos sistemas estudiados, analizando la influencia de la presencia del pigmento en el sistema y de las condiciones experimentales en las que se va a llevar a cabo la tinción.
- Igualmente se intentará estudiar el mecanismo de transmisión de pigmento desde las microemulsiones hacia la lana.

4.6.1. Elección del disolvente adecuado para la fase grasa.

En primer lugar, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo de materiales y métodos (*apartado 2.8.1.*), se midió la solubilidad del pigmento purificado en varios disolventes obteniéndose los resultados en la *Tabla IV.79* [Paul et al., 2005]. La solubilidad del pigmento aumenta según el siguiente orden: agua < decano < miristato de isopropilo < alcohol bencílico. La solubilidad del pigmento fue mayor en un orden de magnitud en el alcohol bencílico que en el decano y en el miristato de isopropilo, y por consiguiente se seleccionó como el componente oleoso para el estudio de la solubilización del pigmento en microemulsiones O/W.

Disolvente	Solubilidad (%)
Agua	0.02
Decano	2.04
Miristato de isopropilo	6.36
Alcohol bencílico	33.50

Tabla IV.79: Solubilidad máxima del pigmento natural en varios disolventes a 25 °C.

4.6.2. Selección de los tensioactivos por su punto de enturbiamiento.

En segundo lugar se determinaron visualmente las temperaturas de transición de una a dos fases para distintos sistemas Agua / Tensioactivo / Alcohol bencílico con 99 % de agua y una relación aceite:tensioactivo, $R \sim 0.3$; (siendo R la relación entre la masa de la fase oleosa y el total de la suma de fase oleosa y tensioactivo del sistema).

Se usaron varios tensioactivos del tipo alcohol graso etoxilado (ver *Tabla IV.80*) para seleccionar entre ellos los más adecuados para estudiar su comportamiento fásico en un sistema ternario junto con agua y alcohol bencílico.

TENSIOACTIVO	Fórmula	HLB	$R=O/(O+S)$	Temperatura de transición
Synperonic A11	$C_{13-15}OE_{11}$	13.9	0.31	~84 °C
Synperonic A20	$C_{13-15}OE_{20}$	16.2	0.30	>105 °C
Brij 35	$C_{12}OE_{23}$	16.9	0.30	~91 °C
Brij 78	$C_{18}OE_{20}$	15.3	0.31	>105 °C

Tabla IV.80: Temperaturas de transición en sistemas Agua / Tensioactivo / Alcohol bencílico y propiedades de los tensioactivos presentes.

A la vista de los resultados se eligen dos tensioactivos para el sistema, uno con el punto de turbio por debajo de 85 °C y otro por encima de 95 °C, siendo éstos los dos tensioactivos de tipo Synperonic, el A11 y el A20, respectivamente. Se elige la temperatura de 85 °C como referencia puesto que es la temperatura a la que se realizan los ensayos de tinción con el pigmento que se va estudiar.

4.6.3. Comportamiento fásico a 25°C del sistema Agua / Synperonic A11 / Alcohol bencílico.

A continuación, se estudió el comportamiento fásico a 25 °C del sistema Agua / SynperonicA11 / Alcohol bencílico por el método de valoración o titración, descrito en el *apartado 2.8.1*. Este método consiste en la adición de agua a mezclas de aceite y tensioactivo (O-S). Este estudio se complementó con otro estudio paralelo del comportamiento fásico de los sistemas binarios agua / tensioactivo, tensioactivo / aceite y agua / aceite (respectivamente eje S-W, eje S-O y eje W-O del diagrama de

fases ternario). Con el propósito de delimitar con más exactitud el límite de la zona de microemulsión O/W se adicionó alcohol bencílico a mezclas S-W con alto contenido en agua (entre 90 y 99 %), aumentando el número de puntos experimentales en el diagrama. Los puntos experimentales y las fases presentes en cada uno de ellos se hayan recogidas en la *Tabla IV.81*. El diagrama de fases ternario resultante se muestra en la *Figura IV.78*.

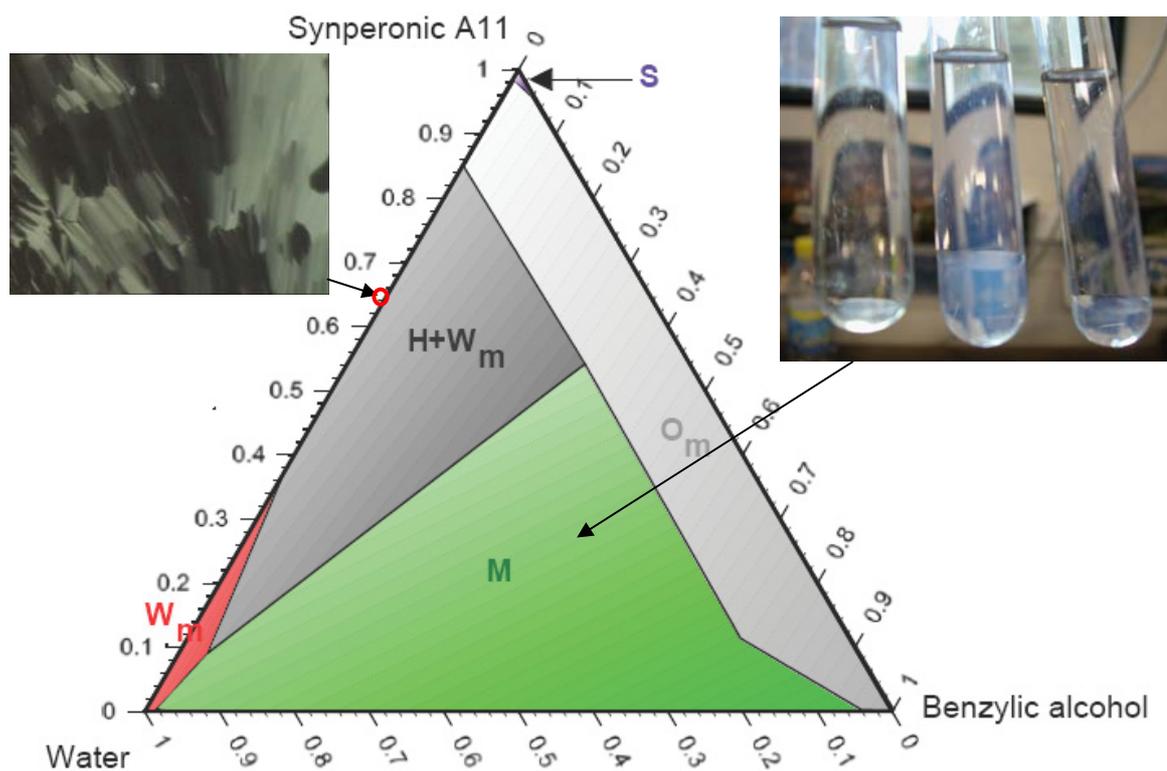


Figura IV.78: Diagrama de fases del sistema Agua / Synperonic A11 / Alcohol bencílico a 25°C. Leyenda: O_m : fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión W/O); W_m : fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión O/W); M: Región multifásica; S: fase sólida; H: fase de cristal líquido hexagonal (microfotografía representativa con indicación de la composición).

Lo más destacable de este diagrama ternario es que hay tres regiones de una fase: a) una de microemulsión W/O en la zona de bajas concentraciones de agua (O_m), en la que se llega a solubilizar hasta un 17 % de agua en casi todo el rango de relaciones tensioactivo/aceite; b) otra zona de sólido a altas concentraciones de tensioactivo y poca presencia de agua y aceite (S) y c) otra zona de microemulsión O/W en la zona de concentraciones de aceite por debajo del 8 % y de relaciones W-S por encima del 60 % en agua (W_m), en la que la máxima cantidad de alcohol bencílico solubilizado es de un 7 %wt con una relación S/W 5/95. Las distintas fases se han

determinado por inspección visual y por microscopía óptica, usando polarizadores cruzados para detectar birrefringencia y la presencia de cristales líquidos.

R = (O / O+S)									
0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
AGUA AÑADIDA (%)									
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.92	61.83	28.57	33.33	33.33	39.76	31.51	41.18	35.90	39.02
1.89	76.42	44.44	52.83	54.13	55.36	48.98	47.92	60.63	55.75
2.76	81.82	54.95	61.83	65.03	73.82	66.67	58.33	73.26	65.03
3.70	88.18	69.14	86.56	71.10	76.96	75.61	72.83	80.54	71.59
5.20	90.10	77.27	89.15	78.99	78.17	81.88	81.68	85.80	80.77
6.19	94.00	82.01	92.09	84.47	82.08	84.98	87.37	90.08	91.21
7.56	95.85	86.15	94.07	88.29	87.18	88.53	88.79	93.93	96.14
8.15	97.41	89.04	95.90	90.93	90.46	90.94	93.46	94.92	97.01
9.87	98.12	92.84	96.62	91.76	91.67	94.08	94.32	96.50	97.81
10.69	98.48	94.87	97.56	92.51	92.71	95.78	95.94	96.65	98.05
13.17	98.86	96.67	98.28	93.81	96.25	95.98	96.29	96.84	98.07
15.36	98.91	97.81	98.54	94.61	97.05	96.08	98.13	97.99	98.87
17.10	99.00	98.21	98.80	95.46	98.07	97.35	98.70	98.82	99.00
18.77	99.00	98.63	98.87	96.45	98.32	98.18	98.93	99.00	
23.81		98.91	98.96	97.24	98.69	98.50	99.00		
29.32		98.93	99.00	97.54	98.81	98.72			
34.50		99.00		98.22	98.94	98.84			
37.65				98.68	98.99	98.94			
41.50				98.87	99.00	98.99			
49.44				98.97		99.00			
53.70				99.00					
55.79									
57.70									
62.93									
64.48									
65.59									
89.97									
99.00									

O_m: fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión W/O).
W_m: fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión O/W).
M: Región multifásica.
S: fase sólida.
H+W_m: fase de cristal líquido hexagonal + microemulsión O/W.

Tabla IV.81: Comportamiento físico del sistema Agua / Synperonic A11 / Alcohol bencílico a 25°C. Puntos experimentales usados para la determinación del diagrama de fase ternario.

El resto del diagrama corresponde a zonas multifásicas: a) una gran zona de emulsión O/W, que con el tiempo tiende a separarse dando lugar a una emulsión O/W

y a un exceso de aceite; y b) una zona donde coexisten una fase de cristal líquido hexagonal y microemulsión O/W, capaz de solubilizar hasta un 38 wt% de aceite a una relación 80/20 de tensioactivo/agua.

En la *Figura IV.79* se presenta el diagrama de fases ternario ampliado para la zona con una concentración de agua del 90 %. Puede apreciarse como sólo las relaciones aceite-tensioactivo 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 pertenecen a la zona de microemulsión (W_m), mientras que al 99 % todas las relaciones, incluida la de 0.9, pertenecen a dicha zona.

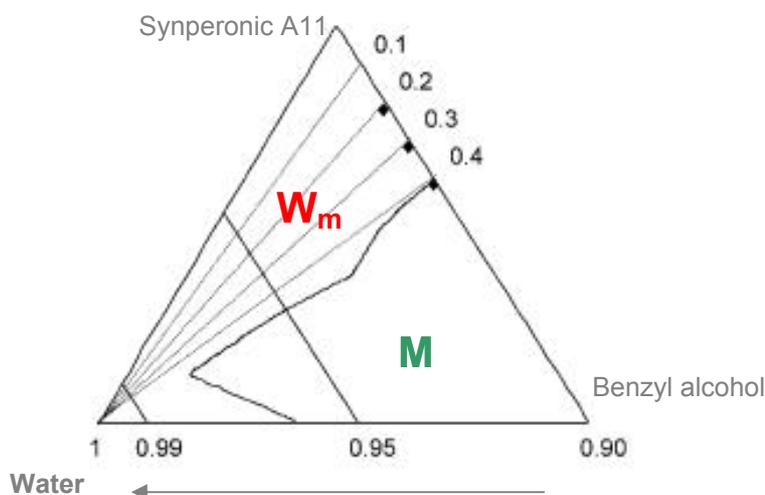


Figura IV.79: Zona de alto contenido en agua del diagrama de fases del sistema Agua / Synperonic A11 / Alcohol bencílico a 25°C.

4.6.4. Comportamiento fásico a 25°C del sistema agua / Synperonic A20 / alcohol bencílico

Siguiendo el mismo procedimiento experimental (detallado en el *apartado 2.8.1.*) se determinó el comportamiento fásico a 25 °C del sistema Agua / Synperonic A20 / Alcohol bencílico. Con objeto de disminuir el error experimental y determinar los límites de las regiones con mayor precisión, se repitió el estudio de las fases, partiendo de mayores cantidades iniciales de las mezclas aceite-tensioactivo, disminuyendo la influencia de cada gota de agua añadida y su porcentaje en peso sobre el total. Los puntos experimentales y las fases presentes en cada uno de ellos se hayan recogidas en la *Tabla IV.82*. El diagrama de fases ternario resultante se muestra en la *Figura IV.80*.

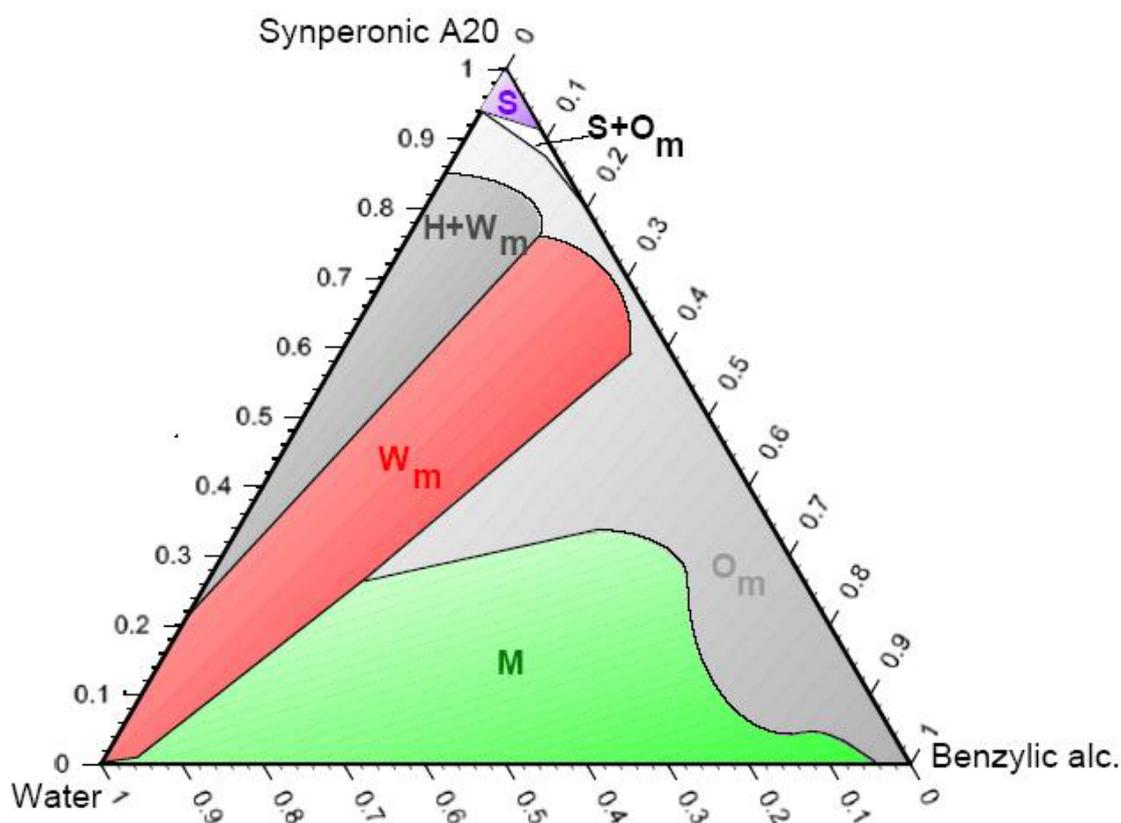


Figura IV.80: Diagrama de fases del sistema Agua / Synperonic A20 / Alcohol bencílico a 25°C. Leyenda: O_m : fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión W/O); W_m : fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión O/W); M: Región multifásica; S: fase sólida; H: fase de cristal líquido hexagonal.

Observando el diagrama se aprecia la existencia de tres regiones de una fase: a) una de microemulsión W/O en la zona de bajas concentraciones de agua (O_m), aunque en relaciones tensioactivo/aceite en torno a 50/50 la cantidad de agua solubilizada casi alcanza el 60 %; b) otra zona de sólido a altas concentraciones de tensioactivo y poca presencia de agua y aceite (S) y c) otra zona de microemulsión O/W (W_m), en la que la cantidad de alcohol solubilizada es de hasta casi el 40 % en un amplio rango de relaciones másicas agua/tensioactivo de hasta 4/96.

El resto del diagrama corresponde a zonas multifásicas: a) una gran zona de emulsión O/W, la mayoría de la cual con el tiempo tiende a separarse dando lugar a una emulsión O/W y a un exceso de aceite, no habiendo determinado el equilibrio de la otra parte de esta región (M); b) una zona de coexistencia de micelas inversas y un sólido con un alto contenido en tensioactivo ($S+O_m$) y c) una zona donde coexisten una fase de cristal líquido hexagonal y microemulsión O/W ($H+W_m$), donde las cantidades de aceite solubilizadas alcanzan el 20 %.

R = (O / O+S)									
0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
AGUA AÑADIDA (%)									
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.75	21.88	17.36	39.02	21.88	24.24	21.26	24.81	27.01	20.63
7.14	35.90	29.38	56.14	35.90	39.02	35.06	39.76	42.59	34.21
11.14	43.82	42.66	56.14	53.27	54.55	52.83	56.14	56.90	51.92
15.38	50.50	55.40	68.55	61.83	64.54	65.28	67.32	76.08	65.03
18.53	60.63	71.75	77.17	68.94	72.68	87.34	73.26	89.63	71.10
21.45	67.74	78.54	94.36	74.09	88.01	89.18	78.45	94.46	84.57
25.68	71.75	83.50	96.81	79.17	88.86	92.32	81.82	96.08	89.90
30.33	76.85	86.49	99.00	91.27	89.43	93.12	89.13	96.13	92.55
37.14	88.29	89.15		94.80	92.45	93.33	91.50	96.18	95.37
42.98	95.85	90.89		98.06	95.70	99.00	93.00	99.00	96.35
45.03	97.76	98.35		99.00	99.00		94.76		96.95
46.94	98.39	99.00					95.14		97.11
52.43	99.00						99.00		97.15
63.90									99.00
70.20									
74.92									
79.89									
99.90									

O_m: fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión W/O).
W_m: fase líquida isotrópica transparente e incolora (Microemulsión O/W).
M: Región multifásica.
S: fase sólida ; **S+O_m:** microemulsión W/O com sólido presente.
H+W_m: fase de cristal líquido hexagonal + microemulsión O/W.

Tabla IV.82: Comportamiento físico del sistema Agua / Synperonic A20 / Alcohol bencílico a 25°C. Puntos experimentales usados para la determinación del diagrama de fase ternario.

En este sistema, la microemulsión O/W es capaz de solubilizar cantidades mayores de tensioactivo y aceite (hasta un 98% de la mezcla S-O para S/O en el rango (80/20-60/40). Por otra parte, para una concentración de agua del 90 %, sólo las relaciones aceite-tensioactivo 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 pertenecen en la zona de microemulsión O/W, mientras que al 99 % todas las relaciones, incluida la de 0.9, pertenecen a dicha zona, tal y como sucede para el caso del Synperonic A11.

4.6.5. Influencia de la temperatura en el comportamiento físico.

A continuación se estudió el comportamiento físico en función de la temperatura para los sistemas Agua / SynperonicA11 / Alcohol bencílico y Agua /

SynperonicA20 / Alcohol bencílico con el objeto de determinar el rango de temperaturas en el que existe la microemulsión O/W como fase única. Para ello se prepararon en tubo de vidrio sellado muestras con un 99 % de agua y una cantidad total de 5 gramos. Se estudió un rango de temperatura entre 20-100 °C y un valor de las relaciones aceite-tensioactivo, $R=O/(O+R)$, entre 0 y 1 (con incrementos de 0.1). Las temperaturas de aparición de la zona multifásica para los 2 sistemas estudiados se encuentran recogidas en las *Tablas IV.83 y IV.84* se muestran gráficamente en la *Figura IV.81*. El cambio desde una zona a la otra viene dado por la turbidez observada en las muestras, que denota la aparición de una segunda fase. En el sistema con Synperonic A20 no se observaron cambios en ninguna de las muestras por debajo de 100 °C, temperatura a la que finaliza el estudio de estos sistemas.

Synperonic A11		Synperonic A20	
R	Temperatura (°C)	R	Temperatura (°C)
0.0	88	0.0	> 100
0.1	86	0.1	> 100
0.2	85	0.2	> 100
0.3	84	0.3	> 100
0.4	83	0.4	> 100
0.5	81	0.5	> 100
0.6	78	0.6	> 100
0.7	76	0.7	> 100
0.8	73	0.8	> 100
0.9	69	0.9	> 100
1.0	100	1.0	> 100

Tablas IV.83 y IV.84: Influencia de la temperatura en el comportamiento fásico de sistemas agua (99 %) / tensioactivo no iónico / alcohol. Temperatura de desestabilización de la microemulsión: a) Synperonic A11 (izqda.) y b) Synperonic A20 (dcha.).

Los resultados obtenidos indican que a bajas temperaturas el tensioactivo y el alcohol son miscibles y se observa una fase de microemulsión O/W en todo el rango aceite/tensioactivo. Sin embargo, al incrementar la temperatura, la solubilidad del aceite en la microemulsión en muestras con R entre 0 y 0.9 disminuye. Es así que aparece turbidez indicando la presencia de varias fases: una microemulsión O/W y un exceso de aceite. La transición desde la región de una fase hacia la región de dos fases se produce a menores temperaturas a medida que la R aumenta, aumentando bruscamente entre 0.9 y 1, donde la relación es muy rica en alcohol.

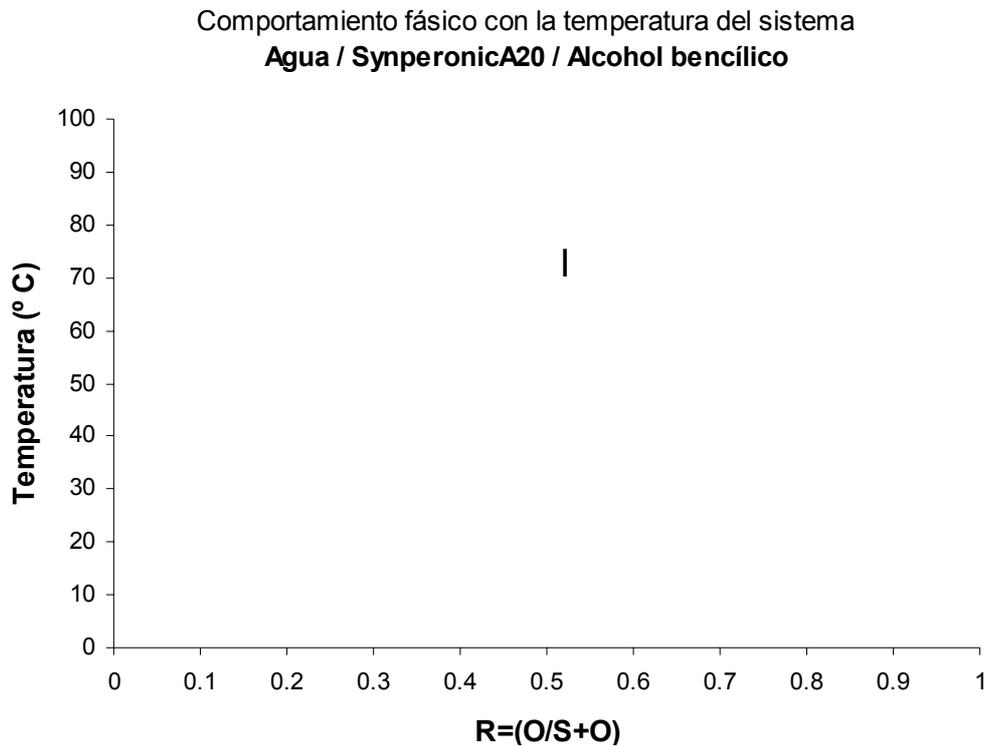
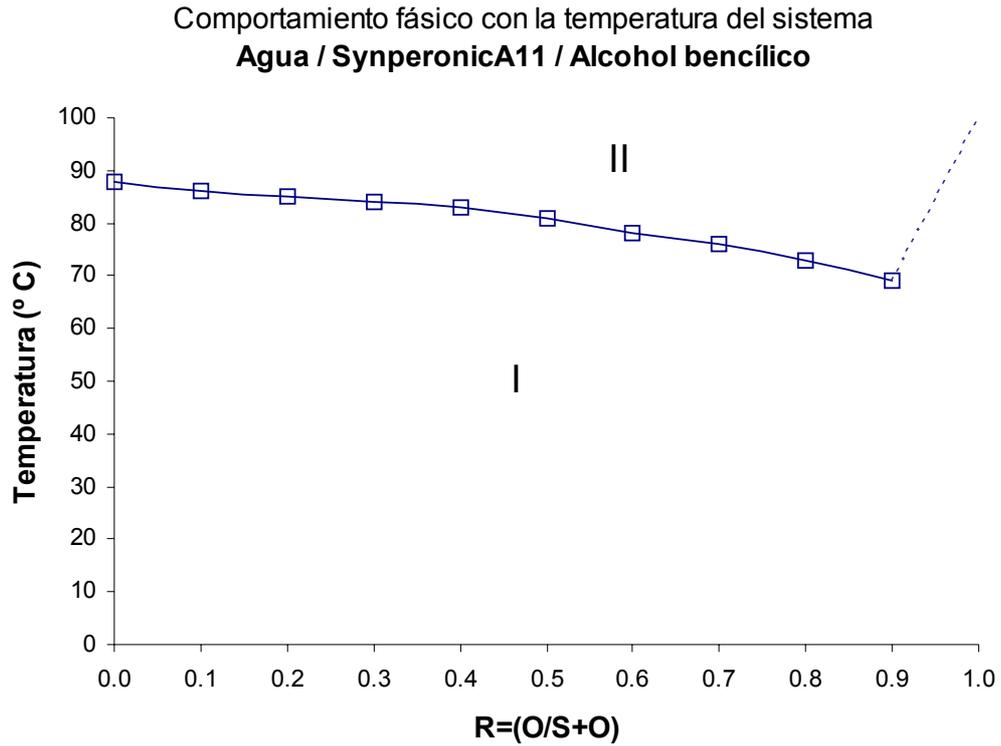


Figura IV.81 Diagrama de fase pseudobinario de los sistemas: **a)** (arriba) Agua / SynperonicA11 / Alcohol bencílico y **b)** (abajo) Agua / SynperonicA20 / Alcohol bencílico con una concentración de agua del 99 wt % en función de la temperatura y de la relación $O / (O+S)$. I y II indican zonas en las que hay presentes una o dos fases.

4.6.6. Influencia de la temperatura y de la presencia de Ácido acético 0.017 M en el comportamiento fásico.

Con el objeto de acercarse a las condiciones reales en las que se realizan las tinciones, se estudió el comportamiento fásico en función de la temperatura para los sistemas Ácido acético 0.017 M / SynperonicA11 / Alcohol bencílico y Ácido acético 0.017 M / SynperonicA20 / Alcohol bencílico con un 99 % de ácido acético 0.017 M. (a esa concentración de ácido acético el pH es de 3.28). Se estudió un rango de temperatura entre 20-100 °C y un valor de las relaciones aceite:tensioactivo, $R=O/(O+R)$, de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.9 y 1.0. Las temperaturas de aparición de la zona multifásica se muestran en las *Tablas IV.85 y IV.86* y en la *Figura IV.82*. Como se puede apreciar en las figuras, no se obtienen cambios significativos respecto al sistema con agua.

Synperonic A11		Synperonic A20	
R	Temperatura (°C)	R	Temperatura (°C)
0.1	86	0.1	> 100
0.2	84	0.2	> 100
0.3	82	0.3	> 100
0.4	81	0.4	> 100
0.9	71	0.9	> 100
1.0	100	1.0	> 100

Tablas IV.85 y IV.86: Influencia de la temperatura y la presencia de ácido acético 0.017 M en el comportamiento fásico de sistemas agua (99 %) / tensioactivo no iónico / alcohol. Temperatura de desestabilización de la microemulsión: a) Synperonic A11 (izqda.) y b) Synperonic A20 (dcha.).

El comportamiento es prácticamente igual que en el caso de agua pura y, por consiguiente, la presencia de ácido acético no parece tener ninguna influencia sobre el comportamiento fásico y las temperaturas de transición del sistema.

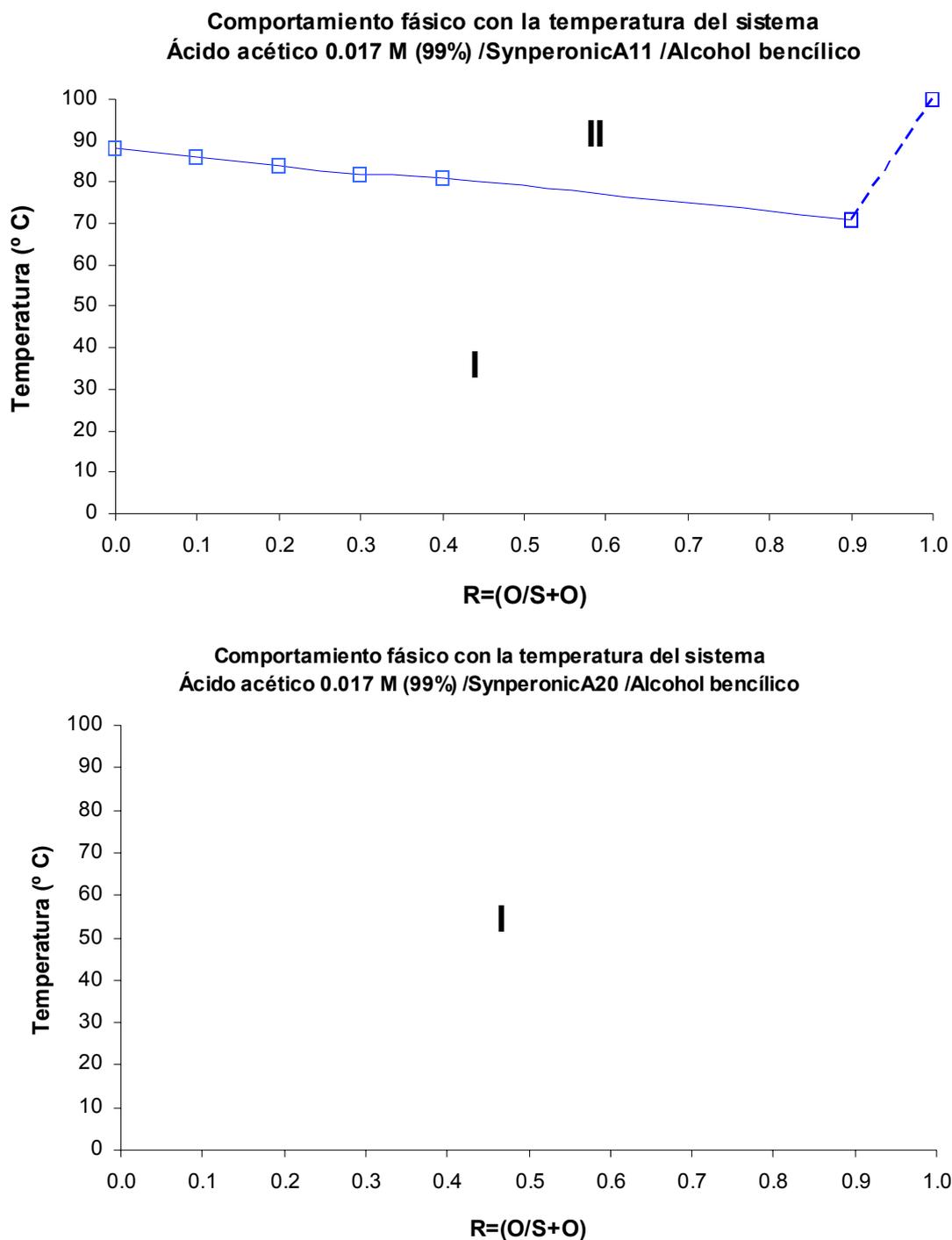


Figura IV.83 Diagrama de fase pseudobinario de los sistemas: **a)** (arriba) Ácido acético 0.017 M / SynperonicA11 / Alcohol bencílico y **b)** (abajo) Ácido acético 0.017 M / SynperonicA20 / Alcohol bencílico con una concentración de agua del 99 wt % en función de la temperatura y de la relación $O / (O+S)$. I y II indican zonas en las que hay presentes una o dos fases.

4.6.7. Influencia de la temperatura y de la presencia del pigmento, 0.1 %, en el comportamiento fásico.

Dado que el estudio realizado está encaminado a la solubilización del pigmento, como parte de la optimización de un proceso de tinción sobre muestras textiles, se determinó también el comportamiento fásico en función de la temperatura para los sistemas Ácido acético 0.017 M / SynperonicA11/ Alcohol bencílico / pigmento (0.1%) y Ácido acético 0,017 M / SynperonicA20 / Alcohol bencílico / pigmento (0.1 %) con un 99 % de ácido acético 0.017 M. Se estudió un rango de temperatura entre 20-100 °C y un valor de las relaciones aceite-tensioactivo, $R=O/(O+R)$, entre 0 y 1 (con incrementos de 0.1).

En primer lugar, usando el SynperonicA11, se intenta solubilizar el pigmento añadiendo todos los componentes y agitando después para formar la microemulsión. Se observan grandes cantidades de pigmento depositadas en el fondo y paredes del tubo, lo que indica que el pigmento no se solubiliza con este procedimiento.

Llegados a este punto se realizaron varias pruebas para determinar el mejor modo de solubilizar el pigmento en la microemulsión O/W del sistema Ácido acético 0.017 M / Synperonic A11/ Alcohol bencílico al 99 % de solución acuosa de ácido acético, obteniéndose resultados satisfactorios.

Solubilizando el pigmento sobre el alcohol bencílico y, a continuación, preparando la microemulsión por adición del tensioactivo (la cantidad viene dada según el correspondiente R a estudiar) junto con la disolución del ácido acético 0.017 M, se consigue la solubilización completa del pigmento (0.1 %), aunque sólo tras calentar levemente a 70 °C y dejar enfriar de nuevo hasta 25 °C.

Este procedimiento de preparación permite solubilizar también el pigmento usando como tensioactivo el Synperonic A20, aunque en ambos casos sólo desde valores de $R=0$ hasta $R=0.5$ dada la gran reducción de la solubilidad del pigmento observada, anteriormente vista en el trabajo previo de Paul et al. (2005). Las muestras con ambos tensioactivos, una vez así preparadas, permanecen estables y sin depósitos de pigmento. Se muestra la fotografía de los sistemas preparados según este procedimiento en la *Figura IV.84*.

La adición del pigmento sobre la microemulsión ya formada sólo consigue una solubilización parcial, lo que indica la existencia de alguna clase de impedimento para atravesar la película de tensioactivo que rodea a los dominios oleosos. Igualmente la formación de grumos de pigmento en contacto con el agua, con muy difícil resolubilización, influye en este proceso.

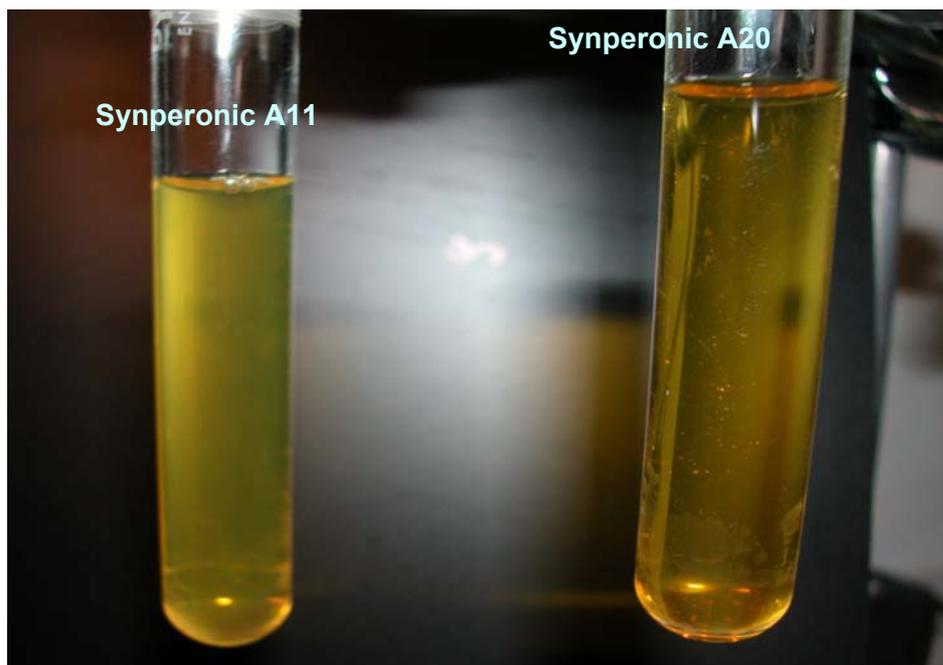


Figura IV.84: Fotografía de las microemulsiones O/W con el pigmento solubilizado.

Una vez que se logra solubilizar el pigmento en la microemulsiones O/W, se prepararan, según el procedimiento definido, muestras con $R=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.45 del sistema Ácido acético 0.017 M (99%) / SynperonicA11 / Alcohol bencílico / pigmento (0.1%), para el estudio del comportamiento fásico en función de la temperatura entre 20 y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados se muestran en las *Tablas IV.87 y IV.88* y en la *Figura IV.85* en la que los cambios desde una zona a la otra vienen dados por la turbidez observada en las muestras. El cambio en el aspecto no es tan claro y es menos reproducible que en los sistemas sin pigmento.

Syperonic A11	
R	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
0.00	75
0.10	77
0.20	79
0.30	77
0.40	72
0.45	57

Syperonic A20	
R	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
0.12	121
0.30	109
0.42	105
0.45	104
0.52	103
0.53	102

Tablas IV.87 y IV.88: Comportamiento fásico de los sistemas Ácido acético 0.017 M (99%) / tensioactivo no iónico / alcohol bencílico / pigmento (0.1%) en función de la temperatura. Temperatura de desestabilización de la microemulsión: a) Synperonic A11 (izqda.) y b) Synperonic A20 (dcha.).

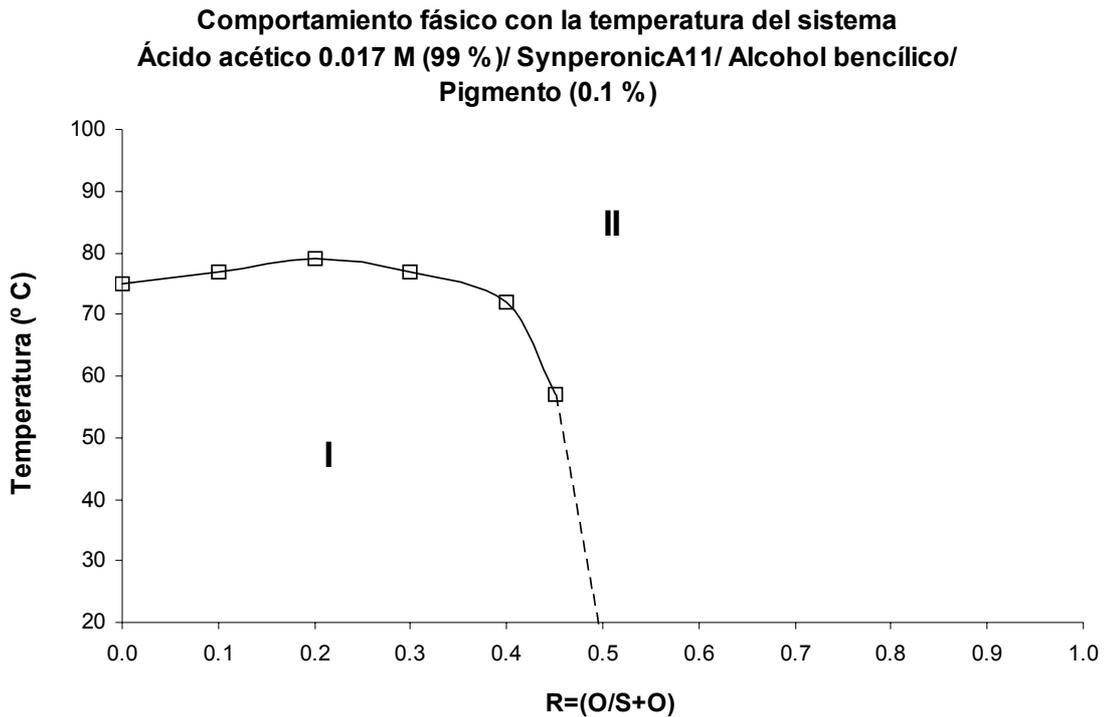


Figura IV.85: Diagrama de fase pseudobinario del sistema Ácido acético 0.017 M / Synperonic A11 / Alcohol bencílico / pigmento (0.1 %) con 99 wt % de fase acuosa en función de la temperatura y de la relación $O / (O+S)$. I y II indican zonas en las que hay presentes una o dos fases.

A la vista de los resultados podemos afirmar que la presencia del pigmento provoca una disminución de las temperaturas de desestabilización de la microemulsión O/W, produciéndose la transición desde la región de una fase a la multifásica a una temperatura de en unos 75 °C en muestras con R entre 0 y 0.4, mientras que para R mayores las temperaturas caen bruscamente, de manera que para R mayores, incluso a temperatura ambiente, hay varias fases presentes.

En el sistema Ácido acético 0,017 M / Synperonic A20 / Alcohol bencílico / pigmento (0.1 %) con un 99 % de ácido acético 0.017 M las temperaturas de desestabilización de la microemulsión O/W son menores respecto del sistema sin pigmento, pero hasta que el valor de R no es mayor de 0.5 no caen por debajo de 100 °C, disminuyendo entonces bruscamente.

En la *Figura IV.86* se muestra, para el caso del Synperonic A11, la comparación del comportamiento fásico en función de la temperatura y de la presencia en los sistemas de agua, ácido acético 0.017 M o ácido acético 0.017 M y pigmento (0.1 %).

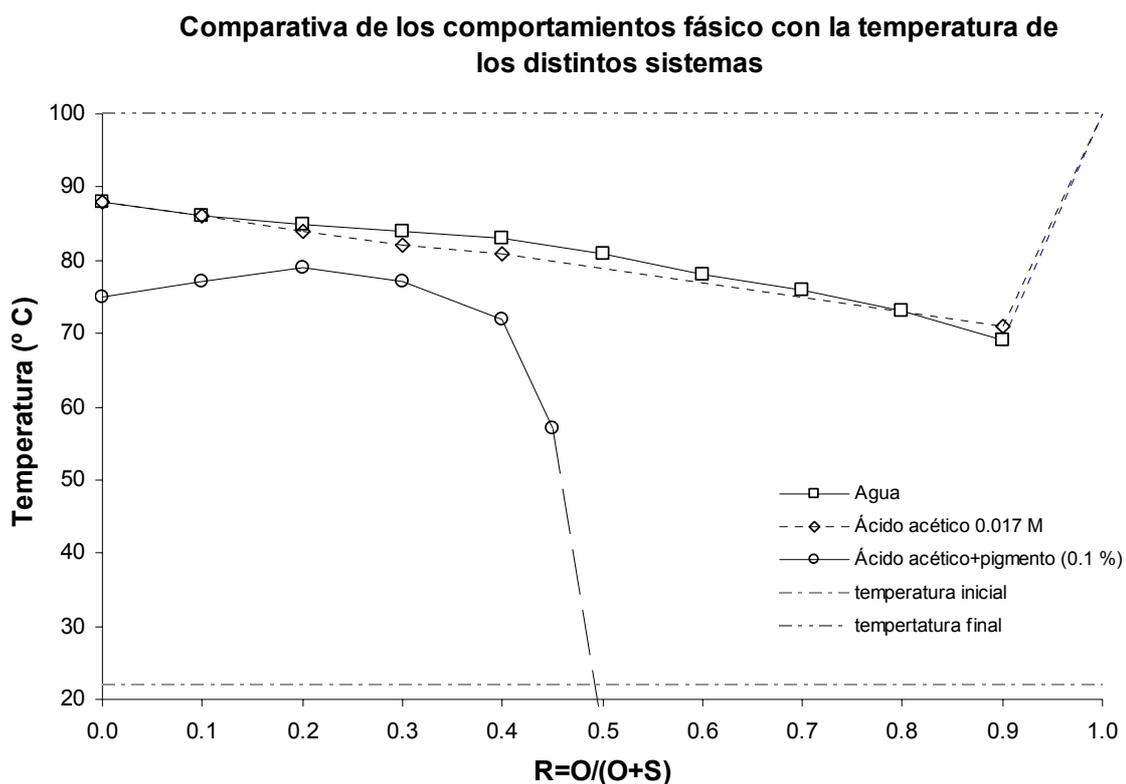


Figura IV.86: Comparativa de los diagramas de fase pseudobinarios fase acuosa (99 wt%) / SynperonicA11 / Alcohol bencílico con y sin pigmento (0.1 %).

Se observa, en general, una disminución de la temperatura de transición respecto de los sistemas sin pigmento solubilizado, que es similar para las muestras con R entre 0 y 0.4 y muy acusada para valores de R mayores de 0.45. Parece evidente que la presencia del pigmento modifica las propiedades de superficie del sistema y posiblemente exista una fuerte interacción con el tensioactivo. Además el hecho de que al reducir la cantidad de tensioactivo, al aumentar R, disminuya la temperatura a la que se desestabiliza la emulsión y aparece turbidez, puede evidenciar la afinidad del pigmento por el tensioactivo, de manera que podría considerarse que la “pseudofase” de tensioactivo que existe entre los dominios acuosos y de grasa tiene cierta capacidad de retener o incorporar moléculas de pigmento a su estructura.

Algunas interacciones pigmento-tensioactivo han sido descritas en bibliografía para sistemas con pigmentos análogos [Wormuth et al., 1990; Díaz & Sanz-Medel, 1986], así como acúmulos, que indican solubilización o retención, de pigmento en la “pseudofase” de tensioactivo [Ortona, 1987; Fujieda 1997]. El carácter anfífilo del pigmento se indica como un factor de gran importancia.

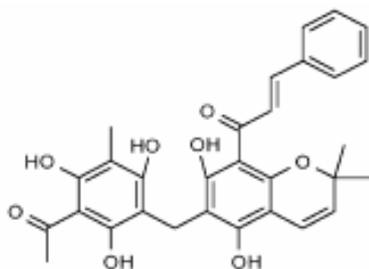


Figura IV.87: Estructura molecular de la Rottlerina, principal componente del pigmento estudiado.

La fase siguiente del estudio consistirá en la realización de ensayos de tinción con algunas muestras de estos sistemas, seleccionadas por su capacidad de solubilización. Se usarán valores de R de 0.2, 0.3 y 0.4 para los sistemas tanto con Synperonic A11 como con Synperonic A20.

4.7. COMPORTAMIENTO FÁSICO DE VARIOS SISTEMAS CATANIÓNICOS ACUOSOS. FASE VESICULAR, TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD Y DEPENDENCIA DEL TIEMPO.

4.7.1. DISOLUCIONES CATANIÓNICAS

Las disoluciones cataniónicas de tensioactivos puros están constituidas por 5 componentes: la sal resultante de la unión de los tensioactivos catiónico y aniónico, el tensioactivo aniónico en forma de anión, el tensioactivo catiónico en forma de catión y los dos contraponos correspondientes. En estos sistemas existe una competencia entre varias interacciones moleculares tales como las de van der Waals, de tipo hidrofóbico, electrostático y/o fuerzas de hidratación, que suele provocar la aparición de una rica variedad de microestructuras; entre otras, las micelas y vesículas cataniónicas o las estructuras de bicapa pueden ser encontradas con mayor frecuencia (*Figura IV.88*). Además, la agregación en estos sistemas acuosos ocurre a concentraciones considerablemente inferiores a las concentraciones micelares críticas de cada uno de los tensioactivos (considerados de modo individual) [Hao et al., 2004a; Herrington et al. 1993], e incluso algunas veces ha sido observado una importante disminución en la temperatura de Krafft (o temperatura de solubilidad). [Tsuji et al., 1978].

Una creciente cantidad de bibliografía al respecto confirma el potencial de los sistemas cataniónicos como detergentes, como agentes formadores de microemulsiones con bajo contenido en tensioactivo [Li & Kunieda, 2003], para la recuperación terciaria de petróleo, como plantillas en la preparación de esferas de sílica gel [Hentze et al., 2003], en sistemas portadores de fármacos [Rosoff, 1996; Ostro, 1987] o formando medios que actúan como microrreactores para química fina [Zasadzinski et al., 1985]

Desde el punto de vista de su distribución de carga y/o su forma las micelas y vesículas cataniónicas parecen ser modelos especialmente semejantes a las biomembranas [Chakraborty & Sarkar, 2004]. Así la "clásica" pareja dodecil sulfato sódico-bromuro de dodeciltrimetilamonio es muy a menudo usada para mimetizar los posibles comportamientos de fase de aquellas. Pero, para progresar en la comparación y mimetización de las biomembranas, deberían ser estudiados otras parejas de tensioactivos con grupos polares más ampliamente implicados en membranas biológicas reales. Por ello se han elegido parejas de tensioactivos formadas por bromuros de alquiltrimetilamonio y laurato sódico, con más probabilidad de existencia en sistemas biológicos reales, para su estudio y comparación con las

parejas de tensioactivos análogas que tenían como cabeza polar el grupo sulfato. Cabe reseñar, por un lado, que el grupo polar trimetilamonio puede ser asimilado en una primera aproximación al grupo colina, y por otro lado que la presencia de ácidos alquilcarboxílicos libres en una membrana celular normal se estima entre un 2 y un 5 % [Boime et al., 1970; van de Vusse et al., 1997], aunque la acción de las fosfolipasas puede provocar un brusco incremento de los ácidos grasos libres y originar una concentración puntual muy elevada.

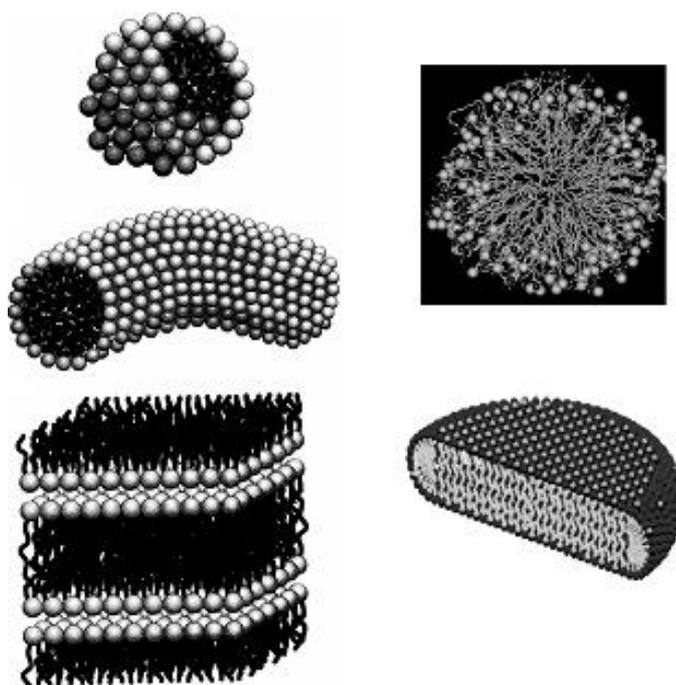


Figura IV.88: Diversas microestructuras de agregación que aparecen en mezclas catiónicas acuosas de tensioactivos.

Hoy en día, existen opiniones enfrentadas en lo referente a la consideración de las vesículas como verdaderas estructuras en equilibrio termodinámico [Laughlin, 1997; Gradzielski, 2003]. Recientemente se ha demostrado la influencia del método y el camino de preparación en el comportamiento fásico observado y en la forma y tamaño de las vesículas formadas [Marques, 2000] y en algunos casos parece clara la existencia de una competición entre la cinética de formación de las vesículas y la precipitación del par catiónico-aniónico [Yaacob & Bose, 1996]. Incluso debe tenerse en consideración que la formación de una micela catiónica necesita un tiempo mucho mayor que el estimado a partir de las velocidades típicas de intercambio de monómeros de tensioactivo entre el seno del medio acuoso y los estados agregados

[Marques, 2000; Chakraborty & Sarkar, 2004]. En la *Figura IV.89* se presenta un posible equilibrio entre distintas especies de una mezcla cataniónica.

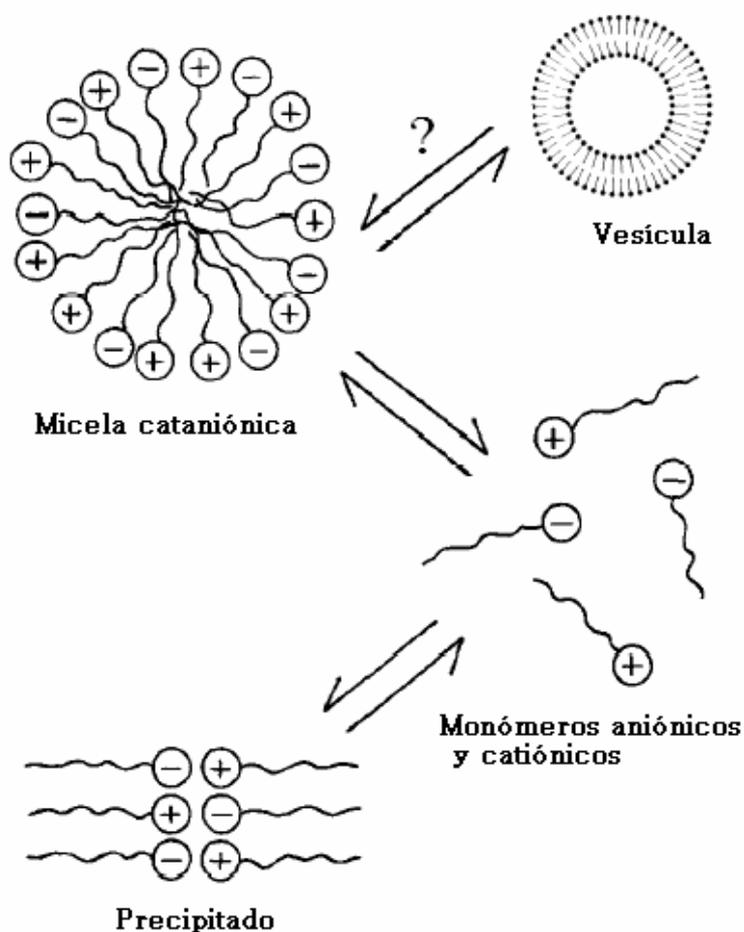


Figura IV.89: posible equilibrio entre distintas especies de una mezcla cataniónica.

A la vista de las distintas opiniones y resultados indicados, parece que el estado de equilibrio en este tipo de sistemas no está totalmente definido o al menos es bastante cuestionable [Laughlin, 1997; Gradzielski, 2003; Hao et al., 2004b], y por ello en este trabajo se ha introducido el tiempo como un parámetro de estudio. De este modo, los comportamientos físicos se describen no solamente en función de la temperatura y la relación molar tensioactivo aniónico/tensioactivo catiónico, sino también en función del tiempo de vida, aspecto no estudiado normalmente en bibliografía.

Por otra parte, tampoco es frecuente hallar en la bibliografía estudios sobre mezclas cataniónicas centrados en los efectos de las estructuras moleculares de los

tensioactivos que las forman, y la mayoría de los estudios encontrados fijan su atención en la influencia de la longitud de la cadena alquílica [Yatcilla et al., 1996; Patist, 1997; Silva & Marques, 2005], siendo escasos los estudios sobre la influencia del grupo polar, aunque se ha demostrado que dicha influencia puede ser grande [Chen et al., 2004; Jokela & Jonsson, 1988; Minardi, 2002]. Por esta razón se ha planteado la modificación del grupo polar en los tensioactivos aniónicos empleados, usando el grupo sulfato y el carboxilato.

4.7.2. COMPORTAMIENTO FÁSICO DE MEZCLAS CATANIÓNICAS. TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD.

Se ha estudiado el comportamiento fásico en función de la temperatura de disoluciones acuosas de mezclas cataniónicas constituidas por un tensioactivo aniónico y otro catiónico. Se ha prestado especial atención a la temperatura a la cual deja de existir precipitado y se observa una mezcla isotrópica, posiblemente micelas cataniónicas o/y vesículas, definiéndose como temperatura de solubilidad de la mezcla cataniónica, T_s . Esta temperatura podría considerarse análoga a la conocida temperatura de Krafft, T_K , de los tensioactivos aniónicos.

Así dos tensioactivos aniónicos, el laurato sódico (SLa) y el laurilsulfato sódico (SDS), separadamente, se mezclarán con tensioactivos catiónicos de diferente longitud de cadena alquílica (desde C_{12} hasta C_{16}): bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para investigar la influencia de la longitud de la cadena alquílica del catión y la influencia de la cabeza polar del anión (sulfato o carboxilato) en el comportamiento fásico. Además para analizar la influencia de la longitud de la cadena alquílica del del tensioactivo aniónico el DTAB se mezclará con varios tensioactivos aniónicos derivados de ácidos grasos (desde C_{12} hasta C_{18}): el miristato sódico (SMy), el palmitato sódico (SPa) y el estearato sódico (SSt).

Para la preparación de las muestras se usaron disoluciones madre de todos los tensioactivos con una concentración del 1 % en peso, previamente elaboradas, utilizándose agua doblemente destilada (el agua purificada se obtiene de un sistema Milli-Q de Millipore con una conductividad eléctrica menor de $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), que fueron equilibradas a 20 °C y almacenadas hasta su estudio. Las características y los suministradores de los diferentes tensioactivos empleados están recogidos en la *Tabla II.2 del Capítulo 2*. Todos se usaron tal y como se recibieron.

Para determinar la influencia de la composición de cada sistema todas las medidas de las temperaturas de solubilidad en los sistemas mencionados se efectuaron a una serie de muestras con diferentes fracciones molares del tensioactivo aniónico (X), incluyendo las correspondientes a los tensioactivos puros, X=1 y X=0, pero manteniendo constantes la concentración total de tensioactivo (1 % en peso).

Las determinaciones se repitieron tras un cierto período de tiempo (25-30 días y 50-55 días) para analizar la posible importancia de la cinética en el comportamiento fásico de estos sistemas.

Una vez preparadas las muestras a temperatura ambiente se procedía a mantenerlas a 0 °C durante unas 5 horas, tras de lo cual se comenzaba el estudio del comportamiento fásico de las mismas en función de la temperatura (entre 0 y 90 °C). La velocidad aproximada de incremento de la temperatura fue de unos 0.5 °C/minuto y las determinaciones se realizaron por observación visual y, en su caso, por la observación entre polarizadores cruzados. Se consideró que en todas las muestras que contenían una disolución isotrópica y aspecto azulado había vesículas presentes, tal y como había sido observado previamente por [Herrington et al. \(1993\)](#).

En la (*Figura IV.90*) se ha representado para los sistemas estudiados la temperatura de solubilidad (T_S) en función de la fracción molar de tensioactivo aniónico (X), un fenómeno observado en todos ellos es que, en torno a la zona de equimolaridad entre los tensioactivos catiónico y aniónico, se alcanza siempre un máximo en T_S que está en la mayoría de los casos por encima de los 100 °C. De este modo los valores de T_S en torno a la equimolaridad son mayores para las mezclas catiónicas que para los tensioactivos por separado. Este máximo se haya en la zona de fracciones molares en la que normalmente aparece precipitación a temperatura ambiente para sistemas de este tipo, con un precipitado formado por el par tensioactivo aniónico-tensioactivo catiónico.

Sin embargo, un resultado muy interesante de las observaciones es la existencia, para los sistemas de SLa con DTAB, SLa con TTAB y SLa con CTAB así como en el sistema de SDS con DTAB, de una “depresión” en la temperatura de solubilidad en la zona con predominancia de tensioactivo aniónico (de un modo general en una fracción molar del tensioactivo aniónico de entre 0.65 y 0.85), que incluso permanece inalterada tres meses después de la preparación de las muestras. Se ha elegido la denominación “*depresión*” puesto que en la zona en cuestión la T_S es inferior a la del tensioactivo aniónico y en algunos casos también a la del catiónico.

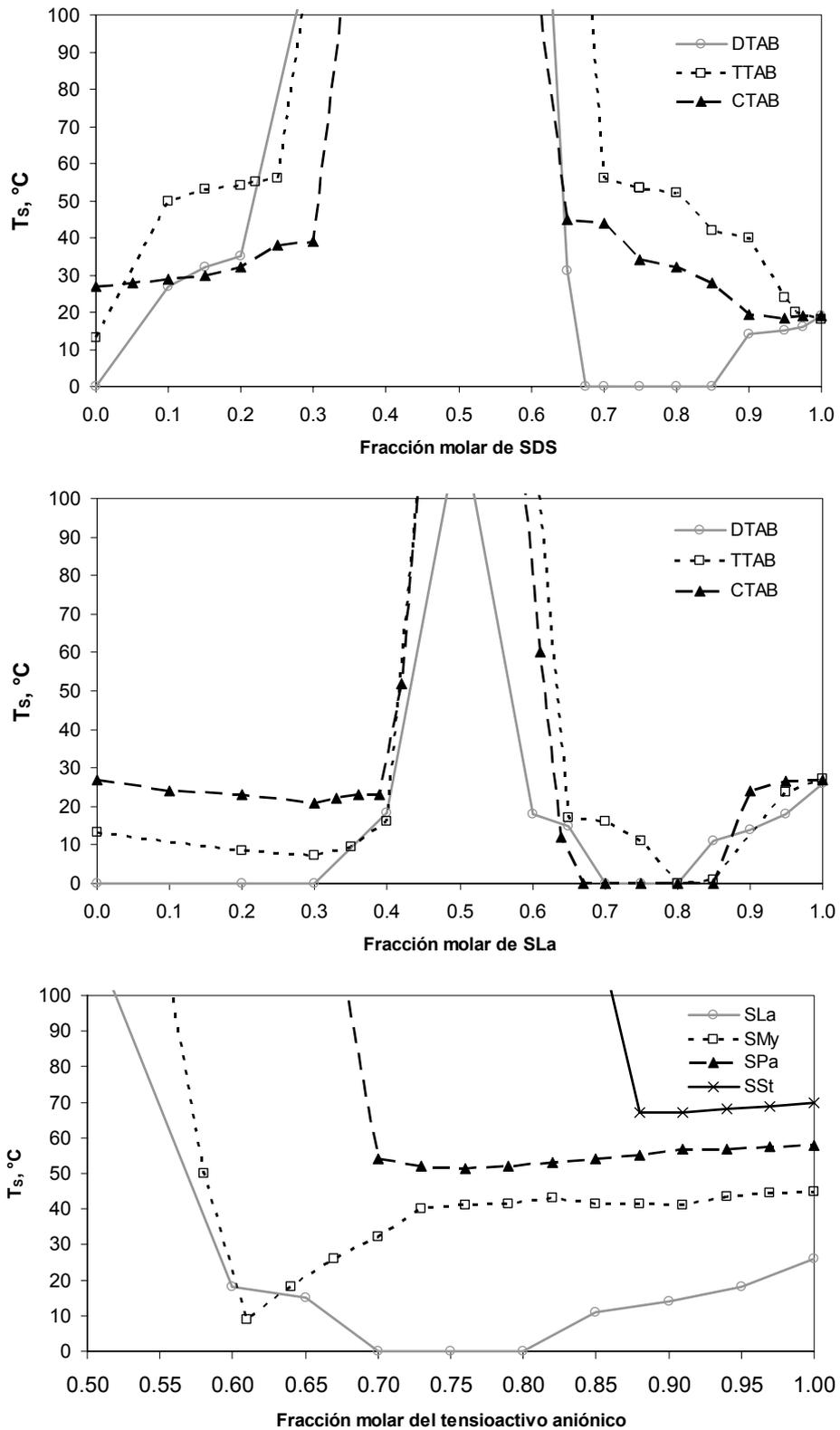


Figura IV.90: Temperatura de solubilidad de los sistemas: (a) SDS/alquilTAB, (b) SLa/alquilTAB and (c) Carboxilato sódico/DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % en peso y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

• Influencia de la longitud de cadena de tensioactivo aniónico. Sistemas alquilcarboxilato sódico/bromuro de dodeciltrimetilamonio/agua

Se evalúa en este apartado la influencia de la longitud de la cadena alquílica del tensioactivo aniónico, para lo que se han empleado una serie de carboxilatos de sodio desde 12 átomo de carbono hasta 18 (correspondientes a los ácidos grasos saturados laúrico, mirístico, palmítico y esteárico) mezclados uno a uno con DTAB. En este caso se ha reducido el estudio a la zona con fracciones molares del tensioactivo aniónico > 0.50 con el objeto de aumentar el número de puntos experimentales en dicha zona. Las temperaturas de solubilidad obtenidas se presentan en la *Figura IV.90c*. En los cuatro sistemas estudiados existe un área con vesículas, indicada en la *Figura IV.91*, la cual aparece a fracciones molares del tensioactivo aniónico más elevadas cuanto más larga es la cadena carbonada del carboxilato. Al igual que en el resto de sistemas estudiados en este trabajo aparece una zona alrededor de la equimolaridad en la que T_S es mayor que $100\text{ }^\circ\text{C}$. Esta zona aumenta su extensión cuando lo hace la longitud de la cadena carbonada del carboxilato.

En todos los casos hay una región, que disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica del carboxilato, en la que la T_S es menor que la T_K de los tensioactivos aniónicos. En el sistema con SMy, para $0.58 < X < 0.75$, existe una “depresión” en la T_S que se mantiene más de 2 meses después de la preparación de las muestras, hecho similar al ya observado para el sistema con DTAB y SLa para el rango aproximado $0.65 < X < 0.85$.

En las mezclas con SLa y SMy se ha observado la presencia de una fase lamelar por debajo de $30\text{ }^\circ\text{C}$ en dos áreas: una cercana a la equimolaridad y otra cercana a la zona del tensioactivo aniónico puro; en el caso de SPa la presencia se ha detectado solamente para temperaturas por debajo de $1\text{ }^\circ\text{C}$ y cerca de la equimolaridad, siendo además más débil la birrefringencia observada.

Para finalizar este apartado es importante reseñar que en algunas muestras, con fracciones molares del tensioactivo aniónico mayores de 0.70, de los sistemas SPa-DTAB y SMy-DTAB aparecieron biomorfos, que fueron observados al microscopio y mostraron una apariencia de agregados esféricos independientes con varias capas (pudiendo asemejarlos a ovillos de lana) y con un diámetro aproximado de entre 1 y 2 mm. Estos biomorfos pueden ser análogos a lo que había sido previamente observado en 1991 por Scamehorn en sistemas con SDS y definidos como bolas de gel flotantes de varios tamaños. [Amante et al., 1991]. También Hayer et al. en 1961 describen algo semejante.

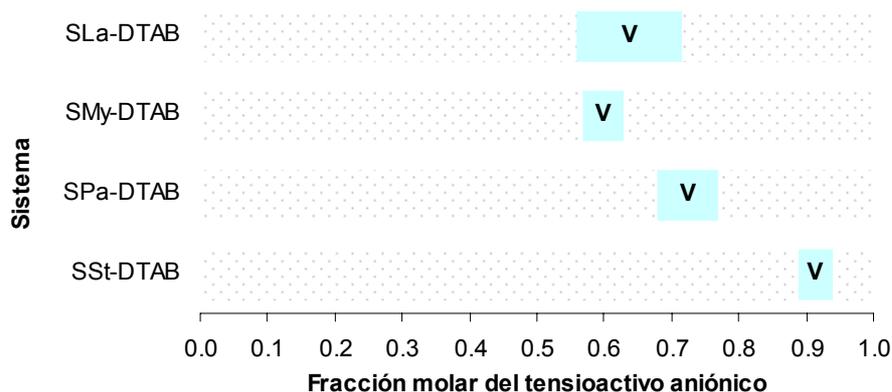


Figura IV.91: Área de existencia de vesículas en función de la fracción molar del tensioactivo aniónico en los sistemas carboxilato sódico-DTAB.

- Influencia de la longitud de cadena de tensioactivo catiónico. *Sistemas Laurato sódico/bromuro de alquiltrimetilamonio/agua.*

En la *Figura IV.90b* puede verse como en todos los sistemas SLa-xTAB la T_S es menor que la temperatura de Krafft del tensioactivo aniónico puro ($T_{K,SLa}$) en la región con mayor contenido en tensioactivo aniónico y superior que la T_K del tensioactivo catiónico puro. Se han encontrado vesículas localizadas en zonas del diagrama de fases situadas a ambos lados del área central de altas temperaturas de solubilidad en un rango de fracciones molares del tensioactivo aniónico de aproximadamente entre 0.60-0.70 y 0.40-0.45; en todos los casos la zona con presencia de vesículas está más extendida en la parte de mayor contenido en tensioactivo aniónico.

En los tres sistemas con SLa (*Figura IV.90b*) se ha encontrado un brusco descenso de las T_S en un rango de fracciones molares del tensioactivo aniónico alrededor de 0.76, siendo un poco menos extenso en el caso de la mezcla de SLa con DTAB. Las muestras con composiciones en torno a la equimolaridad no aparecen completamente turbios o con separación de fases (si bien en el caso del sistema con TTAB parece algo más pronunciado), sino que tienen un aspecto azulado y ligeramente turbio. Se ha descrito en bibliografía [Chen et al., 2002] un sistema en el que no aparece la precipitación para mezclas equimolares de tensioactivos aniónicos y catiónicos semejantes a los aquí estudiados. A 30 °C para el sistemas SLa/DTAB los resultados obtenidos en lo referente a la extensión de la región isotrópica coinciden con los publicados por Yin et al. en 2002.

• Influencia de la longitud de cadena de tensioactivo catiónico. Sistemas Dodecilsulfato sódico/bromuro de alquiltrimetilamonio/agua

En los sistemas SDS-xTAB (*Figura IV.90a*) la T_S es mayor que la temperatura de Krafft de los tensioactivos catiónicos puros en la región rica en tensioactivo catiónico y mayor también que la temperatura de Krafft del tensioactivo aniónico puro ($T_{K,SDS}$) en la región rica en tensioactivo aniónico, excepto para el sistema con DTAB, en el que las temperaturas de solubilidad disminuyen (apareciendo una depresión similar a la que aparece con SLa) bruscamente en un rango de fracciones molares de tensioactivo aniónico cercanas a 0.75.

La presencia de vesículas se confirma a ambos lados del área central de insolubilidad en las zonas con fracciones molares del tensioactivo aniónico de 0.65-0.70 (aproximadamente la misma zona en la que fueron encontradas por [Herrington et al. en 1993](#)) y, por otro lado, en un pequeño intervalo alrededor de 0.35. En los diagramas de fases de estos sistemas el área de vesículas en la zona de mayor presencia de tensioactivo aniónico es considerable y la secuencia entre las diferentes fases observadas, así como sus límites, a lo largo del eje de la fracción molar de tensioactivo aniónico es muy clara, como se pone de manifiesto en la *Figura IV.92*, que muestra un patrón de las diferentes fases presentes, que es similar al publicado anteriormente para otras mezclas catiónicas semejantes [[Zemb et al., 1989](#); [Kaler et al., 1992](#); [Bergstroem et al. 1999](#)].

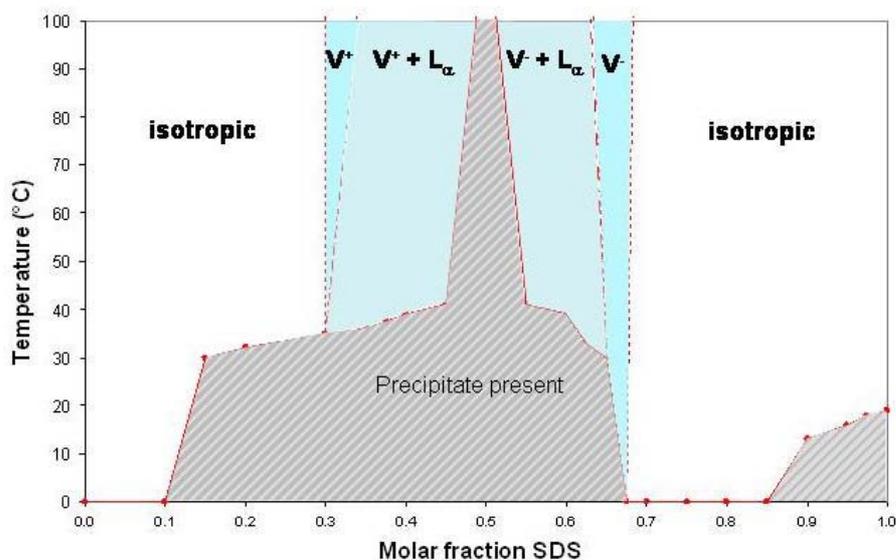


Figura IV.92: Esquema general del comportamiento fásico de las mezclas catiónicas estudiadas; V: fase isotrópica que contiene vesículas; L_α : presencia de cristal líquido lamelar.

Las muestras con composiciones cercanas a las equimolaridad son completamente turbias y puede observarse en ellas una importante fracción de precipitado (zona de color gris rayada en la gráfica), aunque hay dos regiones, a ambos lados de la zona anterior (que contienen vesículas catiónicas con predominancia de moléculas de tensioactivo catiónico, o aniónico, y fase de cristal líquido laminar, representadas por $V^+ + L_\alpha$ y $V^- + L_\alpha$, respectivamente), en las que la turbidez no es tan pronunciada y el precipitado es bastante menos abundante. En estas dos regiones ($V^+ + L_\alpha$ y $V^- + L_\alpha$) no es fácil determinar si las muestras contienen una única fase o bien una dispersión metaestable de dos fases, tal y como fue descrito por [Herrington et al. \(1993\)](#). Junto a esta dos regiones, alejándonos de la zona de equimolaridad, existen dos pequeñas zonas de fase vesicular (V^+ y V^-) y entre éstas y $X=0$ por un lado y $X=1$ por el otro aparece una zona de líquido isotrópico que corresponde a una disolución de micelas catiónicas, que conviven en las zonas más cercanas a las disoluciones de los tensioactivos puros con micelas catiónicas o aniónicas, según la zona del diagrama. La transición entre micelas y vesículas transcurre a través de micelas tipo bastón.

• Influencia del grupo polar del tensioactivo aniónico. Comparación entre los sistemas con SLa y SDS

La presencia de SLa en los sistemas estudiados parece inducir la disminución de las temperaturas de solubilidad respecto de los puntos de Krafft de los tensioactivos catiónico y aniónico por separado, pero el SDS, excepto para una pequeña región del sistema con DTAB, induce T_S superiores a los puntos de Krafft. Las diferencias entre sistemas con distintos grupos polares pueden llegar a ser muy importantes, aun siendo aparentemente mínima la diferencia entre los mismos [[Chen et al., 2004](#)]. El tamaño y la capacidad de hidratación se consideran factores determinantes [[Jokela & Jonson, 1988](#)]

El área con presencia de vesículas (*Figuras IV.95a y IV.95b*) es un poco mayor y tiene un aspecto completamente isotrópico y azulado en las mezclas con SLa, mientras que en las que tienen SDS, aunque el aspecto es azulado, no es completamente isotrópico, existiendo una sutil turbidez probablemente debida a la presencia de una fracción de cristal líquido laminar. En este caso se considerará de

hecho un sistema bifásico con una cinética lenta de transformación entre ambas fases (fragmentos de cristal líquido laminar y vesículas catiónicas).

En los sistemas tanto con SDS como con SLa la presencia de TTAB parece promover mayores T_S en el área de fracciones molares de tensioactivo aniónico > 0.5 , incluso más que las que aparecen cuando los sistemas contienen CTAB (con dos átomos de carbono más en la cadena alquílica). Por otra parte los sistemas con TTAB muestran una gran área con cristal líquido lamelar en la zona de fracciones molares de tensioactivo aniónico comprendida entre 0 y 0.40. Esta diferencia en el comportamiento fásico viene dada entre otros posibles factores por el diferente acoplamiento a un sistema reticular, dado que cadenas simétricas se acoplarán mejor que las que no lo son [Yatcilla et al.,1996; Herrington et al., 1993; Tomasic et al., 1999]. Las cadenas asimétricas se adecuan mejor a una estructura altamente curvada curva como la de las vesículas.

4.7.3. VARIACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FÁSICO CON EL TIEMPO. APROXIMACIÓN A LA CINÉTICA DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS.

Las determinaciones de la temperatura de solubilidad fueron repetidas a lo largo del tiempo para detectar posibles cambios en las fases presentes. Como se puede apreciar en las *Figura IV.93*, en todos los sistemas laurato sódico / bromuro de alquiltrimetilamonio se ha detectado a lo largo del tiempo una pequeña variación en T_S . En el sistema TTAB/SLa la T_S ha aumentando con el tiempo en la zona con predominancia de tensioactivo aniónico, mientras que para el sistema con DTAB la cinética parece ser más rápida y los cambios son despreciables porque el sistema alcanza rápidamente un estado aparentemente muy estable.

Analizando las *Figuras IV.93 y IV.94* se aprecia como las variaciones acaecidas en los valores de T_S en las sucesivas determinaciones en función del tiempo han sido más importantes en los sistemas con SDS que en los que tienen SLa. Los sistemas que tienen SDS han mostrado T_S bajas justo después de la preparación y durante dos meses experimentaron una continua evolución hacia temperaturas mayores, mientras que las muestras con SLa han mostrado, hasta tres meses desde la preparación una cinética más rápida y las T_S alcanzadas después de aproximadamente una semana son casi constantes después de tres meses.

En ambos tipos de sistemas cuanto más larga es la cadena carbonada del tensioactivo catiónico (DTAB $<$ TTAB $<$ CTAB) más lenta parece ser la cinética, y, por otro lado, las muestras situadas en la zona con mayor contenido en tensioactivo

catiónico evolucionaron más rápidamente hacia un estado, en el que permanecieron sin cambios, lo que parece indicar que la cinética es más rápida en dicha zona y lleva a pensar en la existencia de diferencias entre micelas catiónicas según estén constituidas por una mayor parte de monómeros aniónicos o catiónicos, es decir según sea la relación molar de ambos tensioactivos en la muestra. Esta diferencia parece estar basada en la diferente densidad de carga superficial de las micelas, la hidratación de las mismas y la diferente área superficial por molécula de tensioactivo [Regev & Khan, 1996; Edlund et al., 1997; Sierra et al., 2004]. Se ha demostrado que los tensioactivos catiónicos tienen mayor tendencia a incorporarse a micelas catiónicas que los aniónicos [Filipovic et al., 1995].

Por todo ello puede establecerse que el comportamiento cinético es más lento en el sistema con SDS.

Para los sistemas tensioactivo aniónico / bromuro de dodeciltrimetilamonio, y fijándonos en las Figuras IV.96a hasta IV.96d se han observado algunas variaciones con el tiempo de las T_s en mayor o menor medida en todas las mezclas, aunque la cinética parece ser más rápida para SPa-DTAB que para SMy-DTAB (diferenciándose las cadenas carbonadas del tensioactivo aniónico y catiónico en 4 y 2 carbonos respectivamente). Este último hecho sucede de manera análoga si en lugar de modificar la longitud de cadena del tensioactivo aniónico modificamos la del tensioactivo catiónico: así la cinética es más rápida para el sistema SLa-CTAB (diferencia de 4 carbonos) que para el SLa-TTAB (diferencia de 2 carbonos). Este hecho demuestra que la diferencia entre las cadenas carbonadas de los tensioactivos que constituyen la mezcla catiónica tiene influencia sobre la cinética, además de tener influencia en el comportamiento fásico de las mezclas, tal y como indican algunos estudios que relacionan la estabilidad con esta diferencia en la longitud de las cadenas y con las longitudes de cadena en sí [Yatcilla et al., 1996 ; Herrington et al., 1993].

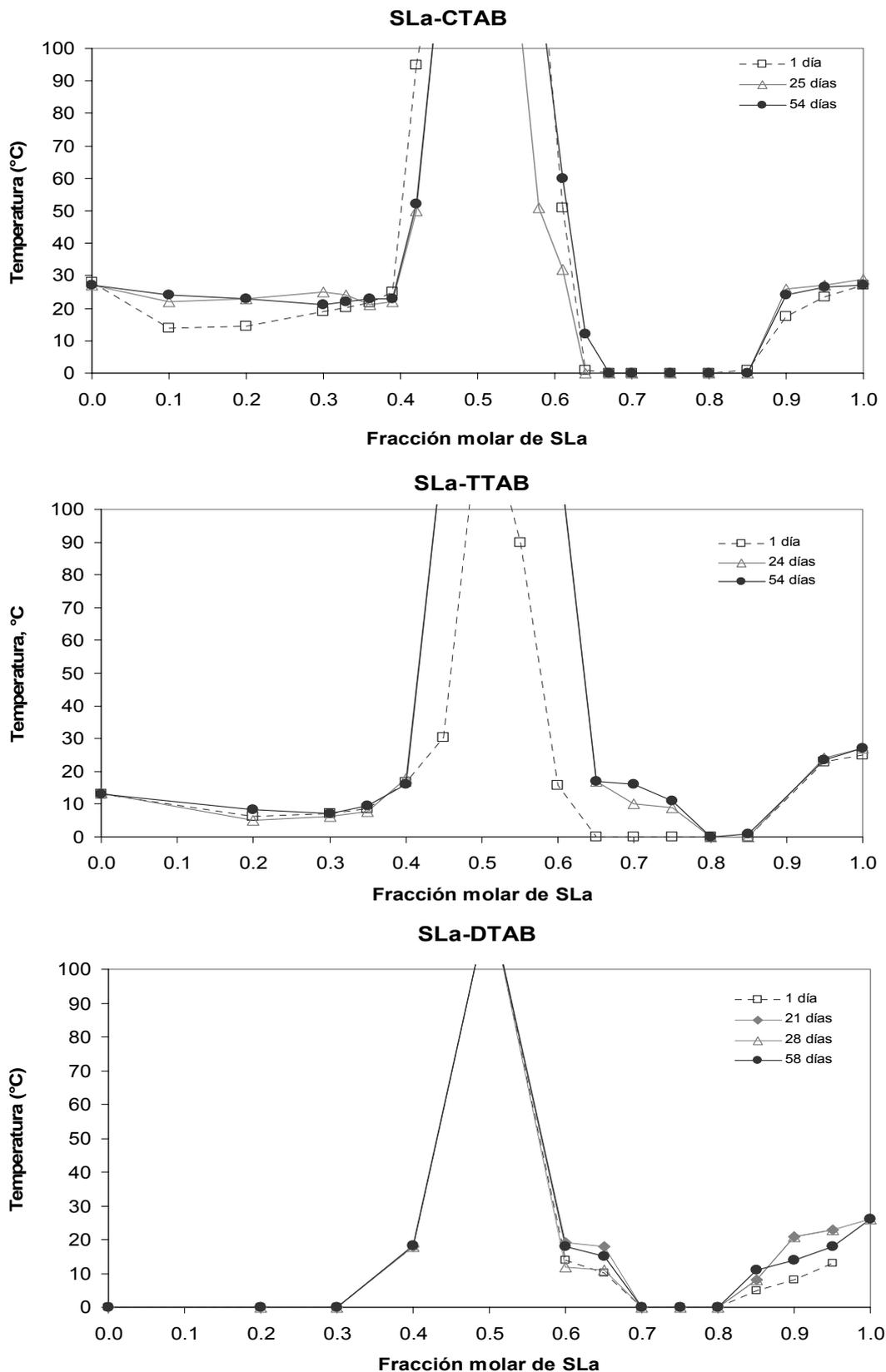


Figura IV.93: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad de los sistemas SLa-xTAB: (a) SLa-CTAB, (b) SLa-TTAB y (c) SLa-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

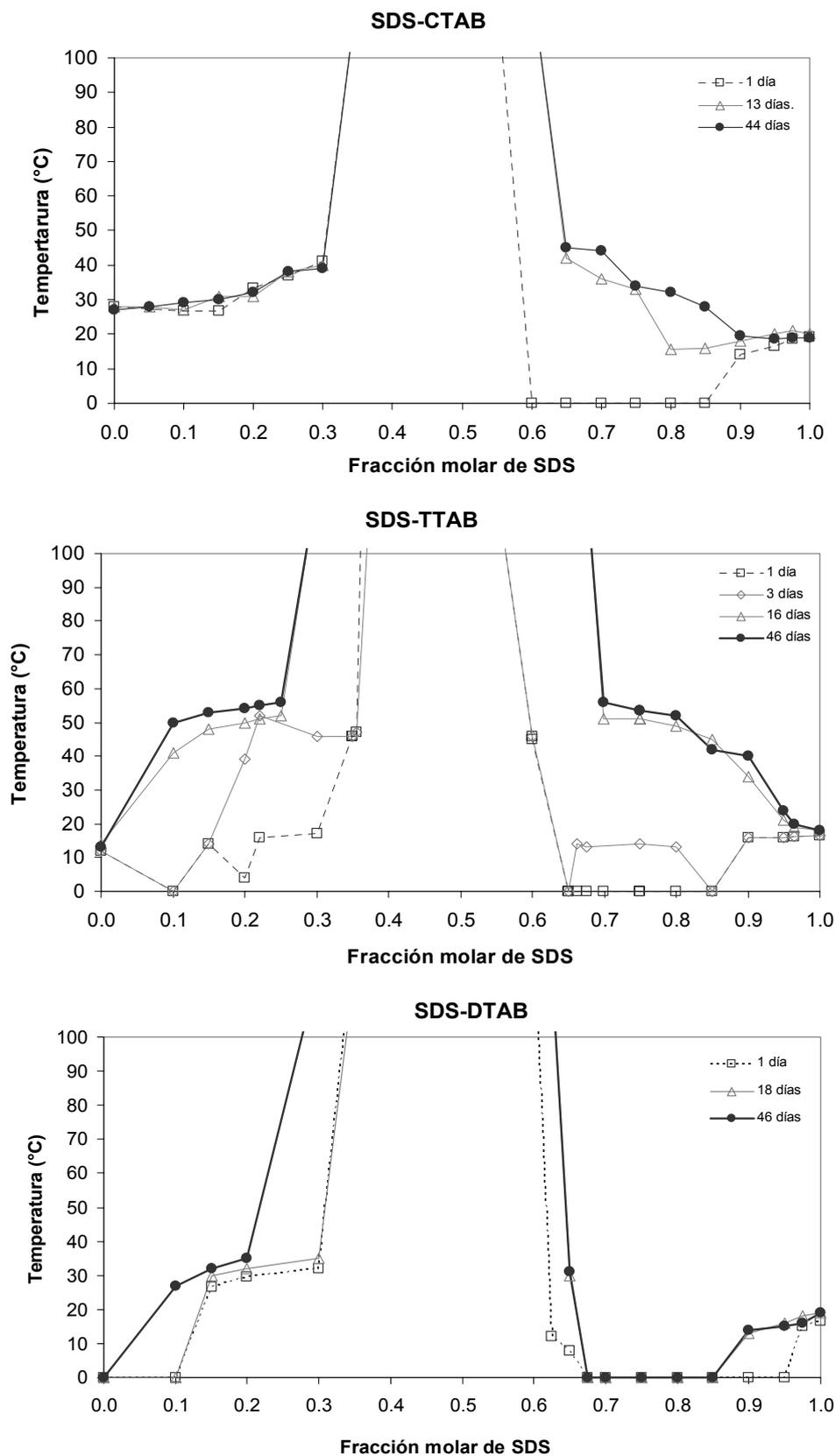


Figura IV.94: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad de los sistemas SDS-xTAB: (a) SDS-CTAB, (b) SDS-TTAB y (c) SDS-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

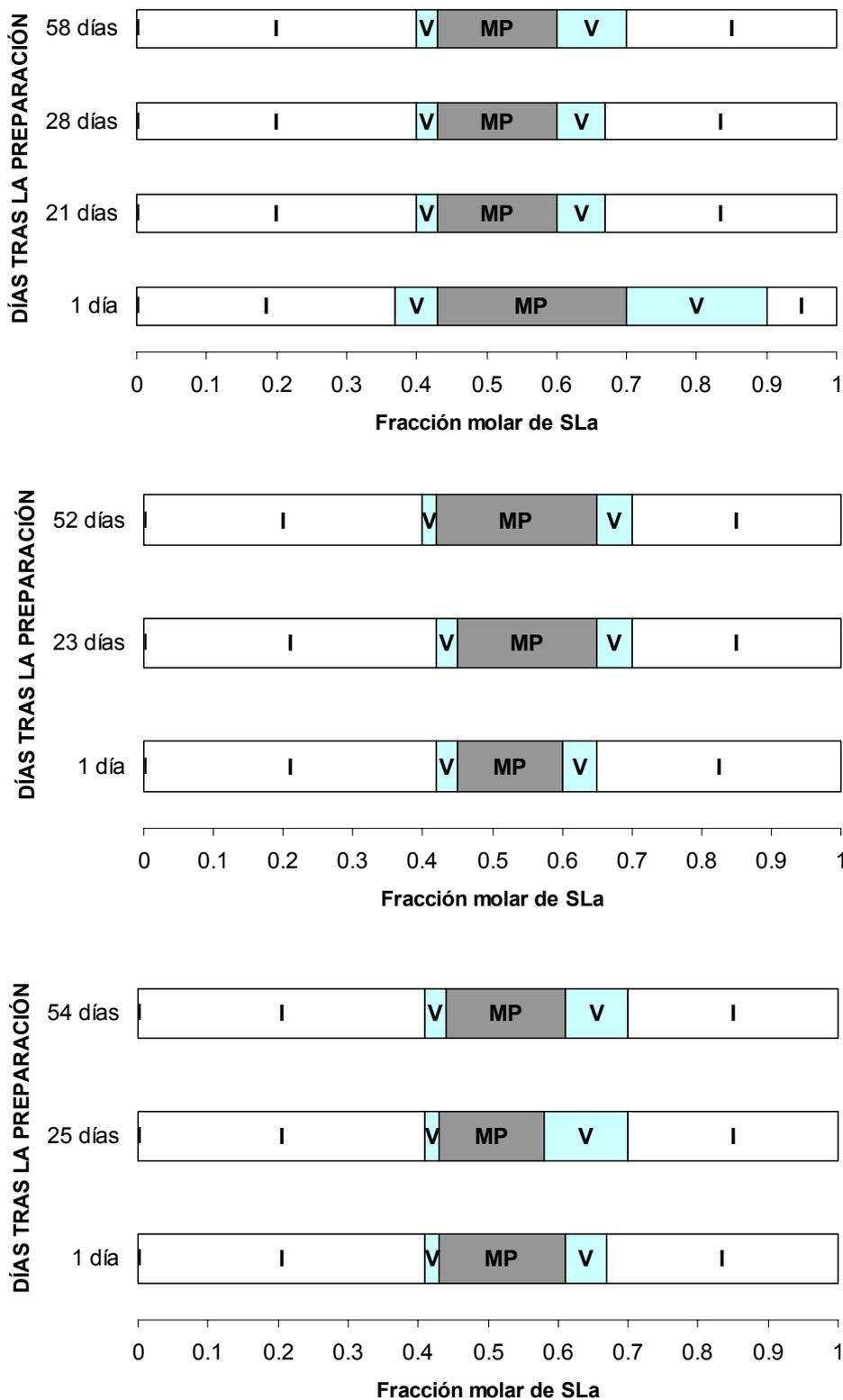


Figura IV.95a: Evolución con el tiempo del área de existencia de vesículas y del resto de zonas del diagrama de fases en los sistemas de SLa con DTAB (arriba), TTAB (medio) y CTAB (abajo). V: vesículas, I: solución isotrópica, MP: región multifásica.

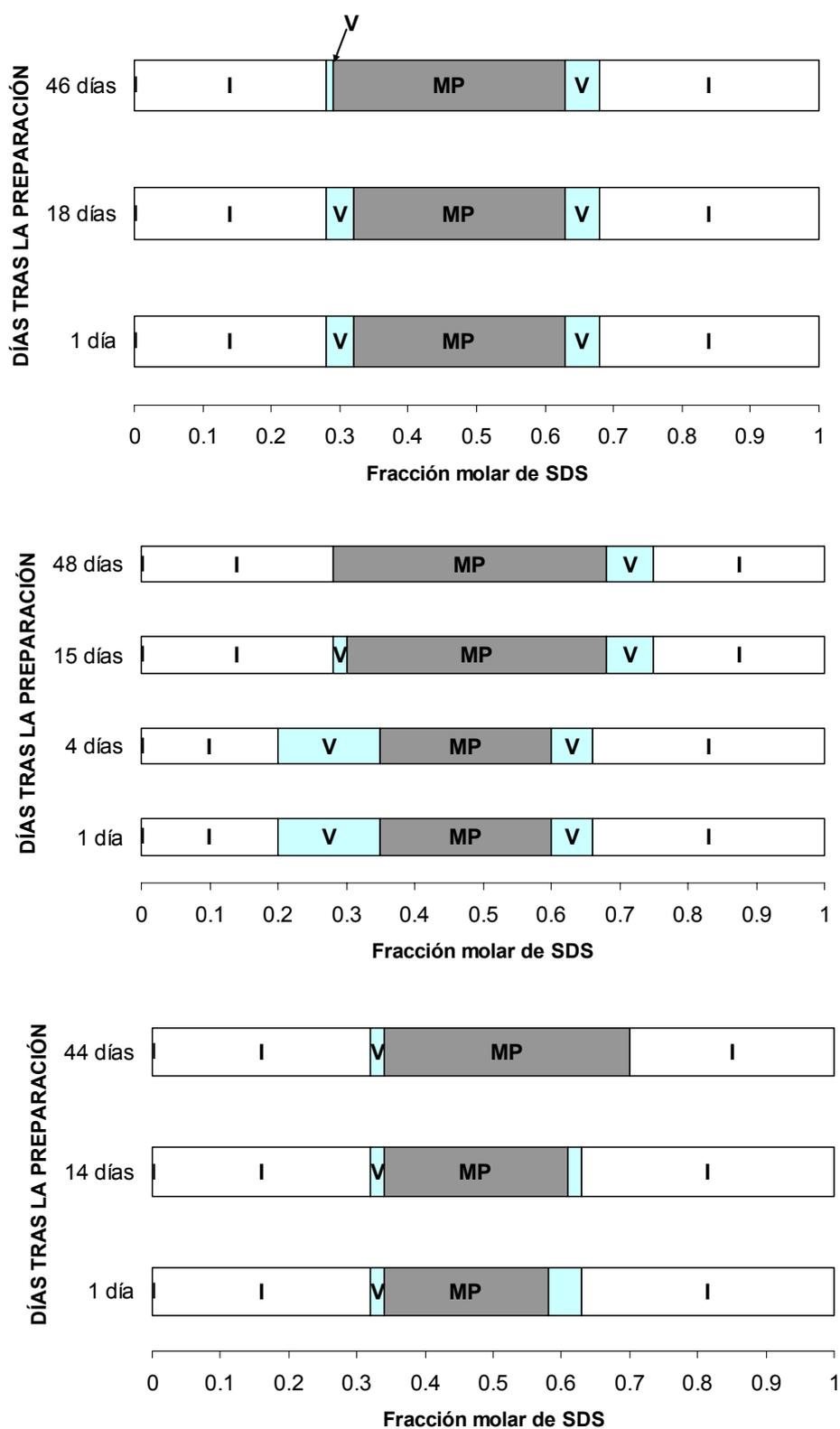


Figura IV.95b: Evolución con el tiempo del área de existencia de vesículas y del resto de zonas del diagrama de fases en los sistemas de SDS con DTAB (arriba), TTAB (medio) y CTAB (abajo). V: vesículas, I: solución isotrópica, MP: región multifásica.

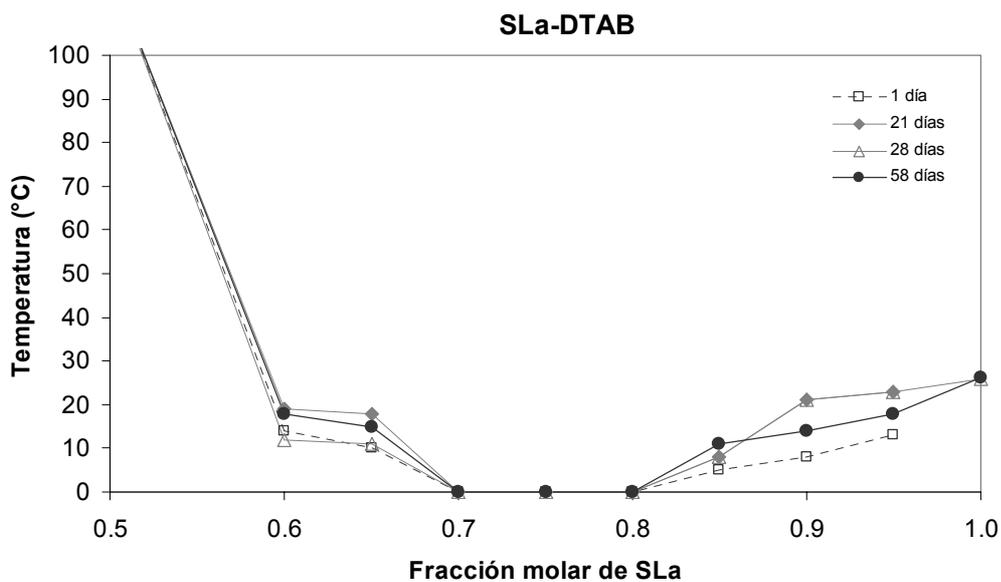


Figura IV.96a: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad del sistema SLa-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

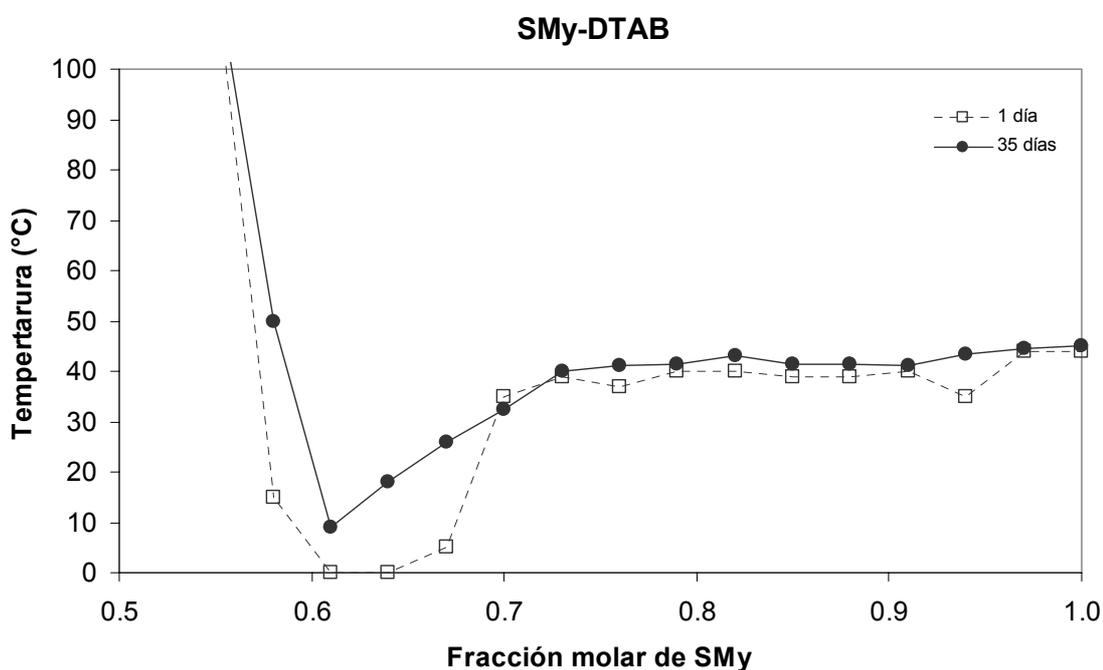


Figura IV.96b: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad del sistema SMy-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

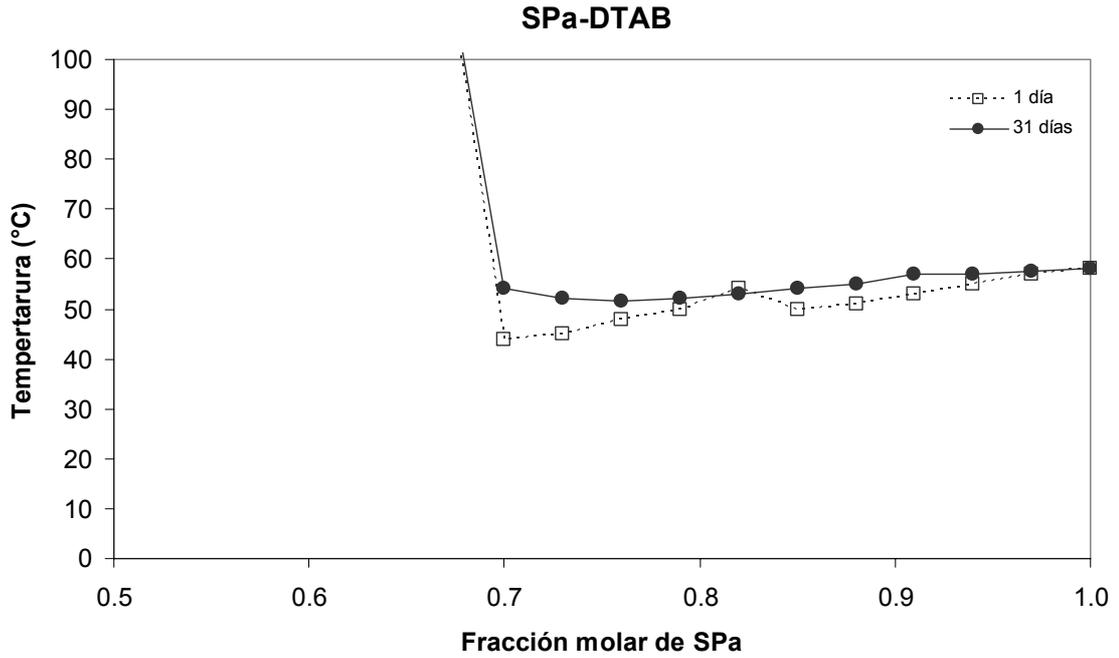


Figura IV.96c: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad del sistema SPa-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

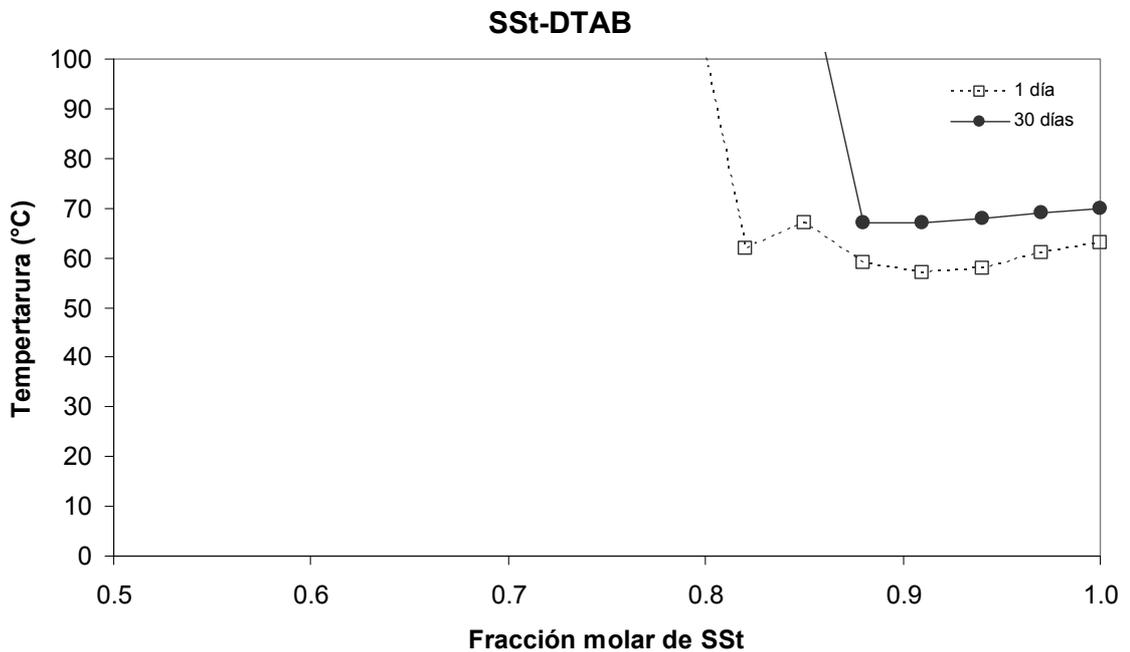


Figura IV.96d: Evolución con el tiempo de la Temperatura de solubilidad del sistema SSt-DTAB con una concentración total de tensioactivo de 1 % p/p y a diferentes relaciones molares tensioactivo aniónico y catiónico.

• Comprobación de la influencia de la “historia” de las muestras

Para analizar la posible influencia de la repetición de las medidas sobre la misma muestra en los valores de T_S determinados en el estudio en función del tiempo, en el sistema SDS-TTAB, se prepararon un grupo de muestras replicadas (*Figura IV.97*) con la misma fracción molar del tensioactivo aniónico (X) de 0.15 para estudiar la variación de la temperatura de solubilidad (T_S) en función del tiempo de dichas muestras. Este valor de X para las muestras preparadas fue elegido porque en las determinaciones previas se habían observado rápidos cambios en las sucesivas determinaciones de las temperaturas de solubilidad con el tiempo. A diferencia del procedimiento seguido para el resto de los experimentos del presente trabajo y con objeto de eliminar la posible influencia de histéresis debida a los varios procesos de calentamiento y enfriamiento sufrido por las muestras con las sucesivas determinaciones a lo largo del tiempo se realizó una única determinación por muestra.

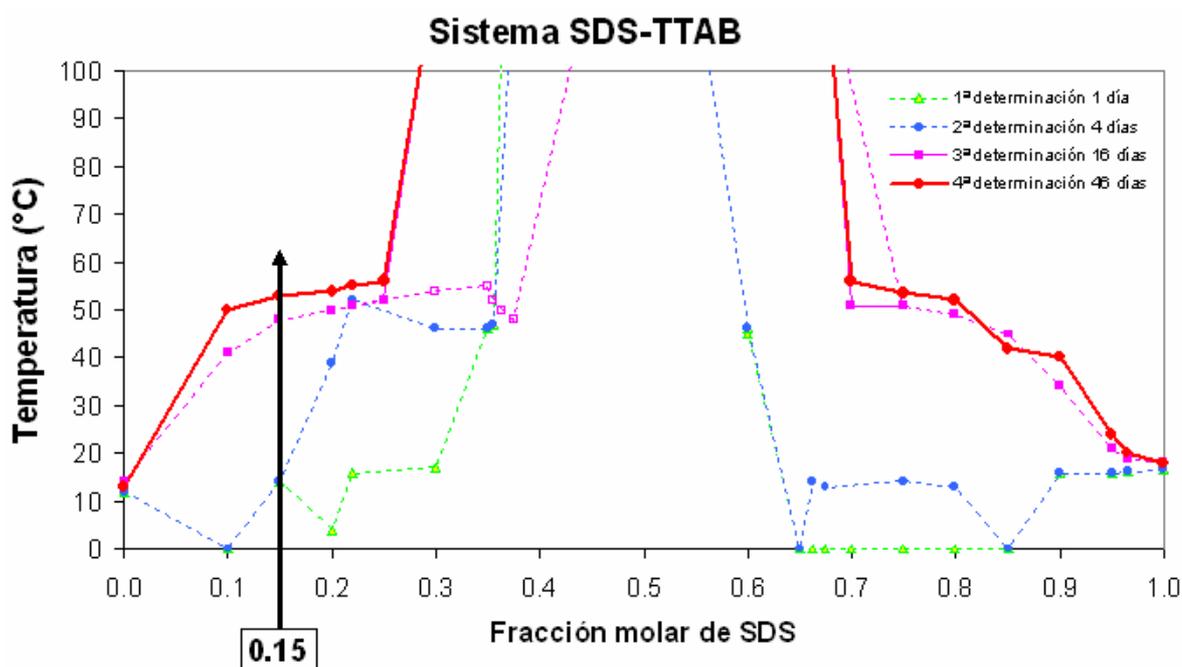


Figura IV.97: Localización de las muestras seleccionadas para el estudio de la histéresis en el diagrama de fases en función de la temperatura, la composición y el tiempo.

Por otra parte, las muestras se prepararon todas al mismo tiempo, se mezclaron con ayuda de un Vibromixer y se almacenaron a 20 °C. Antes de cada determinación se estabilizaban las muestras al menos durante 5 horas a 0 °C antes de comenzar el incremento de temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla IV.89*.

Horas tras la preparación	T _S (°C)
0.5	16
23	53
48	55
72	56
120	56
145	56
Primera determinación	

Tabla IV.89: Evolución de la T_S medida en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la muestra para muestras alícuotas independientes.

Se observa como a partir de las 72 horas no existen cambios significativos en las T_S determinadas; resultado que coincide aproximadamente con lo obtenido en las determinaciones del diagrama de fases previamente determinado, si bien en el diagrama se requiere un poco más de tiempo para alcanzar esa situación de estabilidad. Por ello se considera este tiempo suficiente para la estabilización de los sistemas.

Una vez realizada la determinación de la T_S para las distintas muestras se permitió que las muestras se enfriaran poco a poco, pudiendo observar que éstas permanecían transparentes incluso una hora después de alcanzar los 20 °C. Parece haber un estado de “pseudosequilibrio” que sustenta la idea de comportamiento de cinética lenta. Un fenómeno análogo fue descrito por [Tomasic et al. en 1999](#).

- Estudio de la cinética por turbidimetría

Para complementar el estudio de la variación de la temperatura de solubilidad y la importancia del tiempo en las mezclas catiónicas estudiadas se llevaron a cabo algunas medidas de la turbidimetría de los sistemas en función del tiempo, técnica empleada en el estudio de estos sistemas [[Xia et al., 2002](#); [Sierra et al., 2004](#)]. Para ello se seleccionó una muestra del sistema SDS-TTAB con una fracción molar del tensioactivo aniónico de 0.75 (*Figura IV.98*); la cual fue elegida dado que para ella se había observado una gran variación en la T_S con el tiempo. Se realizaron durante unos 10 días y a temperatura ambiente dos series de medidas en el tiempo para dos réplicas obteniéndose los resultados que recoge la *Tabla IV.90a* y *IV.90b*.

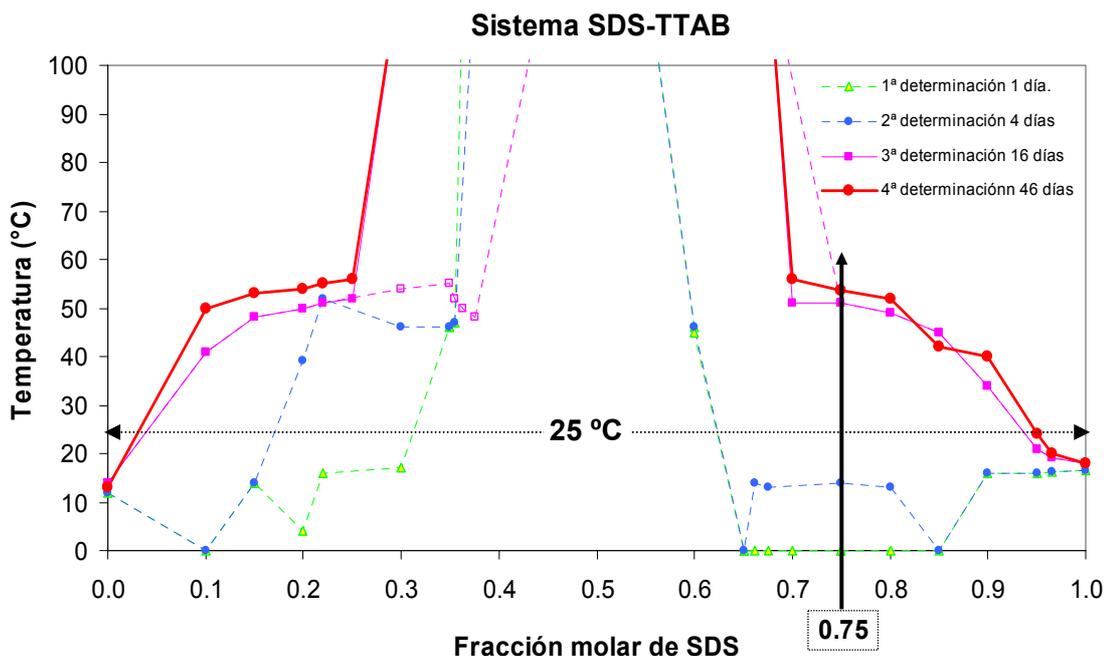


Figura IV.98: Localización de la muestra del sistema SDS-TTAB seleccionada para el estudio de la variación de la turbidez con el tiempo.

Muestra 1		Muestra 2	
Tiempo	Absorbancia, %	Tiempo	Absorbancia, %
1 hora	100.0	1 hora	100.0
1 día	52.2	1 día	55.7
2 días	2.7	2 días	2.9
3 días	0.9	3 días	0.8
4 días	0.0	4 días	0.7
7 días	0.0	7 días	0.0
8 días	0.0	8 días	0.0

Tabla IV.90a y b: Valores de la absorbancia en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la muestra.

Puede comprobarse como la absorbancia recogida por el detector situado tras la muestra disminuye con el tiempo, de manera que en 48 horas se ha reducido hasta menos del 3 %, alcanzándose en menos de una semana la absorbancia 0 % (que significa turbidez completa de la muestra). Estos resultados concuerdan con lo observado en los diagramas de fase correspondientes para la temperatura del ensayo (25 °C) e indican la importancia de la cinética en estos procesos.

Por otra parte es muy interesante el hecho de que cuando la muestra alcanza la situación de completa turbidez (absorbancia 0 %) si se calienta muy brevemente

vuelve a adquirir un aspecto isotrópico permaneciendo así durante casi 24 horas y, a partir de entonces, comienza de nuevo a enturbiarse.

- Caracterización de los sistemas mediante Dispersión de Luz

Posteriormente se realizaron algunas medidas con dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering) a muestras con una composición situada en la zona donde fueron observadas las muestras con aspecto isotrópico y azulado (*Figuras IV.99 y IV.100*), que supuestamente viene dado por la presencia de vesículas, para determinar el tamaño de los agregados presentes. Con ello se pretendía conocer con más precisión los intermedios a través de los cuales transcurren los cambios de fase para los sistemas estudiados y en general profundizar en el conocimiento de los mismos. La observación de los agregados mediante dispersión de luz puede ser una herramienta muy útil para la comprensión de los fenómenos de “lentitud cinética”, en el sentido del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, que tienen lugar en estos sistemas. Las muestras analizadas fueron previamente preparadas por filtración a través de un nanofiltro (800 nm de luz), suficientemente grande para evitar la retención y consecuente eliminación de la medida de vesículas u otro tipo de agregados de gran tamaño que pudieran estar presentes como micelas bastón o micelas tipo disco.

En la *Figura IV.101* se muestra la distribución de tamaños para una muestra del sistema SDS-DTAB con una fracción molar del tensioactivo aniónico de 0.75. Se observa un pico principal con poca dispersión en torno a un radio de unos 5 nm y otro secundario y con mucha dispersión que aparece entre 60 y 420 nm. El primero corresponde a un tamaño típico de micelas mientras que el segundo entra en el rango de vesículas, aunque dada la dispersión observada podrían existir también grupos de vesículas agregadas [[Hao et al., 2004a](#); [Yin et al., 2003](#); [Yin et al., 2005](#)].

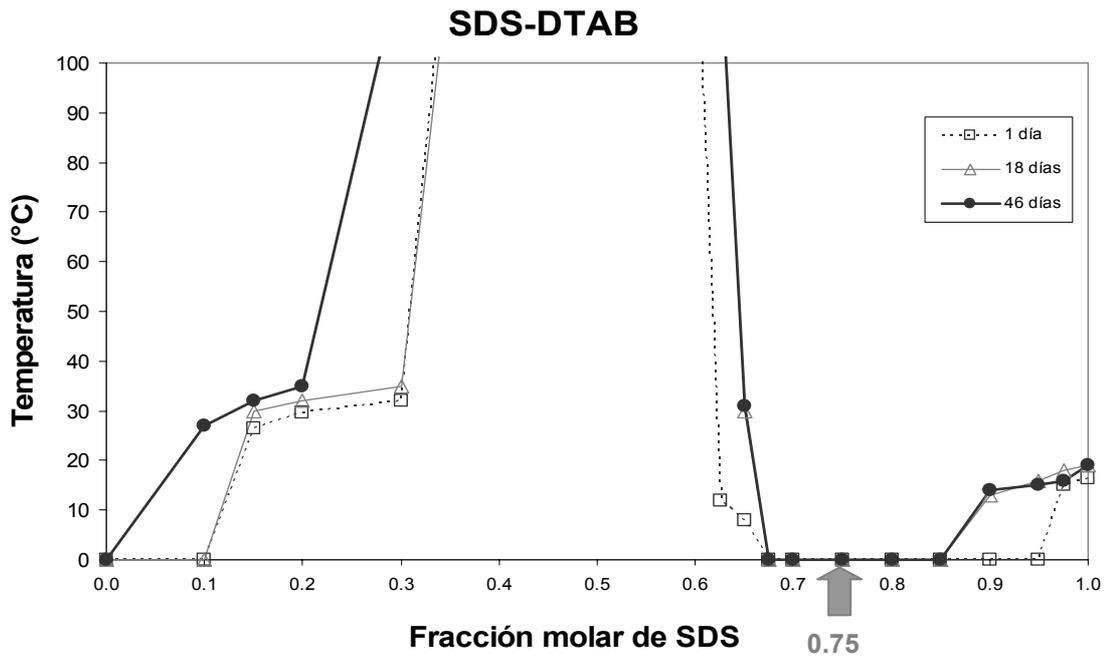


Figura IV.99: Localización de la muestra del sistema SDS-DTAB seleccionada para su análisis mediante dispersión dinámica de luz.

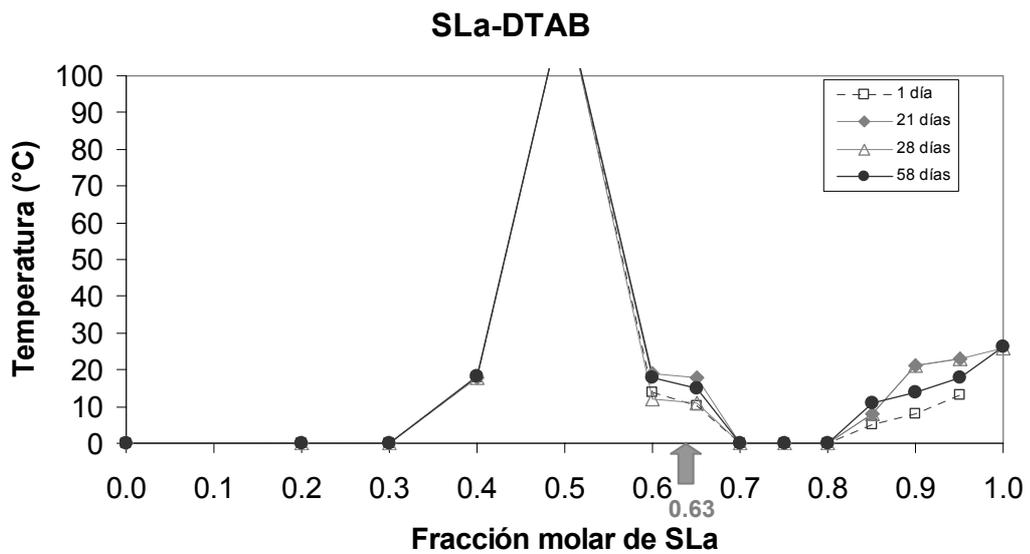


Figura IV.100: Localización de la muestra del sistema SLa-DTAB seleccionada para su análisis mediante dispersión dinámica de luz.

En la *Figura IV.102* se muestra la distribución de tamaños para una muestra del sistema SLa-DTAB con una fracción molar del tensioactivo aniónico de 0.63. Se observa un pico principal en torno a un radio de unos 12 nm pero con algo de dispersión hacia tamaños de unos 4 nm y una gran dispersión hacia la derecha con tamaños de hasta 100 nm y otro secundario, casi imperceptible y con mucha dispersión que aparece entre 100 y 400 nm, solapándose de hecho en torno a 100 nm con el otro pico. Al igual que para el sistema con SDS el primer pico corresponde a un

tamaño típico de micelas, posiblemente cilíndricas, y la dispersión hacia la derecha puede indicar la presencia de pequeñas vesículas. El otro pico se sitúa en el rango de vesículas, aunque dada la dispersión observada podrían existir también grupos de vesículas agregadas [Hao et al., 2004a; Yin et al., 2003; Yin et al., 2005].

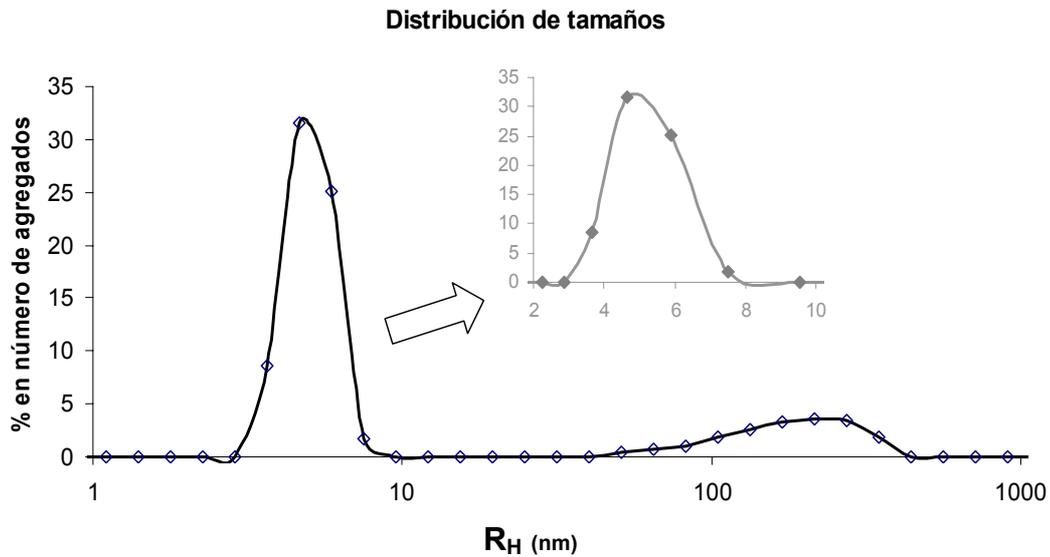


Figura IV.101: Distribución de tamaños obtenida para una muestra del sistema SDS-DTAB con $X = 0.75$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

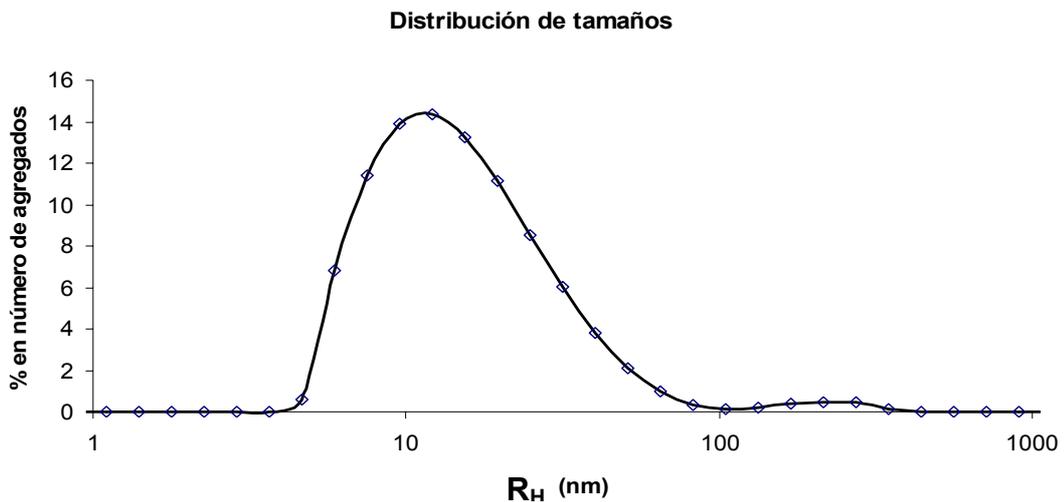


Figura IV.102: Distribución de tamaños obtenida para una muestra del sistema SLa-DTAB con $X = 0.63$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

CONCLUSIONES

Caracterización de emulsiones de trioleína y tributirina

1ª Las emulsiones de trioleína y tributirina preparadas con goma arábica presentan una distribución del número de gotas en la que el mayor porcentaje corresponde a gotas cuyo diámetro está comprendido entre 0.5 y 1 μm . Las emulsiones de tributirina presentan un porcentaje mayor de gotas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 5 μm que las emulsiones de trioleína formadas. En general las emulsiones preparadas con la grasa trioleína que presentan una viscosidad mayor, tienen un diámetro medio de Sauter menor y un porcentaje de gotas menores de 1 μm mayor que las emulsiones de tributirina preparadas en las mismas condiciones.

2ª El incremento de la concentración desde 1 a 5 g/L de la goma arábica utilizada en la preparación de las emulsiones de trioleína supone una reducción del porcentaje de gotas de diámetro inferior a 1 μm y un incremento del porcentaje de gotas comprendido entre 1 y 5 μm , suponiendo también una mayor homogeneidad de las emulsiones formadas. Se ha determinado una reducción lineal del diámetro de Sauter con la concentración de goma arábica utilizada.

3ª El efecto del aumento de la concentración de grasa, tanto trioleína como tributirina, sobre las emulsiones formadas con una concentración de goma arábica de 1 g/L ha supuesto en todos los casos un incremento de las gotas menores de 1 μm y una disminución de las gotas cuyos diámetros están comprendidos entre 1 y 5 μm y o son mayores de 5 μm . El diámetro medio de Sauter de las emulsiones en todos los casos crece linealmente con la concentración de grasa utilizada en la preparación, desde 1 al 5 % de grasa. Este efecto del incremento del diámetro con la concentración de grasa se observa para las emulsiones preparadas a tiempo cero y también para las emulsiones con diferentes tiempos de preparación.

4ª Las emulsiones de trioleína al 5 % preparadas con tensioactivos, 0.2 g/L de Glucopón 650 o 0.2 g/L de Findet 1214N/23, son las que presentan un diámetro de Sauter más pequeño. El menor diámetro de Sauter obtenido es el conseguido con el tensioactivo Glucopón 650, al que corresponde un menor valor de la tensión superficial. No obstante, la estabilidad de las emulsiones formadas en función del tiempo con el tensioactivo Findet 1214N/23 resulta ser mayor.

Diseño de experimentos

5ª Para los dos sistemas estudiados con Glucopon 650 y con Findet 1214N/23 se pueden obtener unas ecuaciones polinómicas capaces de reproducir el diámetro de

Sauter a partir de las variables concentración de grasa (gr) y concentración de emulsionante (emu), tal y como demuestran los parámetros de ajuste obtenidos. Del análisis de los efectos se aprecia que en ambos casos al aumentar la concentración de grasa y/o disminuir la concentración de tensioactivo el diámetro de Sauter aumenta. Sin embargo, la influencia sobre el diámetro de Sauter de la concentración de grasa es bastante mayor que la de tensioactivo en el caso del Findet. En el diseño con Glucopon la influencia de la concentración de grasa y la de tensioactivo es similar, aunque en este caso el efecto del parámetro cruzado, concentración de grasa*concentración de tensioactivo, tiene cierta relevancia en el diámetro de Sauter, aun no siendo de la misma magnitud que el de los parámetros lineales. Las ecuaciones son:

Figura 1214N/23

$$D_{3,2} = 1.10425 - 39.1557 \cdot \text{emu} + 0.215509 \cdot \text{gr} + 801.496 \cdot \text{emu}^2 + 0.0210374 \cdot \text{gr}^2 - 3.30251 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Figura 1650

$$D_{3,2} = 1.31617 - 19.6874 \cdot \text{emu} + 0.0180419 \cdot \text{gr} - 3.3825 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Ecuación de ajuste para el envejecimiento de emulsiones

6ª Se ha planteado una ecuación empírica de ajuste para predecir el envejecimiento de las emulsiones de trioleína y tributirina en condiciones de almacenamiento, expresada por:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma + (1 - \gamma) \cdot e^{(-\beta \cdot t)}$$

que ajusta los resultados con desviaciones menores al 10 % para la mayor parte de las emulsiones consideradas. A partir de los parámetros del modelo, gamma y beta es posible determinar el diámetro medio de Sauter de las emulsiones una vez estabilizadas, el tiempo mínimo necesario para considerar relativamente estable a la emulsión (t_m) y la velocidad inicial de desestabilización de las emulsiones formadas. Gamma representa el máximo valor del $D_{3,2}$ de las emulsiones, alcanzable una vez

transcurrido un largo tiempo desde la preparación de la emulsión. Por su parte beta viene a representar el inverso del tiempo ($1/t_m$) al que la velocidad de desestabilización ha disminuido hasta el 37 % de su valor inicial.

Esta ecuación también ha sido aplicada con éxito a los datos de centrifugación y desestabilización a distintas temperaturas de las mismas emulsiones para las que se ha estudiado el envejecimiento. Se ha realizado un ajuste conjunto, con resultados satisfactorios, de los datos procedentes de la centrifugación y los del envejecimiento de emulsiones, comparándose los parámetros con los obtenidos separadamente. Se concluye que es posible predecir el efecto del envejecimiento sobre el $D_{3,2}$ en un amplio rango de tiempos, de casi un año, por medio de experimentos de centrifugación de sólo unos minutos de duración.

Modelo de distribución del número de gotas

7ª Se ha desarrollado un modelo de dos parámetros, n y m , que permite reproducir la distribución de tamaño de gota en emulsiones O/W preparadas con diferentes tipos de grasas, concentraciones de fase grasa y concentraciones de agente emulsionante. Este modelo se ha aplicado a distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones antes mencionadas, analizándose la influencia del tiempo de envejecimiento, tanto sobre los parámetros n y m como sobre el área interfacial (a_G). La distribución de tamaños de gota se evalúa a partir de la expresión:

$$f_{nl}(\delta) = n_B \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n \exp(-k\delta^m)$$

donde k viene dado por la siguiente relación:

$$k = \left(\frac{\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)} \right)^m$$

Se ha verificado que el modelo de distribución tiene también aplicabilidad para otras emulsiones preparadas por diferentes autores encontradas en bibliografía.

Diagramas binarios agualtensioactivo en función de la temperatura.

8ª En el sistema binario agua/Findet1214N/23 existe una amplia zona de isotropismo para concentraciones de tensioactivo inferiores al 25 %, llegando incluso hasta el 40 % a temperaturas más altas. Existe una zona de isotropismo de viscosidad muy alta, que corresponde a cristal líquido cúbico (I). Entre el 35 % y el 70 % de tensioactivo aparece una zona de cristal líquido hexagonal (H_1). A concentraciones del 80 % de tensioactivo desaparece el cristal líquido para dar lugar a una disolución de micelas inversas de agua en el tensioactivo (L_2). A bajas temperaturas y altas concentraciones de tensioactivo aparece una zona de sólido hidratado y una pequeña zona de coexistencia de sólido hidratado y disolución de micelas inversas. Se ha detectado un aumento de la viscosidad dentro de la zona de micelas directas al aumentar el porcentaje de tensioactivo, lo cual posiblemente, y basándonos en datos reológicos obtenidos para esas composiciones y temperaturas, indicaría que antes de alcanzarse la zona de cristal líquido cúbico se encontraría una fase micelar pero con micelas de mayor tamaño, que serían de tipo bastón, lo que estaría en concordancia con la aparición de la fase de cristal líquido hexagonal.

9ª El sistema binario agua/GlucoPON 650 presenta un complejo comportamiento fásico dado que el tensioactivo estudiado es una mezcla de alquilpoliglucósidos con amplias variaciones de las longitudes de cadena carbonada, del número de unidades de grupos polares y de conformaciones estereoquímicas. En un diagrama simplificado existiría una amplia región micelar (L_1) y dentro de ella una región bifásica a temperaturas por encima de 67 °C y en un rango de concentraciones de tensioactivo entre 4 y 20 %, cuyo origen está en la insolubilidad que se produce al cambiar la hidratación del tensioactivo por el efecto del aumento de la temperatura. Hay una zona donde coexisten un líquido isotrópico y cristal líquido hexagonal (H_1) y otra más extensa de cristal líquido hexagonal. En un estrecho rango se ha observado una mezcla de cristal líquido hexagonal y laminar (H_1+L_α). Existe también una fase de cristal líquido laminar que se extiende hasta el tensioactivo puro (L_α) y una zona en la que se haya mezclada con sólido ($S+L_\alpha$). A una temperatura ligeramente inferior a 20 °C el tensioactivo es insoluble en agua y aparece un precipitado.

Diagramas ternarios agualtensioactivo no-iónico/trioleína a 30 °C

10ª En los sistemas ternarios agua/GlucoPON650/trioleína y agua / Findet1214N/23 /trioleína es posible lograr la solubilización de cantidades considerables de trioleína en sistemas ternarios con agua y un único tensioactivo,

tanto en regiones de microemulsión O/W como en regiones multifásicas con alto contenido en microemulsión O/W o emulsiones O/W. De gran importancia es apuntar que todo ello se puede conseguir a una temperatura cercana a la ambiental y sin la necesidad de la presencia de un cotensioactivo.

11ª El hecho de que uno de los tensioactivos sea un alquilpoliglucósido y otro un alcohol graso etoxilado, cuyos comportamientos fásicos se consideran independientes y dependientes de la temperatura respectivamente, abre la posibilidad de disponer de una zona de microemulsión O/W presumiblemente insensible a la temperatura en el caso del GlucoPON 650 y otra sensible para el Findet 1214N/23, lo cual también amplía las posibilidades de aplicación de las zonas de microemulsión O/W determinadas.

Solubilización de un pigmento en microemulsión O/W

12ª Se han obtenido microemulsiones O/W a 25 °C en el sistema agua/SynperonicA11/alcohol bencílico en el rango de relaciones tensioactivo/agua de entre 0/100 y 36/64 y a concentraciones de alcohol inferiores 8 % en peso. La temperatura de desestabilización de la microemulsión en las muestras con un 99 % en peso de agua varió entre 88 y 75 °C al aumentar la relación másica entre el alcohol y el tensioactivo. La presencia de ácido acético en dichos sistemas en lugar de agua no tiene influencia en el comportamiento fásico del sistema. La solubilización de un 0.1 % en peso del pigmento *C. I. Natural Orange 2* disminuyó considerablemente la temperatura de desestabilización de la emulsión. También se han obtenido microemulsiones O/W a 25 °C en el sistema agua/SynperonicA20/alcohol bencílico aunque en un rango de relaciones tensioactivo/agua distinto y con unas temperaturas de desestabilización más elevadas, alejadas de los valores requeridos para su aplicación en procesos de tinción.

Temperatura de solubilidad de mezclas catiónicas acuosas.

13ª En los sistemas SDS/DTAB, SLA/DTAB y SLA/CTAB se ha encontrado una región de alta solubilidad en la que las mezclas son isotrópicas incluso a temperaturas de 0 °C. Dicha región se sitúa en la zona de fracciones molares del tensioactivo aniónico en torno a 0.75.

14ª Además en los sistemas con SLA existen amplias zonas en las cuales las temperaturas de solubilidad de las mezclas catiónicas se encuentran por debajo de

las temperaturas de solubilidad de los tensioactivos por separado, lo cual no ocurre de modo general en el caso de los sistemas con SDS. Existe por tanto una clara influencia del grupo polar del tensioactivo en el comportamiento fásico. La longitud de cadena tiene importancia en el comportamiento fásico de los sistemas estudiados, apareciendo las “temperaturas de solubilidad” más elevadas para los sistemas con TTAB. Posiblemente para esa longitud de cadena las interacciones sean más fuertes y la igualdad en la longitud de la cadena aniónica y catiónica dificulte el empaquetamiento en micelas.

15^a Se ha determinado que la temperatura a la que aparece la fase isotrópica (“*temperatura de solubilidad*”) aumenta con el tiempo, poniendo de manifiesto la importancia de la cinética del proceso. Aparecen fases pseudoestables que podrían tener varias aplicaciones. La importancia de estos fenómenos es mayor en el caso en los sistemas con SDS respecto a los que contienen SLa

16^a En todas las mezclas catiónicas estudiadas se han encontrado regiones de existencia de vesículas estables en el tiempo y en un rango considerable de temperaturas, aunque dichas regiones resultan de diferente amplitud en función del sistema.

CONCLUSIONS

Characterization of O/W emulsions with triolein and tributyrin.

1^a Emulsions containing triolein and tributyrin prepared with Gum arabic show a droplets size distribution (DSD) for which the highest percentage corresponds to droplets with a diameter between 0.5 and 1 μm . The emulsions containing tributyrin have a higher percentage of droplets with diameter between 1 and 5 μm than those containing triolein. In general emulsions prepared with triolein have a higher viscosity, a smaller Sauter diameter and a portion of droplets below 1 μm bigger than the portion of tributyrin emulsions prepared en following the same procedure.

2^a An increment of the concentration of Gum arabic from 1 to 5 g/L provokes a reduction of the percentage of droplet with diameter smaller than 1 μm and an increase of the percentage of droplets between 1 and 5 μm . Besides the prepared emulsions have a better homogeneity and there is a linear reduction of the Sauter diameter when the concentration of Gum Arabic used is increased.

3^a By increasing the oil concentration, both triolein and tributyrin, over the studied emulsions containing 1 g/L of Gum arabic the number of droplets smaller than 1 μm and bigger than 5 μm is increased and the number of droplets sized between 1 and 5 μm is decreased. In all the studied systems the emulsion Sauter diameter, $D_{3,2}$, shows a linear correlation with the oil concentration. This behaviour remains even after a few months since the emulsification.

4^a Emulsions containing triolein 5 % w/w prepared with non-ionic surfactant (0.2 g/L of Glucocon 650 or 0.2 g/L of Findet 1214N/23) showed smaller Sauter diameter than those prepared with Gum arabic. Emulsion containing Glucocon 650, with the smallest surface tension among the tested emulsifiers, has the smallest Sauter diameter. Stability of emulsions prepared with both of these surfactants is very good; the droplet size distribution and Sauter diameter remaining almost constant after a year.

Use of the statistical design of experiments to study of the influence of the surfactant and oil concentration on the Sauter diameter.

5^a For both the studied systems (with Glucocon 650 and Findet 1214N/23) it is possible to obtain polynomial equations that predict the variation of the Sauter diameter as a function of the concentrations of oil (gr) and emulsifier (emu), as the fitting parameters indicate. Sauter diameter increases when oil concentration is raised but it decreases with the emulsifier concentration, as demonstrated by the analysis of the

effect of both variables. However, in the experiments with Findet, the influence of oil concentration on the Sauter diameter is more significant than that of emulsifier concentration. On the other hand, in the experiments with GlucoPON, the effect of both oil and surfactant concentration is similar, the effect of the interaction between oil concentration and surfactant concentration being also significant to some extent. The corresponding equations are:

Fit equation for Findet

$$D_{3,2} = 1.10425 - 39.1557 \cdot \text{emu} + 0.215509 \cdot \text{gr} + 801.496 \cdot \text{emu}^2 + 0.0210374 \cdot \text{gr}^2 - 3.30251 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Fit equation for GlucoPON

$$D_{3,2} = 1.31617 - 19.6874 \cdot \text{emu} + 0.0180419 \cdot \text{gr} - 3.3825 \cdot \text{emu} \cdot \text{gr}$$

Fit equation for the aging of the studied emulsions

6^a An empirical equation has been deduced, which is capable to fit the aging of emulsions containing triolein or tributyrin as oil phase at storage conditions: The mentioned equation:

$$\frac{D_{3,2}}{D_0} = \gamma + (1 - \gamma) \cdot e^{(-\beta \cdot t)}$$

fits the results with deviations smaller than 10 % for the majority of the fitted data. Once the emulsions are stabilized, by using the two parameters of the model, gamma and beta, it is possible to calculate the $D_{3,2}$ of those emulsions, the critical time necessary to consider emulsions as stable (t_m) and the initial rate of emulsions destabilization. Besides gamma acts as the maximum value of $D_{3,2}$ of the emulsions, a very long time after the preparation of the emulsion. Beta indicates the inverse of the time at which the rate of destabilization has decreased the 37 % of its initial value.

This equation has been applied satisfactorily to experimental data from centrifugation and thermal destabilization of emulsions. Finally data from centrifugation and aging experiments have been fitted together and the calculated parameters compared with those obtained separately. As a result we conclude that it is possible to

predict the effect of the aging for a long time on the Sauter diameter of the emulsions by means of short time (1 to 20 minutes) centrifugation experiment.

Model for droplet number distribution

7^a A model has been developed and applied to predict the droplet number and size distribution as a function of the Sauter diameter and of two parameters, n and m. The model proved is valid for O/W emulsions of different oils, prepared with different concentrations of oil and emulsifier. Remarkably, the model we proposed enables a better fit to the experimental results when compared to previously proposed models. This fact was verified not only with our own data but with previously reported ones. The two-parameter model we proposed is given by the following expression:

$$f_{nl}(\delta) = n_B \frac{m k^{\frac{n+1}{m}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)} \delta^n \exp(-k\delta^m)$$

where n and m are the model parameters, and k can be calculated with the next equation:

$$k = \left(\frac{\Gamma\left(\frac{n+4}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+3}{m}\right)} \right)^m$$

Binary phase diagrams of the water / non-ionic surfactant systems as a function of the temperature.

8^a In the system water / Findet1214N/23 an extended zone of isotropism exists in the range of surfactant concentration from 0 to 25 %, and from 0 to 40 % w/w, at higher temperature. Below that phase there is an isotropic area with very high viscosity, which identify as cubic liquid crystal (I). Between 35 % and 70 % w/w hexagonal liquid crystal (H₁) appears. At surfactant concentrations higher than 80 % w/w there is no more liquid crystal and a solution reverse micelles of surfactant in water (L₂) takes place. At low temperatures and high surfactant concentrations a small area containing an hydrated solid has been detected. Along the micellar area the viscosity is increasing little by little when the surfactant concentration is higher. Taking into account the rheological data for the same system there is an increment the size of the mentioned

micelles and a change from globular to rod-like micelles is expected, which could be normal considering the existence of a hexagonal liquid crystal phase.

9^a The system binary water / Glucocon 650 shows a very complex phase behaviour because of the commercial surfactant containing a mixture of compounds with different lengths of the carbon-chain, different number of polar heads (glucosidation number) and different stereochemical conformation. In a simplified phase diagram there is an extended micellar region (L_1) and a biphasic area (2λ) at temperatures higher than 67 °C and in a range of surfactant concentration from 4 to 20 % w/w. This biphasic area is originated because of the change in the surfactant molecules hydration by increasing the temperature. A mixture of an isotropic liquid / hexagonal liquid crystal (L_1+H_1) region and other more extended one of hexagonal liquid crystal (H_1) are also found. In a narrow range of a mixture of hexagonal and (H_1+L_ζ) has been observed. At higher surfactant concentrations a lamellar liquid crystal phase (L_ζ) can be detected, being mixed with a portion of hydrated solid ($S+L_\zeta$) in the area of concentrations close to the 100 % w/w. At temperatures below 20 °C the surfactant is not longer soluble and a precipitate appears. Along the micellar area the viscosity is increasing little by little when the surfactant concentration is higher. Taking into account the rheological data for the same system there are an increment in the size of the mentioned micelles.

Ternary phase diagrams of the water / non-ionic surfactant / triolein systems at 30 °C.

10^a The both ternary phase diagrams water/Glucocon650/triolein and water/Findet1214N/23/triolein have been determined by visual observations and cross polarized microscopy. We conclude that it is possible to solubilize significant amounts of triolein in the studied systems, both in O/W microemulsion regions and O/W emulsions regions, the latest containing a high percentage of microemulsion or nanoemulsions. It is remarkable that the solubilization is reached at conditions very close to the room temperature and being necessary only one surfactant without any kind of co-surfactant.

11^a Phase behaviour of Glucocon 650, an alkylpolyglucoside, do not depend on the temperature but the phase behaviour of Findet 1214N/23, an ethoxylated fatty alcohol depends on temperature strongly. This fact allows us to dispose of temperature-insensitive or temperature-sensitive O/W microemulsions by using

Glucopon 650 or Findet 1214N/23, respectively; the possibilities of application of these phases being wider.

Dye solubilización in O/W microemulsions

12^a O/W microemulsions have been detected at 25 °C in the system water/SynperonicA11/benzyl alcohol in a range surfactant/water ratio between 0/100 and 36/64 and at alcohol concentration smaller than 8 % w/w. Destabilization temperature of this microemulsion in samples containing 99 % w/w of water varied from 88 to 75 °C depending on the alcohol : surfactant weight ratio. A significant amount of acetic acid does not show any effect on the phase behaviour but the presence of 0.1 % w/w of the natural dye *C. I. Natural Orange 2* makes the destabilization temperature getting considerably lower. O/W microemulsions have also been detected at 25 °C in the system water/SynperonicA12/benzyl alcohol but in a different range of surfactant/water ratios and showing an higher destabilization temperature, which it is not useful for its application on dyeing process.

Solubility temperature of aqueous cationic mixtures.

13^a In the systems of SLa/DTAB and SLa/CTAB as well as in the system of SDS with DTAB it was found a "solubility temperatures depression" or high-solubilizing area, that remains at 0°C and even two months after the preparation of the samples. This depression is located at molar fraction of the anionic surfactant around of 0.75.

14^a Furthermore in all the systems containing SLa there are zones in which the solubility temperatures of the cationic mixtures are lower than the corresponding single ionic surfactants. It is not possible to generalize this fact to all the systems containing SDS. Besides it seem to be clear that carbon chain length has influence on the "solubility temperature". For example, in the system containing TTAB higher temperatures are required to detect the isotropic phase than temperatures in systems with other carbon chain length like DTAB or CTAB. Possibly, the longer the carbon chains the stronger interactions. In addition the packing of the cationic micelles could be easier. We conclude that both the carbon chain length and the polar head group of the surfactants have a big influence on the phase behaviour and on the solubility temperature.

15^a Variations in the solubility temperature over time and pseudoequilibrium phases have been observed. This fact indicates that the kinetics must be taken into account in these systems. This phenomenon is more important in systems with SDS than in those with SLa.

16^a In all the studied cationic systems vesicle phases have been found at a wide range of temperatures, showing different size in their realm of existence depending on the system.

BIBLIOGRAFÍA

- Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., and Gourdon, C.** (1999) Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability *Ultrasonics Sonochemistry* 6(1-2): 75-83.
- Adamson, A.W. and Gast, A.P.** (1997) Physical Chemistry of Surfaces 6ª Edición (Wiley & Sons) Vol. 2 Capítulo XIV, pp. 500-537.
- Ahel, M., Giger, W., Molnar, E. and Ibrić, S.** (2000). Determination of nonylphenol polyethoxylates and their lipophilic metabolites in sewage effluents by normal-phase high-performance liquid chromatography and fluorescence detection *Croatica Chemica Acta* 73(1): 209-227.
- Altmajer-Vaz, D.** (2004) Formulaciones detergentes biodegradables: ensayos de lavado. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada; ISBN: 84-338-3743-5.
- Amante, J. C., Scamehorn, J. F., Harwell, J. H.** (1991) Precipitation of mixtures of anionic and cationic surfactants II. Effect of surfactant structure, temperature, and pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 144(1): 243-253.
- Andree, H., Middelhaue, B.** (1991). Possibilities of the use of alkyl-polyglucosides in detergents and cleaning liquids *Tenside Surfactants Detergents* 28(6): 413-418.
- Angeli, P., Hewitt, G.F.** (2000) Drop size distributions in horizontal oil-water dispersed flows. *Chem. Eng. Sci.* 55: 3133-3143.
- Arnaud, J.P.** (1993) Liposomes. The Pro-Liposomes approach. Lucas Mayer-Publication n° 14.
- Baglioni, P., Berti, D., Bonini, M.** (2000) Preparation and stability of emulsions *Chimica e L'Industria (Milan)* 82(7): E1/1-E1/8.
- Bahukudumbi, P., Carson, K.H., Rice-Ficht, A.C., Andrews, M.J.** (2004) On the diameter and size distributions of Bovine Serum Albumin (BSA)-based microspheres. *J. Microencapsul.* 21: 787-803.
- Bailón, R.** (2003) Ingeniería del Conocimiento y Vigilancia Tecnológica Aplicada a la Investigación en el Campo de los Tensioactivos. Desarrollo de un Modelo Científico Unificado *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada.
- Balzer, D.** (1993) Cloud point phenomena in the phase behavior of alkyl polyglucosides in water. *Langmuir* 9(12): 3375-3384.
- Balzer, D.** (1996) Properties of alkylpolyglucosides *Tenside Surfactants Detergents* 33(2): 102-104.
- Bancroft, W. D.** (1913) The Theory of Emulsification *J. Phys. Chem.* 17: 501-519.
- Baum, E., Demus, D., Sackmann, H.** (1970) Characterization of neat modifications of salts of aliphatic carboxylic acids by their texture and miscibility. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*, 19: 37-46.
- Bergström, M., Pedersen, J. S., Schurtenberger, P., Egelhaaf, S. U.** (1999) Small-angle neutron scattering (SANS) study of vesicles and lamellar sheets formed from mixtures of an anionic and a cationic surfactant. *Journal of Physical Chemistry B* 103(45): 9888-9897.

- Bergström, M., Pedersen, J. S.** (1999) Structure of pure SDS and DTAB micelles in brine determined by small-angle neutron scattering (SANS) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 4437-4446.
- Bibette, J., Morse, D. C., Witten, T. A., Weitz, D. A.** (1992) Stability criteria for emulsions *Physical Review Letters* 69(12): 2439-2442.
- Binks, B. P., Cho, W-G., Fletcher, P. D. I. and Petsev, D. N.** (2000) Stability of Oil-in-Water Emulsions in a Low Interfacial Tension System *Langmuir* 16(3): 1025-1034.
- Bobin, M. -F., Michel, V., Martini, M. -C.** (1999) Study of formulation and stability of emulsions with polymeric emulsifiers. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 152 (1-2): 53-58.
- Boime, I., Smith, E.E, Hunter, F.E.** (1970) The role of fatty acids in mitochondrial changes during liver ischemia. *Arch. Biochem. Biophys.* 139: 425-443.
- Bonicelli, M. G., Ceccaroni, G. F., La Mesa, C.** (1998) Lyotropic and thermotropic behavior of alkylglucosides and related compounds. *Colloid and Polymer Science* 276(2): 109-116 .
- Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S.** (1978) Statistics for experimenters. An introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons, 652 p.
- Boyd, B.J., Drummond, C. J., Krodkiewska, I., Grieser, F.** (2000) How Chain Length, Headgroup Polymerization, and Anomeric Configuration Govern the Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystalline Phase Behavior and the Air-Water Interfacial Adsorption of Glucose-Based Surfactants. *Langmuir* 16(19): 7359-7367.
- Boyd, B.J., Drummond, C. J., Krodkiewska, I., Weerawardena, A., Furlong, D. N., Grieser, F.** (2001) Alkyl Chain Positional Isomers of Dodecyl b-D-Glucoside: Thermotropic and Lyotropic Phase Behavior and Detergency. *Langmuir* 17(20): 6100-6107.
- Brambilla, A.M., Calvosa, L., Monteverdi, A., Polesello, S., Rindone, B.** (1993). Ozone oxidación of polyethoxilated alcohols *Water Research* 27(8): 1313-1322.
- Bravo Rodríguez, V., Jurado Alameda, E., Reyes Requena, A., García López, A. I., Bailón-Moreno, R., Cuevas Aranda, M.** (2005) Determination of average molecular weight of commercial surfactants: Alkylpolyglucosides and fatty alcohol ethoxylates. *Journal of Surfactants and Detergents* 8(4): 341-346.
- Briganti, G., D'Arrigo, G., Maccarini, M., Pierleoni, C., Sterpone, F.** (2005) Hydration , thermodynamic equilibrium of non-ionic surfactant in solution. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 261(1-3): 93-99.
- 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.
- Catalá de Alemany, J.** (1966) Física general. Editorial Guerri, S.A. Valencia.
- Cavallo, J.L., Chang, D.L.** (1990) Emulsion preparation and stability *Chemical Engineering Progress*; 86(6): 54-59.

- Chakraborty H., Sarkar, M.** (2004) Optical Spectroscopic and TEM Studies of Catanionic Micelles of CTAB/SDS and Their Interaction with a NSAID. *Langmuir* 20: 3551-3558.
- Chanamai, R., McClements, D. J.** (2000) Creaming Stability of Flocculated Monodisperse Oil-in-Water Emulsions *Journal of Colloid and Interface Science* 225: 214–218.
- Chen, B. -H., Miller, C. A. and Garrett, P. R.** (1997) Rates of solubilization triolein into nonionic surfactant solutions. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 128(1-3): 129-143.
- Chen, L., Xiao, J. -X., Ma, J.** (2004) Striking differences between alkyl sulfate and alkyl sulfonate when mixed with cationic surfactants. *Colloid Polym. Sci.* 282(5): 524-529.
- Courrier, H.M., Vandamme, T. F., Krafft, M. P.** (2004) Reverse water-in-fluorocarbon emulsions and microemulsions obtained with a fluorinated surfactant. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 244 (1-3): 141-148.
- Cuevas Aranda, M.** (2001) Caracterización de tensioactivos para la formulación de detergentes líquidos. *Memoria del Diploma de Estudios Avanzados*. Universidad de Granada.
- Czichocki, G., Fiedler, H., Haage, K., Much, H., Weidner, S.** (2002) Characterization of alkyl polyglycosides by both reversed-phase and normal-phase modes of high-performance liquid chromatography *Journal of Chromatography A* 943: 241-250.
- Davis, H.T.** (1994) Factors determining emulsion type: Hydrophile-lipophile balance and beyond *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 91: 9-24.
- De Smet, Y., Deriemaeker, L., Finsy, R.** (1999) Ostwald Ripening of Alkane Emulsions in the Presence of Surfactant Micelles. *Langmuir* 15(20): 6745-6754.
- Deamer, D. W.** (1986) Role of amphiphilic compounds in the evolution of membrane structure on the early earth *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 17: 3–25.
- Deamer, D. W., Oro, J.** (1980) Role of lipids in prebiotic structures *Biosystems*, 12: 3–4.
- Dean, A., Voss, D.** (1999) Design and Analysis of Experiments. Springer-Verlag, 740 p.
- Deleu, M., Paquot, M.** (2004) From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants. *C.R. Chimie* 7.
- Demarcq, H.** (1946) The Krafft point. A fundamental notion in the physicochemistry of soaps *Inds. corps gras* 2: 341–352; 370–375.
- Díaz Garcia, M. E. and Sanz-Medel, A.** (1986) Dye-surfactant interactions: a review *Talanta* 33(3): 255-264.
- Dickinson, E.** (2003) Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems *Food Hydrocolloids* 17(1): 25-39.

Dimitrova, G. T., Tadros, T. F., Luckham, P. F., Taelman, M. C., Loll, P. (1995) Investigation of liquid crystalline phases using microscopy, differential scanning calorimetry and rheological techniques. *Progress in Colloid & Polymer Science* 98 (Trends in Colloid and Interface Science IX): 35-8.

DIN 53917 y ASTM D 2024-65 métodos. Cloud point / Punto de enturbiamiento.

Dorado, A. P. (1996) Detergentes, (1ª Edición). Universidad Nacional de Educación a Distancia. Lerko Print, S.A. Madrid. España.

Dörfler, H-D. (1994) Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim.

Drachev, G., Semiletova, I., Kovarskii, N. (1994) Dtergency of non-ionic surfactants in hydrophobic washing compositions *Colloid Journal* 56(1): 34-35.

Edlund, H., Sadaghiani, A., Khan, A. (1997) Phase Behavior and Phase Structure for Catanionic Surfactant Mixtures: Dodecyltrimethylammonium Chloride-Sodium Nonanoate-Water System. *Langmuir* 13(19): 4953-4963.

Edwards, D., Liu, Z., Luthy, R. (1994) Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems *Journal of Environment and Engineering* 120(1): 5-22.

Eichhorn, P., Knepper, T. (1999) Investigations on the metabolism of alkyl polyglucosides and their determination in waste water by means of liquid chromatography-electrospray mass spectrometry *Journal of Chromatography A* 854: 221-232.

Ekwall, P. (1971) en *Advances in liquid crystals*, ed. Brown G.H. (Academic Press, New York, San Francisco and London) Vol. 1, Cap.1, p. 1.

Ekwall, P., Mandell, L., Fontell, K. (1969) *Liquid Crystal 2*, ed. Brown G.H. (Gordon and Breach Science Publisher Ltd.) parte II, p.325.

EliboL, M., Ozer, D. (2002) Response surface analysis of lipase production by freely suspended *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry* 38: 367 - 372.

Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S. (2001) Design of Experiments. Principles and applications. Umetrics Academy (Suecia), 320 p.

Esquena, J. (2003) Principios básicos de las emulsiones en *Material del Curso de Doctorado de Coloides e Interfases*.

Evans, D. F., Wennerström, H. (1994) The Colloidal Domain. Where physics, chemistry, biology and technology meet. Wiley-VCH, New York,

Ferloni, P., Sanesi, M., Franzosini, P., Meisel, T., I. Lanyi. (1981) The termal stabilities of alkali metal alkanoates. Part IV *Journal of Thermal Analysis* 22: 137-143.

Fernandez, P., André, V. Rieger, J., Kühnle, A. (2004) Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 251: 53-58.

Ficini, J., Lumbroso-Bader, N., Depezay, J.C. (1973) Termodinámica. Equilibrios químicos. Editorial Omega. Barcelona, ISBN 84-282-0344-X.

Filipovic-Vincekovic, N., Bujan, M., Dragcevic, D., Nekic, N. (1995) Phase behavior in mixtures of cationic and anionic surfactants in aqueous solutions. *Colloid Polym Sci.* 273(2): 182-188.

Filipovic-Vincekovic, N., Pucic, I., Popovic, S., Tomasic, V., Tezak, D. (1997) Solid-Phase Transitions of Catanionic Surfactants *Journal of Colloid and Interface Science* 188: 396–403.

Fischer, W. Y Gerike, P. (1984). A surfactant balance for the input to a municipal sewage treatment plant *Tenside Surfactants Detergents* 21(2): 71-73.

Folmer, B. M. and Holmberg, K. (2001) The cross-sectional headgroup area of nonionic surfactants; the influence of polydispersity *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180: 187-191.

Forgiarini, A., Esquena, J., Gonzalez, C., Solans, C. (1999) Effect of the type of phases and the emulsification method on droplet size and properties of emulsions en *Comunicaciones presentadas a las 29 Jornadas del Comité Español de la Detergencia*. Editado por el Comité Español de la Detergencia, Barcelona.

Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., Solans, C. (2001) Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature *Langmuir* 17: 2076-2083.

Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., Solans, C. (2002) The relation between phase behavior and formation of narrow size distribution W/O emulsions *Journal of Dispersion Science and Technology* 23(1-3): 209-217.

Formulation (2003) Stability of various beverage emulsions *Food application paper*: 1-6. Disponible on-line en www.formulation.com

Franco, J. M., Muñoz, J., Gallegos, C. (1995) Transient and Steady Flow of a Lamellar Liquid-Crystalline Surfactant/Water System. *Langmuir* 11 (2): 669-73.

Friberg, S., Al-bawab, A., Sandburg, J. (1999) Phase behavior of a fragrance compound system: water/phenethyl alcohol/laureth 4/glycerol *Journal Surfactants Detergence* 2(2): 159-165.

Fujieda, T., Ohta, K., Wakabayashi, N., Higuchi, S. (1997) H-aggregation of Methyl Orange at the Interface between the Water Phase and Oil Phase in a W/O Microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science* 185: 332–334.

Fukuda, K., Söderman, O., Shinoda, K., Lindman, B. (1993) Microemulsions formed by alkyl polyglucosides and an alkyl glycerol ether. *Langmuir* 9 (11): 2921-2925.

García, J. (1986). Tensioactivos y detergencia. Dossat, S.A. Madrid. España.

García, M., Ribosa, I., Campos, E., Sánchez-Leal, J. (1997) Ecological properties of alkylglucosides *Chemosphere* 35(3): 545-556.

García-Román, M. (2005) Hidrólisis enzimática de triglicéridos en emulsiones O/W. Aplicación a formulaciones detergentes *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada.

Giménez Casares, J. A. (2002) Aplicación de la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico a la determinación de parámetros de transferencia de materia. *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada.

- Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M., Salager, J. L.** (1993) Improving solubilization in microemulsions with additives. 2. Long chain alcohols as lipophilic linkers. *Langmuir* 9 (12): 3371-4.
- Gradzielski, M.** (2003) Vesicles and vesicle gels-structure and dynamics of formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8(4-5): 337-345.
- Griffin, W.C.** (1949) Classification of Surface-Active Agents by "HLB" *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1: 311.
- Hallman, M., Spragg, R., Harrell, J., Moser, K.M., Gluck, L.** (1982) Evidence of lung surfactant abnormality in respiratory failure *The American Society for Clinical Investigation* 70: 673-683.
- Häntzschel, D., Schulte, J., Enders, S., Quitzsch, K.** (1999) Thermotropic and lyotropic properties of n-alkyl- β -D-glucopyranoside surfactants. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(5): 895-904.
- Hao, J., Yuan, Z., Liu, W., Hoffmann, H.** (2004a) In situ vesicle formation by a kinetic reaction in aqueous mixtures of single-tailed cationic surfactants. *J. Phys. Chem. B* 108(16): 5105-5112.
- Hao, J., Yuan, Z., Liu, W., Hoffmann, H.** (2004b) Aggregate Transition from Nanodisks to Equilibrium among Vesicles and Disks. *J. Phys. Chem. B* 108(50): 19163-19168.
- Hedreul, C., Frens, G.** (2001). Foam stability *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect* 186(1-2): 73-82.
- Hentze, H.-P., Raghavan, S. R., McKelvey, C. A., Kaler, E. W.** (2003) Silica hollow spheres by templating of cationic vesicles. *Langmuir* 19(4): 1069-1074.
- Herrington, K. L., Kaler, E. W., Millar, D. D., Zasadzinski, J. A., Chiruvolu, S.** (1993) Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). *J. Phys. Chem.* 97: 13792-13802.
- Heusch, R., Reizlein, K.** (2002) Disperse systems and dispersants in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag) vol. A8: 577-600.
- Heusch, R., Bayer AG, Leverkusen** (2002) Emulsions in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA); vol. A9: 297-333.
- HEXAL AG** (2006) <http://www.schmerz.de/arzneimittel/medikamente.php>.
- Hoffmann, B., Platz, G.** (2001) Phase and aggregation behaviour of alkylglycosides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6(2): 171-177.
- 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* 115(22): 10358-10359.
- Hollingsworth, K.G., Johns, M.L.** (2003) Measurement of emulsion droplet sizes using PFG NMR and regularization methods *J. Colloid Interface Sci.* 258(2): 383-389.
- Holmberg, K.** (2001). Natural surfactants *Current Opinión in Colloid & Interface Science* 6(2): 148-159.

Hoyer, H. W., Marmo, A., Zoellner, M. (1961) Colloidal properties of decyl- and dodecyltrimethylammonium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem.* 65: 1804-1806.

Huang, L., Lips, A., Co, C. C. (2004) Microemulsification of triglyceride sebum and the role of interfacial structure on bicontinuous phase behavior. *Langmuir* 20 (9): 3559-3563 .

Huang, X., Kakuda, Y., Cui, W. (2001) Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity *Food Hydrocolloids* 15: 533-542.

INE (2004).

Isaacs, E. E., Chow, R. S. (1992) Practical aspects of emulsion stability. *Advances in Chemistry Series* 231 (Emulsions: Fundam. Appl. Pet. Ind.): 51-77.

Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. (1976) Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72 (9): 1525-1568.

IUPAC (1997) Compendium of Chemical Terminology; 2^a Edición, 31: 613.

Izquierdo, P., Esquena, J., Tadros, TH. F., Dederen, C., Garcia, M. J., Azemar, N., Solans, C. (2002) Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method. *Langmuir* 18 (1): 26-30.

Izquierdo, P., Feng, J., Esquena, J., Tadros, T.F., Dederen, C.J., Garcia, M.J., Azemar, N., Solans, C. (2005) The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method *Journal of Colloid and Interface Science* 285: 388–394.

Jokela, P., Jonsson, B. (1988) Phase equilibria of catanionic surfactant-dodecanol-water systems *J. Phys. Chem.* 92: 1923-1927.

Joubran, R. F., Cornell, D. G., Parris, N. (1993) Microemulsions of triglyceride and non-ionic surfactant - effect of temperature and aqueous phase composition. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 80(2-3): 153-60.

Kahlweit, M., Busse, G., Faulhaber, B. (1995) Preparing Microemulsions with Alkyl Monoglucosides and the Role of n-Alkanols. *Langmuir* 11(9): 3382-3387.

Kaler, E. W., Herrington, K. L., Murthy, A. K., Zasadzinski, J. A. N. (1992) Phase behavior and structures of mixtures of anionic and cationic surfactants. *J. Phys. Chem.* 96: 6698-6707.

Karabelas, A. J. (1978) Droplet size spectra generated in turbulent pipe flow of dilute liquid/liquid dispersions *AIChE J.* 24(2): 170-180.

Karmoun, A., Chahbouni, M., Sergent, M., Phan-Tan-Luu, R. (2002). Mixture design applied to the formulation of hydrotopes for liquid detergents. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 63: 69 - 79.

Kim, Y. D., Morr, C. V., Schenz, T. W. (1996) Microencapsulation Properties of Gum Arabic and Several Food Proteins: Liquid Orange Oil Emulsion Particles *J. Agric. Food Chem.* 44: 1308-1313.

- Kiran, K. R., Manohar, B., Divakar, S.** (2001) A central composite rotatable design analysis of lipase catalysed synthesis of lauroyl lactic acid at bench-scale level. *Enzyme and Microbial Technology* 29: 122 - 128.
- Knezevic, Z. D., Siler-Marinkovic, S.S., Mojovic, L.V.** (1998) Kinetics of lipase-catalyzed hydrolysis of palm oil in lecithin/isooctane reversed micelles *Appl. Microbiol. Biotechnol* 49(3): 267-271.
- Kreienfeld, G., Stoll, G.** (1997). Surfactants in consumer products and raw materials situation-a brief survey in *Alkyl Polyglycosides*: 225-233.
- Kulmyrzaev, A. A., Schubert, H.** (2004) Influence of KCl on the physicochemical properties of whey protein stabilized emulsions. *Food Hydrocolloids* 18: 13-19.
- Kunieda, H., Asaoka, H., Shinoda, K.** (1988) Two types of surfactant phases and four coexisting liquid phases in a water/nonionic surfactant/triglyceride/hydrocarbon system. *Journal of Physical Chemistry* 92(1): 185-9.
- Kunieda, H., Kabir, H., Aramaki, K., Shigeta, K.** (2001) Phase behavior of mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactants in water. *Journal of Molecular Liquids* 90(1-3): 157-166.
- Kunieda, H., Ozawa, K., Aramaki, K., Solans, C.** (1998) Formation of microemulsions in mixed ionic-nonionic surfactants systems *Langmuir* 14(2): 260-263.
- Laughlin, R. G.** (1997) Equilibrium vesicles: fact or fiction? *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects* 128: 27-38.
- Lawson, J., Madrigal, J.L., Erjavec, J.** (1992). Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en la industria. Grupo editorial Iberomérica, 378 p.
- Lechuga, M.** (2005) Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada.
- Lefebvre, A.H.** (1989) Atomization and Spray, Hemisphere Publishing Corporation, Washington.
- Levine, I. N.** (1996) Físicoquímica (Vol. I, II). Ed. McGraw-Hill. Madrid, 4ª Edición ISBN 84-481-0616-4
- Li, X., Kunieda, H.** (2003) Catanionic surfactants: microemulsion formation and solubilization *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8: 327-336.
- Lindgren, A., Sjöström, M., Wold, S.** (1996). PLS modelling of detergency performance for some technical nonionic surfactants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 32: 11-124.
- López, E.A., Sendra, J.M.B., Rodríguez, L.C., Gracia, L.G., Campaña, A.M.G., Casado, A.G.** (2002). Quimiometría: Optimización de un método de análisis químico (9ª. Edición). Curso del Centro de Formación Continua de la Universidad de Granada. Granada, España.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, A., Pettersen, J., Bergaman, R.** (1998) Experimental design and optimisation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 42: 3-40.

- Luzzati, V.** (1968) X-ray diffraction studies of lipid-water systems en *Biological Membranes*, ed. Chapman D. (London and New York) Cap. 3: 71-123.
- Mabille, C., Schmitt, V., Gorria, P., Leal-Calderon, F., Faye, V., Deminiere, B., Bibette, J.** (2000) Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions. *Langmuir* 16: 422-429.
- Madsen, T., Petersen, G., Seierø, C., Tørsløv, J.** (1996) Biodegradability and aquatic toxicity of glycoside surfactants and a nonionic alcohol ethoxylate *The Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(7): 929-933.
- Mans C.** (2004) Emulsiones Sociales en *Comunicaciones presentadas a las 34 Jornadas del Comité Español de la Detergencia*. Editado por el Comité Español de la Detergencia, Barcelona.
- Marcomini, A., Zanette, M., Pojana, G., Suter, M.J.** (2000). Behavior of aliphatic alcohol polyethoxylates and their metabolites under standardized aerobic biodegradation conditions *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(3): 549-554.
- Marinova, K.G. and Denkov, N. D.** (2001) Foam Destruction by Mixed Solid-Liquid Antifoams in Solutions of Alkyl Glucoside: Electrostatic Interactions and Dynamic Effects. *Langmuir* 17 (8): 2426-2436.
- Marques, E. F.** (2000) Size and Stability of Catanionic Vesicles: Effects of Formation Path, Sonication and Aging. *Langmuir* 16: 4798-4807.
- Marques, E. F., Regev, O., Khan, A., Lindman, B.** (2003) Self-organization of double-chained and pseudodouble-chained surfactants: counterion and geometry effects *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102: 83–104.
- Mason, T.G., Krall, A.H., Gang, H., Bibette, J., Weitz, D.A.** (1996) *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York.
- McClements, D.J.** (1999) *Food emulsions: Principles, practice and techniques*; CRC Press, Boca Raton.
- Mckay, R. B., Iqbal, A., Medinger, B.** (1994) Organic pigments. *Surfactant Science Series*; 52 (Technological applications of dispersions): 143-176.
- McNamee, B. F., O'Riordan, E. D., O'Sullivan, M.** (1998) Emulsification and Microencapsulation Properties of Gum Arabic *J. Agric. Food Chem.* 46: 4551-4555.
- Miller, J. N., Miller, J. C.** (2000) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Ed. Prentice Hall. 296 p.
- Miñana-Pérez, M., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J. -L.** (1995) Solubilization of polar oils with extended surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 100: 217-24.
- Minardi, R. M., Schulz, P. C., Vuano, B.** (2002) Triangular phase diagram of the catanionic system dodecyltrimethylammonium bromide-disodium dodecane-phosphonate-water. *Colloids Surf. A* 197(1-3): 167-172.
- Mohlin, K., Holmberg, K., Esquena, J., Solans, C.** (2003) Study of low energy emulsification of alkyl ketene dimmer related to the phase behavior of the system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 218: 189-200.

- Montgomery, D. C.** (2002) Diseño y Análisis de experimentos. Editorial Limusa Wiley, 686 p.
- Morales, D., Gutiérrez, J. M., García-Celma, M. J., Solans, C.** (2003) A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsion Formation *Langmuir* 19: 7196-7200.
- Mori, F., Lim, J. C., Raney, O. G., Elsik, C. M., Miller, C. A.** (1989) Phase behavior, dynamic contacting and detergency in systems containing triolein and nonionic surfactants. *Colloids and Surfaces* 40(3-4): 323-345.
- Mugele, R. A., Evans, H.D.** (1951) Droplet Size Distribution in Sprays *Ind. Eng. Chem.* 43: 1317-1324.
- Muñoz, J., Gallegos, C., Flores, V.** (1991) Structure and rheology in surfactant systems. *Tenside, Surfactants, Detergents* 28(3): 204-207.
- Murphy, S.C., Gilroy, D., Kerry, J.F., Buckley, D.J., Kerry, J.P.** (2004) Evaluation of surimi, fat and water content in a low/no added pork sausage formulation using response surface methodology. *Meat Science* 66: 689 - 701.
- Nickel, D., Nitsch, C., Kurzendoerfer, P., von Rybinski, W.** (1992) Interfacial properties of surfactant mixtures with alkyl polyglycosides. *Progress in Colloid & Polymer Science* 89 (Trends in Colloid Interface Sci. VI): 249-252.
- Nilsson, F., Söderman, O., Hansson, P., Johansson, I.** (1998) Physical-Chemical Properties of C₉G₁ and C₁₀G₁ b-Alkylglucosides. Phase Diagrams and Aggregate Size/Structure. *Langmuir* 14(15): 4050-4058.
- Nilsson, F., Söderman, O., Reimer, J.** (1998) Phase Separation and Aggregate-Aggregate Interactions in the C₉G₁/C₁₀G₁ β-Alkyl Glucosides/Water System. A Phase Diagram and NMR Self-Diffusion Study. *Langmuir* 14(22): 6396-6402.
- Nukiyama, S., Tanasawa, Y.** (1939) An experiment on the atomization of liquid by means of an air stream III. Distribution of the size of drops *Trans. Soc. Mech. Engrs.* 5(18): 63-67.
- Nukiyama, S., Tanasawa, Y.** (1939) Experiments on the atomization of liquids in an air stream. *Trans. Soc. Mech. Engrs.* 5: 62-67.
- Ogino, K., Ichikawa, Y.** (1976) The solubilities and Krafft points of fatty acid soaps of odd carbon numbers *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 49: 2683–2686.
- Ohta, A., Nakashima, S., Matsuyanagi, H., Asakawa, T., Miyagishi, S.** (2003) Krafft temperature and enthalpy of N-acyl amino acid surfactants and their racemic modifications: effect of the counter ion *Colloid and Polymer Science* 282: 162-169.
- Oro, J., Millar, S. L., Lazcano, A.** (1990) The origin and early evolution of life on earth *Annual review of earth and planetary sciences* 18: 317–356.
- Ortega, M.** (2006) Comunicación personal.
- Ortona, O., Vitagliano, V., Robinson, B. H.** (1988) Dye interactions with surfactants in colloidal dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 125(1): 271-278.

Ostro, M. J. ed. (1987) *Liposomes: From Biophysics to Therapeutics*; Dekker: New York; ISBN: 082477762X.

Pablos, M. V., Fernandez, C., García-Hortiguera, P., Valdovinos, C., Tarazona, J. V. (1999) Comparison of different extraction procedures for organic-fraction toxicity testing of urban sewages. *Toxicological and Environmental Chemistry* 70 (1-2): 115-127.

Patist, A., Chhabra, V., Pagidipati, R., Shah, R., Shah, D. O. (1997) Effect of Chain Length Compatibility on Micellar Stability in Sodium Dodecyl Sulfate/Alkyltrimethylammonium Bromide Solutions. *Langmuir* 13: 432-434.

Paul, R., Solans, C. and Erra, P. (2005) Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behaviour *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 253: 175–181.

Perales, J.A. (2001) Variabilidad de la biodegradación y toxicidad de compuestos xenobióticos en el medio marino. Aplicación a lineal alquilbenceno sulfonatos en aguas del golfo de Cádiz. *Tesis Doctoral*. Universidad de Cádiz.

Pérez, C. (2001) Estadística práctica con Statgraphics. Ed. Prentice Hall. 691 p.

Pilc, J.A., Sermon, P.A. (1987). Chromatographic separation of a wide range of ethoxylated non-ionic surfactants and their sulphonates using high-performance liquid chromatography *Journal of Chromatography* 398: 375-380.

Platz, G., Poelike, J., Thunig, C., Hofmann, R., Nickel, D., von Rybinski, W. (1995) Phase Behavior, Lyotropic Phases, and Flow Properties of Alkyl Glycosides in Aqueous Solution. *Langmuir* 11(11): 4250-4255.

Polat, H., Polat, M., Chander, S. (1999) Kinetics of oil dispersion in the absence and presence of block copolymers *AIChE J.* 45(9): 1866-1874.

Poon, G. K. K. (1995) Sequential experimental study and optimisation of an acid copper pattern plating process. *Circuit World* 22: 7-9, 13.

Prieto, N., Lilienthal, W. y Tortorici, P. (1996) Correlation between spray clearing detergency and dynamic surface tension of non-ionic surfactants *The Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(1): 9-13.

RAE (2001) Diccionario de la Real Academia Española. Madrid, España.

Regev, O., Khan, A. (1996) Alkyl chain symmetry effects in mixed cationic-anionic surfactant systems. *J. Colloid and Interface Science* 182(1): 95-109.

Renoncourt, A. (2005) Study of supra-aggregates in cationic surfactant systems *Tesis Doctoral*. Universidad de Regensburg, Alemania.

Rosen, M. J., Sulthana, S. B. (2001) The Interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 239 (2): 528-534.

Rosoff, M. (1996), *Vesicles In Surfactant Sci. Ser. (62)*. Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996. 751 p.

Ruiz, M. C., Lermada, P., Padilla, R. (2002) Drop size distribution in a batch mixer under breakage conditions *Hydrometallurgy* 63(1): 65-74.

- Ryan, L. D., Schubert, K. V., Kaler, E. W.** (1997) Phase Behavior of Microemulsions Made with n-Alkyl Monoglucosides and n-Alkyl Polyglycol Ethers. *Langmuir* 13(6): 1510-1518.
- Ryan, L. D., Kaler, E. W.** (2001) Alkyl polyglucoside microemulsion phase behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 176(1): 69-83.
- Sadtler, V.M., Imbert, P., Dellacherie, E.** (2002) Ostwald Ripening of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Phenoxy-Substituted Dextrans. *Journal of Colloid and Interface Science* 254(2): 355-361.
- Sadurní, N., Solans, C., Azemar, N., García-Celma, M. J.** (2005) Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 26(5): 438-445.
- Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks, B.W.** (2002) Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions *Chem. Eng. Sci.* 57(4): 663-675.
- Sakya, P., Seddon, J. M., Vill, V.** (1997) Thermotropic and lyotropic phase behavior of monoalkyl glycosides. *Liquid Crystals* 23(3): 409-424.
- Salager, J. -L.** (1993) Surfactantes en solución acuosa *Cuaderno FIRP S201-A* Universidad de los Andes. Mérida; Venezuela. (Disponible gratuitamente en: http://www.firp.ula.ve/cuadernos_firp.htm).
- Sanesi, M., Franzosini, P.** (1984) The liquid crystal region in cesium soaps. *Zeitschrift für Naturforschung, Teil A: Physik, Physikalische Chemie, Kosmophysik*, 39A: 362–365.
- Schlösser, K.** (1988) Geschichte der Waschmittel; in: Praxis der Naturwissenschaften Chemie 2/37; Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln.
- Schulte, J., Enders, S., Quitzsch, K.** (1999) Rheological studies of aqueous alkylpolyglucoside surfactant solutions *Colloid. Polym. Sci.* 277(9): 827-836.
- Shinoda, K., Kunieda, H.** (1983) Phase properties of emulsions: PIT and HLB in *Encyclopedia of emulsion technology* (New York; Marcel Dekker): 337-367.
- 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 Sci.* 26: 70-74.
- Siddig, M. A., Radiman, S., Jan, L. S., Muniandy, S. V.** (2006) Rheological behaviours of the hexagonal and lamellar phases of glucocone (APG) surfactant. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 276(1-3): 15-21.
- Sierra, M. B., Morini, M. A., Schulz, P. C.** (2004) The aqueous cationic system sodium undecenoate-dodecyltrimethylammonium bromide at low concentration. *Colloid and Polymer Science* 282(6): 633-641.
- Silva, B. F. B., Marques, E. F.** (2005) Thermotropic behavior of asymmetric chain length cationic surfactants: The influence of the polar head group *Journal of Colloid and Interface Science* 290(1): 267-274.

- Sis, H., Kelbaliyev, G., Chandler, S.** (2005) Kinetics of drop breakage in stirred vessels under Turbulent conditions *J. Dispersion Sci. Technol.* 26(5): 565-573.
- Sjoebloom, J. E.** (1996) Emulsions and Emulsion Stability. *in Surfactant Science Sereries* 61 (Emulsions and Emulsion Stability).
- Söderberg, I., Drummond, C. J., Furlong, D. N., Godkin, S., Matthews, B.** (1995) Non-ionic sugar-based surfactants: self assembly and air/water interfacial activity. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 102: 91-7.
- Solans, C., Esquena, J., Azemar, N. y García Celma, M. J.** (2001) Sistemas tensioactivos coloidales: microemulsiones y sus aplicaciones como medios de solubilización y reacción *Química e Industria* 522: 423-430.
- Solans, C., Pinazo, A., Caldero, G., Infante, M.** (2001) Highly concentrated emulsions as novel reaction media *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect* 176(1): 101-108.
- Soo, E.L., Salleh, A.B., Basri, M., Rahman, R.N.Z.A., Kamaruddin, K.** (2004) Response surface methodological study on lipase-catalysed synthesis of amino acid surfactants. *Process Biochemistry*, 39(11): 1511 - 1518.
- Sood, A., Awasthi, S.K.** (2003) Initial droplet size distribution in miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 88(4): 3058-3065.
- Spinolo, G., Cingolani, A., Sanesi, M., Franzosini, P.** (1982) Phase transtitions in alkali metal and alkaline earth alkanooates *Gazzetta Chimica Italiana* 112: 129–133.
- Spinolo, G., Zangen, M.** (1977) On the temperature dependence of the solubility of some long-chain alkali n-alkanoates *Zeitschrift f'ur Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie* 32A: 1328–30.
- Stauffer, C.E.** (1999) Emulsifiers (Eagan; St. Paul Minnesota) pág. 91.
- Stradner, A., Glatter, O., Schurtenberger, P.** (2000) A Hexanol-Induced Sphere-to-Flexible Cylinder Transition in Aqueous Alkyl Polyglucoside Solutions. *Langmuir* 16(12): 5354-5364.
- Sugiura, S., Nakajima, M., Oda, T., Satake, M. and Seki, M.** (2004) Effect of interfacial tension on the dynamic behavior of droplet formation during microchannel emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science* 269 (1): 178-185.
- Swisher, R.D.** (1987). Surfactant biodegradation (2ª Edición). Marcel-Dekker Inc. Nueva York. EE.UU.
- Tadros, T.** (2004) Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109: 227-258.
- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., Solans, C.** (2004) Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109: 303-318.
- Tamura, T., Kaneko, Y. and Ohyama, M.** (1995) Dynamic surface tension and foaming properties of aqueous polyoxyethylene n-dodecyl ether solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 173 (2): 493-9.

Tardieu, A., Luzzati, V., Reman, F. C. (1973) Structure and polymorphism of the hydrocarbon chains of lipids. Lecithin-water phases. *Journal of Molecular Biology* 75(4): 711-733.

Tiddy, G. J. T (1980) Surfactant-water liquid crystal phases. *Physics Reports* 57(1): 1-46.

Tolstoguzov, V. (2004) Why are polysaccharides necessary? *Food Hydrocolloids* 18: 873-877.

Tomasic, V., Popovic, S., Filipovic-Vincekovic, N. (1999) Solid state transitions of asymmetric cationic surfactants. *J. Colloid and Interface Sci.* 215(2): 280-289.

Tracey, A.S., Radley, K. (1990) Amphiphilic cholesteric lyotropic liquid crystals prepared from potassium n-dodecanoyl-L-threoninate *Langmuir*, 6: 1221-1224.

Tsujii, K., Mino, J. (1978) Krafft point depression of some zwitterionic surfactants by inorganic salts. *J. Phys. Chem.* 82 (14): 1610-1614.

Tungsubutra, T. (1994) Solubilization-emulsification processes in nonionic surfactant-water-liquid triglyceride systems (triglycerides, detergency). *Tesis Doctoral*. Rice University. Houston, EE.UU.

Tungsubutra, T., Miller, C. A. (1994) Effect of secondary alcohol ethoxylates on behavior of triolein-water-surfactant systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71(1): 65-73.

van de Vusse, G. J., Reneman, R. S., van Bilsen, M. (1997) Accumulation of arachidonic acid in ischemic/reperfused cardiac tissue: possible causes and consequences. *Prostaglandins, Leukotrienes Essent. Fatty Acids* 57: 85-93.

Verma, S., Kumar, V. (1998) Relationship between oil-water interfacial tension and oily soil removal in mixed surfactants systems *Journal of Colloid and Interface Science* 207(1): 1-10.

Vilar, J. (2004). Material didáctico para el estudio de Estadística. http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/estadistica_2.htm

Vill, V., von Minden, H. M., Koch, M. H. J., Seydel, U., Brandenburg, K. (2000) Thermotropic and lyotropic properties of long chain alkyl glycopyranosides. Part I: monosaccharide headgroups. *Chemistry and Physics of Lipids* 104(1): 75-91.

von Minden, H. M., Brandenburg, K., Seydel, U., Koch, M. H. J., Garamus, V., Willumeit, R., Vill, V. (2000) Thermotropic and lyotropic properties of long chain alkyl glycopyranosides. Part II. Disaccharide headgroups. *Chemistry and Physics of Lipids* 106(2): 157-179.

von Rybinski, W., Hill, K. (1998) Alkyl polyglycosides - properties and applications of a new class of surfactants. *Angewandte Chemie, International Edition* 37(10): 1328-1345.

Wang, Z., Fingas, M. (1993). Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography *Journal of Chromatography* 673: 145-156.

- Weiss, J., Cancelliere, C., McClements, D. J.** (2000) Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening. *Langmuir* 16(17): 6833-6838.
- Wilde, P., Mackie, A., Husband, F., Gunning, P., Morris, V.** (2004) Proteins and emulsifiers at liquid interfaces *Advances in Colloid and Interface Science* 108–109: 63–71.
- Winsor, P. A.** (1954) Solvent properties of amphiphilic compounds (Butterworths, London).
- Winsor, P. A.** (1968) Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* 68(1): 1-40.
- Wormuth, K. R., Cadwell, L. A. and Kaler, E. W.** (1990) Solubilization of Dyes in Microemulsions *Langmuir* 6(6): 1035-1040.
- Xia, Y., Goldmints, I., Johnson, P.W., Hatton, T.A., Bose, A.** (2002) Temporal evolution of microstructures in aqueous CTAB/SOS and CTAB/HDBS solutions. *Langmuir*, 18(10): 3822-3828.
- Yaacob, I. I., Bose, A.** (1996) An investigation of microstructures in cationic/ anionic surfactant suspensions by cryogenic transmission electron microscopy. *J. Colloid & interface Sci.* 178: 638–647.
- Yamashita, I., Kawabata, Y., Kato, T., Hato, M., Minamikawa, H.** (2004) Small angle X-ray scattering from lamellar phase for β -3,7-dimethyloctylglucoside/water system: comparison with β -n-alkylglucosides *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 250: 485–490.
- Yatcilla, M. T., Herrington, K. L., Brasher, L. L., Kaler, E. W.** (1996) Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS) *J. Phys. Chem.* 100: 5874-5879.
- Yin, H., Huang, J., Lin, Y., Zhang, Y., Qiu S., Ye, J.** (2005) Heating-Induced Micelle to Vesicle Transition in the Cationic-Anionic Surfactant Systems: Comprehensive Study and Understanding. *J. Phys. Chem. B* 109(9): 4104-4110.
- Yin, H., Mao, M., Huang, J., Fu, H.** (2002) Two-Phase Region in the DTAB/SL Mixed Surfactant System. *Langmuir* 18(24): 9198-9203.
- Yin, H., Zhou, Z., Huang, J., Zheng, R., Zhang, Y.** (2003) Temperature-induced micelle to vesicle transition in the sodium dodecylsulfate/dodecyltriethylammonium bromide system. *Angewandte Chemie, International Edition* 42(19): 2188-2191.
- Zaid, T.A., Bensari, L., Benmaza, K., Chitour, C.E., Canselier, J.P.** (2003). Response surface methodology as an approach to optimization of a dishwashing detergent. Comunicaciones presentadas a las 33 Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona, España. 169-182.
- Zasadzinski, J. A. N., Scriven, L. E., Davis, H. T.** Liposome structure and defects. *Philos. Mag. A.* 1985, 51(2): 287-302.
- Zemb, T., Dubois, M., Deme, B., Gulik-Krzywicki, T.** (1999) Self-assembly of flat nanodiscs in salt-free cationic surfactant solutions. *Science (Washington, D. C.)* 283(5403): 816-819.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

\bar{d}	Tamaño promedio de gota
%R	Porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada
ζ	Función " ζ ", llamada coeficiente de dispersión.
a	Área ocupada por la cabeza polar (expresado en Å ²)
AGE	Alcoholes grasos etoxilados
ANOVA	Análisis de la varianza
APG	Alquilpoliglucósido
C	Factor centrífugo.
C	Número de componentes del sistema
C.V.	Coeficiente de variación
CC	Diseño compuesto central
CCC	Diseño compuesto central circunscrito
CCF	Diseño compuesto central de cara centrada
CCI	Diseño compuesto central inscrito
cmc	Concentración micelar crítica
CP	Temperatura de enturbiamiento, cloud point
d	Diámetro de gota
D	Densidad óptica
D _{3,2}	Diámetro de Sauter (o de relación volumen/superficie)
DSR	Diseños de superficies de respuesta
$d_{v,0.5}$	Diámetro de las gotas de la emulsión por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen total de fase grasa de la emulsión
F	Número de fases presentes
FAEO	Alcoholes grasos etoxilados (ver también AGE)

FAES	Sulfatos éteres de alcoholes grasos
F_{al}	Función de distribución del área interfacial de gotas de tamaño δ por unidad de volumen de la emulsión
FAS	Sulfatos de alcoholes grasos
F_c	Fuerza centrífuga (Kg.).
F_{calc}	Valor del estadístico calculado
f_{nl}	Función de distribución de tamaños de gota
F_{nl}	Fracción de gotas de un cierto tamaño
F_{tab}	Valor del estadístico tabulado
$F_{Vi}(t)$	Fracción de volumen de la fase oleosa de gotas con un tamaño δ
g	Aceleración de la gravedad ($= 9.81 \text{ m/seg}^2$).
$g.l._{ep}$	Número de grados de libertad asociados al error puro
$g.l._{faj}$	Número de grados de libertad asociados al fallo de ajuste
$g.l._R$	Grados de libertad de la regresión
$g.l._r$	Grados de libertad de los residuos
H_0	Curvatura espontánea
H_1 / H_2	Mesofase de cristal líquido hexagonal directa / inversa
h_i	Diagonal de la matriz de elementos
HLB	Balance hidrófilo-lipófilo
I, II, III	Región mono-, bi- o trifásica
I_1	Mesofase de cristal líquido cúbico discontinuo, globular o micelar
K	Parámetro de normalización dado por la <i>Ecuación 4.30</i>
k	Parámetro empírico de ajuste
l	Longitud de la cadena hidrofóbica del tensioactivo (expresado en Å)
L	Número de grados de libertad o variables independientes
L_3, D'	Fase tipo esponja (estructura bicontinua con bicapas frecuentemente interconectadas)

LABS	Alquilbenceno sulfonatos
L_{α}	Mesofase de cristal líquido lamelar
m	Masa del cuerpo (Kg.).
m	Parámetro empírico de ajuste
M_{LC}, M	Región multifásica con equilibrio no determinado
MQ_{ep}	Media cuadrática del error puro de las réplicas
MQ_{faj}	Media cuadrática de la falta de ajuste
MQ_R	Cuadrado medio de la regresión
MQ_r	Cuadrado medio de los residuos
N	r.p.m.
n	Parámetro empírico de ajuste
N	Parámetro de empaquetamiento (también indicado como P, P_s , A, CPP)
n_B	Número de gotas por unidad de volumen
n_i	Número de gotas existentes entre dos diámetros consecutivos
O	Fase grasa pura
o.o.	Ordenada en el origen
O/W	Emulsión aceite en agua
OE	Óxido de etileno
O_m, L_2	Fase micelar inversa isotrópica o microemulsión W/O
P	Peso del objeto o partícula (Kg.).
P	Presión del sistema
PIT	Punto de la Temperatura de Inversión de Fase
PRESS	Suma cuadrática de los residuos predichos
p-valor	Umbral de rechazo de la hipótesis nula en un test estadístico
Q^2	Variabilidad predicha por el modelo
R	Radio de giro (m).

R^2	Coefficiente de determinación o variabilidad explicada por el modelo
S / S _h	Fase sólida / de sólido hidratado
SQ _R	Suma de cuadrados de la regresión
SQ _r	Suma de cuadrados de los residuos
SQ _T	Suma de cuadrados total
T	Temperatura
U	Uniformidad
v	Volumen de la cadena hidrofóbica del tensioactivo (expresado en Å ³)
V ₁	Mesofase de cristal líquido cúbico bicontinuo
Valor-N	Valores normalizados
W	Agua pura
W/O	Emulsión agua en aceite
W _m , L ₁	Fase micelar directa isotrópica o microemulsión O/W
X _i	Factores controlables variados por el investigador
Y _i	Respuesta o variables salida
Z _i	Factores no controlables
δ	Diámetro adimensional
α	Distancia desde el punto central al punto axial en un diseño CC
β _i	Parámetros de los modelos empíricos polinómicos de regresión
ε	Error en la respuesta: Diferencia entre el valor experimental de la variable respuesta y el valor predicho por el modelo
γ	Tensión interfacial
η	Superficie de respuesta
μm	Micra (o micrómetro)
σ ²	Varianza
ω#	Velocidad angular (radianes / seg.).