

**APORTACIONES DE LA CONDUCTIMETRIA
AL ESTUDIO DE LA FORMACION Y
ESTABILIDAD DE EMULSIONES O/A
OBTENIDAS POR INVERSION DE FASE**

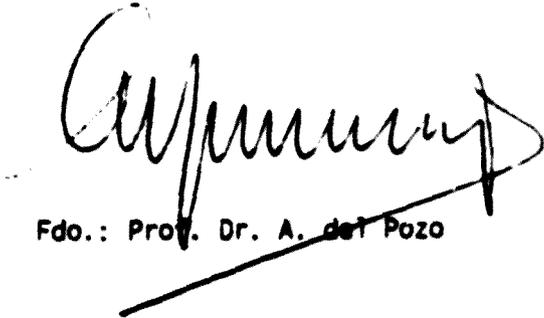
**Memoria que, para optar al
Grado de Doctor en Farmacia,
presenta
Coloma Barba i Rocabert**

D. ALFONSO DEL POZO OJEDA, Catedrático jubilado de Farmacia Galénica de la Facultad de Farmacia de Barcelona,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria experimental y bibliográfica para optar al grado de Doctor en Farmacia, elaborada por Dña Coloma Barbé Rocabert, ha sido efectuada bajo la dirección del Profesor que suscribe, que autoriza su presentación, a fin de que pueda ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado, en Barcelona, a treinta de noviembre de mil novecientos ochenta y nueve.



Fdo.: Prof. Dr. A. del Pozo

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Farmacia de la Universidad de Barcelona y dirigida por el Profesor Dr. Alfonso del Pozo Ojeda a quien expreso mi más sincero reconocimiento por su inestimable orientación y ayuda en la realización de la misma.

Desitjo expressar també el meu agraïment als amics Dra. Felisa Carrascosa, Dr. Eugeni García Moreno, Lyda Halbaut, Montserrat Costa i Pere Berenguer pel seu ajut desinteressat, així com als professors de la Unitat Funcional de Farmàcia Galènica, en especial als Drs. Alfons del Pozo Carrascosa i al Director del Departament de Farmàcia, Dr. Claudi Faulí Trillo, pel seu suport.

Als meus pares.

INDICE

PARTE TEORICA

1. INTRODUCCION: BREVE RESUMEN CRONOLOGICO ACERCA DE LA TEORIA DE LAS EMULSIONES	
1. LAS EMULSIONES COMO SISTEMAS DISPERSOS DE ESTABILIDAD LIMITADA	1
1.2. LAS EMULSIONES CONSIDERADAS COMO SISTEMAS BINARIOS AGUA/ACEITE, ESTABILIZADOS POR LA PELICULA INTERFACIAL MEDIANTE EMULGENTES NO IONICOS	3
1.3. LAS EMULSIONES CONSIDERADAS COMO SISTEMAS TRIFASICOS EQUILIBRADOS AGUA/ACEITE/MESOFASE LAMINAR	6
1.4. LAS EMULSIONES ESPESADAS, SISTEMAS MULTIFASICOS ESTRUCTURADOS	7
2. GENERALIDADES ACERCA DE LAS MEZCLAS AGUA, TENSIATIVO, ACEITE	
2.1. ANFIFILOS	9
2.2. SISTEMAS BINARIOS ANFIFILO/LIQUIDO DISPERSANTE	10
2.2.1. Isotropos acuoso y oleoso	10
2.2.2. Fases anisotropas	12
2.2.2.1. Fase hexagonal	12
2.2.2.2. Fase laminar	14

2.2.3. Características de los anfifilos y estructura de las mesofases	14
2.2.3.1. Naturaleza química del anfifilo	14
2.2.3.2. Asociación de anfifilos	15
2.3. SISTEMAS TERNARIOS AGUA/TENSIATIVO/ACEITE	17
2.3.1. Emulsiones	19
2.3.1.1. Película interfacial	19
2.3.1.2. Asociación de anfifilos en la interfase	19
2.3.1.3. Equilibrio hidrófilo lipófilo (HLB)	22
2.3.1.3.1. HLB requerido	23
2.3.1.3.2. Temperatura de inversión de fases (PIT, T_{HLB})	24
2.3.1.3.3. Punto de inversión de la emulsión (EIP)	26
2.3.1.4. Fases líquidas cristalinas. Capas múltiples	30
2.3.1.4.1. Hinchamiento de las multicapas laminares	34
2.3.1.5. Sistemas estructurados semisólidos. Teoría del gel reticulado	38
2.3.2. Influencia del proceso de formación en las características de las emulsiones O/A	43
2.3.3. Influencia de la estructuración de la fase continua acuosa en la estabilidad de las emulsiones O/A fluidas y semisólidas	45
3. LA CONDUCTIVIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA FORMACION Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES O/A DE PARAFINA LIQUIDA. OBJETIVO DE LA PRESENTE MEMORIA	
3.1. ANTECEDENTES	47
3.1.1. Determinación en continuo de las variaciones de conductividad frente a temperatura durante el proceso de enfriamiento de emulsiones O/A elaboradas por inversión de fase en caliente: técnica de Brandau y Bold	48

3.1.2. Gráfica conductimétrica en continuo obtenida durante el proceso de dilución en caliente del concentrado emulsionable, en emulsiones fluidas O/A elaboradas por inversión de fase: técnica de del Pozo Carrascosa	52
3.1.2.1. Formación y estabilización de una emulsión O/A por inversión de fase: etapas del proceso	52
3.1.2.2. Gráficas conductimétricas obtenidas durante el vertido de la fase acuosa. Perfil característico. Parámetros conductimétricos t_1 , t_M y x_M/x_m	53
3.2. <u>OBJETIVO DE LA PRESENTE MEMORIA</u>	58
3.3. CONSIDERACIONES TEORICAS PREVIAS DE APLICACION AL ESTUDIO EXPERIMENTAL. DIAGRAMA TERNARIO DE EQUILIBRIO DE FASES	59
3.3.1. Factores que condicionan la estructura de las emulsiones según Winsor	59
3.3.2. Valor R y coeficiente de reparto del emulgente entre las fases cuosa y oleosa	60
3.3.3. Inversión de fases y formación de emulsiones de tipo O/A	61
3.3.4. EIP, EIP mínimo y HLB requerido	65
3.3.5. Coeficiente de reparto y temperatura. T_{HLB} y HLB requerido (EIF (τ) mínimo)	66
3.3.6. Estabilidad de las emulsiones O/A que se forman por inversión de fase a la temperatura de la experiencia ($\tau < T_{HLB}$) y HLB del emulgente	68
3.3.6.1. Emulsiones fluidas	68
3.3.6.2. Emulsiones espesadas	71
3.3.7. Relación entre la gráfica conductimétrica de dilución y de enfriamiento y las variaciones de la estructura de las emulsiones O/A según el diagrama ternario, durante el proceso de elaboración por inversión de fase en caliente	73

PARTE EXPERIMENTAL 75

**4. DEMOSTRACION DE LA VALIDEZ DE LAS GRAFICAS Y PARAMETROS
CONDUCTIMETRICOS t_1 Y t_M DE UNA EMULSION FLUIDA O/A AL
20% DE PARAFINA LIQUIDA PREPARADA CON EMULGENTES NO
IONICOS A DISTINTOS HLB. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL
HLB REQUERIDO A LA TEMPERATURA DE LA EXPERIENCIA**

4.1. PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS t_1 Y t_M 76

**4.1.1. Transformación de t_1 y t_M (expresados como volumen o
peso de agua) en valores aplicables a la localización
de los puntos I_T y E_T en el sistema trifásico E/A,
E/O, A/O 77**

4.2. SIGNIFICADO DEL VALOR t_1 78

4.2.1. Concentración de emulgente y valor t_1 81

4.2.2. t_1 y HLB requerido 86

4.3. t_M Y HLB REQUERIDO 88

4.3.1. Concentración de emulgente y valor t_M 93

4.4. RESUMEN 96

**5. GRAFICAS Y PARAMETROS CONDUCTIMETRICAS EXPERIMENTALES DEL
PROCESO COMPLETO DE ELABORACION DE EMULSIONES FLUIDAS Y
CREMAS DE PARAFINA LIQUIDA (MEZCLADO EN CALIENTE Y
ENFRIAMIENTO). DISPOSITIVOS Y PRODUCTOS**

5.1. INTRODUCCION 98

5.1.1. Proceso de vertido de la fase acuosa 99

5.1.2. Proceso de enfriamiento 99

5.2. DISPOSITIVO DE TRABAJO	100
5.2.1. Gráfica conductimétrica del proceso de vertido isotérmico de la fase acuosa	102
5.2.1.1. Utillaje	102
5.2.1.2. Sistema termostático	103
5.2.1.3. Dispositivo de vertido del agua	103
5.2.1.4. Recipiente de emulsionamiento	103
5.2.1.5. Dispositivo de medida de la conductancia	105
5.2.1.6. Sistema de agitación	106
5.2.1.7. Técnica operatoria	106
5.2.2. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento	107
5.2.2.1. Utillaje	107
5.2.2.2. Reactor	110
5.2.2.3. Sistema de agitación	110
5.2.2.4. Dispositivos de medida y conexión de los registradores	112
5.2.2.5. Calibrado de los registros en temperatura	112
5.2.2.6. Técnica operatoria	113
5.2.3. Comprobación de la metódica	114
5.2.3.1. Gráfica conductimétrica del proceso de vertido	115
5.2.3.2. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento	116
5.2.3.3. Linealidad de la gráfica conductancia-temperatura de soluciones acuosas de un electrolito (LSS) en el intervalo 65-25°C	120
5.3. ENSAYOS COMPLEMENTARIOS	123
5.3.1. Extensibilidad	123
5.3.2. Estudio microfotográfico	125
5.3.2.1. Utillaje	125
5.3.2.2. Condiciones de la medida	125
5.3.3. Características macroscópicas de las emulsiones	125
5.3.4. Estabilidad	126
5.3.4.1. Toma y acondicionamiento de las muestras	126
5.3.4.2. Temperaturas empleadas para el estudio de la estabilidad	126
5.3.4.3. Utillaje	127
5.3.4.4. Lectura de los resultados	127

5.4. PRODUCTOS	128
5.4.1. Agua	128
5.4.2. Componentes lipófilos	128
5.4.3. Tensiactivos iónicos	129
5.4.4. Tensiactivos no iónicos	130
5.4.5. Cera autoemulgente	136
6. GRAFICAS Y PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS DEL PROCESO COMPLETO DE ELABORACION EN EMULSIONES FLUIDAS Y CREMAS O/A DE PARAFINA LIQUIDA. ESTUDIO E INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	
6.1. FORMULACION DE EMULSIONES NO IONICAS ADICIONADAS DE CANTIDADES CRECIENTES DE EMULGENTE IONICO (LSS)	137
6.1.1. Adición de LSS a la fórmula básica n° 17 elaborada con emulgentes adecuados a un HLB próximo al requerido ...	139
6.1.2. Adición de LSS a la fórmula básica n° 47 elaborada a un HLB inferior al requerido	153
6.1.2.1. Interpretación de las gráficas de enfriamiento tipos B y C	171
6.2. EMULSIONES ESPESADAS	175
6.2.1. Cremas O/A elaboradas con un emulgente mixto de tensiactivo aniónico (LSS) y alcohol cetoestearílico (ACE)	175
6.2.1.1. Crema acuosa de la BP y variantes	175
6.2.1.2. Emulsiones de parafina líquida elaboradas con LSS y cantidades variables de ACE	184
6.2.2. El alcohol cetoestearílico (ACE) como espesante de emulsiones O/A elaboradas con emulgentes no iónicos de la serie de ésteres de sorbitano y POE-sorbitano	197
6.2.2.1. Introducción	197
6.2.2.2. Emulsiones de parafina líquida, espesadas con ACE, derivadas de la fórmula básica n°17	198
6.2.2.3. Emulsiones de parafina líquida, espesadas con ACE derivadas de la fórmula básica n°47	213

6.2.3. Emulsiones no iónicas modificadas con LSS y ACE	224
6.2.3.1. Introducción	224
6.2.3.2. Emulsiones derivadas de la fórmula n° 17 (emulgente Tw20/Sp80), espesadas con ACE, en presencia de LSS	227
6.2.3.3. Emulsiones derivadas de la fórmula n° 47 (emulgente Tw60/Sp60) espesadas con ACE, en presencia de LSS	246
6.2.4. Asociación de emulgentes no iónicos en cremas O/A de parafina líquida, elaboradas con LSS + ACE	265
6.2.4.1. Introducción	265
6.2.4.2. Adición de éter polipropilén-polietilengli cólico del alcohol laurílico	266
6.2.4.3. Adición de sesquiestearato de PEG(20) metil glucosa	280
7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	291
BIBLIOGRAFIA	300

PARTE TEORICA

1. INTRODUCCION: BREVE RESUMEN CRONOLOGICO ACERCA DE LA TEORIA DE LAS EMULSIONES

1.1 LAS EMULSIONES COMO SISTEMAS DISPERSOS DE ESTABILIDAD LIMITADA

La definición más simple de una emulsión es la de un sistema disperso heterogéneo constituido por dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales (fase dispersa), se halla finamente dividido en el seno del otro (fase dispersante o continua).

Cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto, la tensión interfacial (γ) que se origina como resultante de las diferentes fuerzas de cohesión molecular de cada líquido, tiende a minimizar el área superficial entre ambos.

Mediante aplicación de un trabajo mecánico, se puede obtener con ambas fases, un sistema emulsionado, lo que supone un enorme incremento de esta superficie. Este trabajo, cuyo valor es

$$W = \gamma \Delta S$$

equivale a la energía libre superficial de la emulsión formada, que depende del volumen de la fase dispersada, de la tensión interfacial y del tamaño de gotícula obtenido. Puede calcularse mediante la ecuación

práctica

$$W = 6 \gamma \frac{V}{d}$$

en que:

W = trabajo realizado para el emulsionamiento ¹

γ = tensión interfacial, que depende de las fases líquidas

V = volumen de la fase dispersada

d = diámetro medio de las gotículas dispersadas.

El término V/d se denomina grado de dispersión.

Dado el pequeño valor de d, se explica que las emulsiones son sistemas altamente energéticos, y por lo tanto, inestables, que tienden a evolucionar espontáneamente hacia el estado más estable de equilibrio inicial, es decir, a su autodestrucción. La manifestación principal de la inestabilidad es la coalescencia de los glóbulos de la fase dispersa, que tiende a disminuir la superficie interfacial. Otras formas de inestabilidad están representadas por los fenómenos de cremado y de floculación, que sin ser irreversibles, propician la coalescencia.

Mediante el empleo de emulgentes anfifílicos, se puede rebajar el valor de γ , lo que reduce el trabajo necesario para el emulsionamiento, y con ello se pueden obtener teóricamente sistemas más estables, por presentar menor energía libre de superficie. Pero esta sola circunstancia no es suficiente para elucidar muchos aspectos teóricos y prácticos relacionados con la formación y estabilidad de las emulsiones y todavía en la actualidad no existe una teoría general aplicable a todo tipo de emulsiones, sean diluidas, concentradas o semisólidas.

De todas maneras, aunque en la actualidad sea difícil predecir la estabilidad de una emulsión mediante cálculos teóricos, se han

¹ En realidad, W es únicamente una fracción del total de la energía precisa para elaborar la emulsión, puesto que no incluye la energía necesaria para vencer la fricción interna ni la consumida en procesos efectuados en caliente, técnica frecuentemente utilizada para el emulsionamiento [1,2].

realizados avances muy sustanciales en el conocimiento de los factores de formulación susceptibles de inhibir o de inducir la inestabilidad, no solo en cuanto a la selección de los componentes básicos y aditivos precisos para una formulación correcta, sino también en lo que se refiere a los procesos de elaboración de los sistemas emulsionados, cuyo papel es asimismo importante.

A este respecto, se ha considerado interesante incluir a continuación un breve resumen cronológico de la evolución de los criterios utilizados en el tratamiento teórico y experimental de las emulsiones durante el siglo actual, que puede dividirse en dos periodos. El primero corresponde aproximadamente a los primeros sesenta años, en el cual las emulsiones se consideraban como sistemas binarios agua-aceite, estabilizados por una película interfacial. En el segundo, que llega hasta nuestros días, las emulsiones se consideran como sistemas multifásicos, principalmente formados por agua, aceite y una mesofase laminar emulgentes/aqua, análoga a la que constituye la película monomolecular del emulgente adsorbida en la interfase agua/aceite

1.2. LAS EMULSIONES CONSIDERADAS COMO SISTEMAS BINARIOS AGUA/ACEITE, ESTABILIZADOS POR LA PELICULA INTERFACIAL MEDIANTE EMULGENTES NO IONICOS

Durante los primeros cuarenta años del siglo actual, para el estudio teórico y práctico de la estabilidad de estos sistemas se utilizaban principalmente modelos sencillos de emulsiones diluidas monodispersas y elaboradas con un anfifilo iónico, que se trataban de acuerdo con las condiciones que rigen la estabilidad de las partículas coloidales y de las películas líquidas delgadas. Estas teorías tomaban en consideración únicamente la floculación y la coalescencia, sin tener en cuenta inicialmente ni el comportamiento de fase de los componentes de la emulsión considerados en su conjunto, ni las interacciones fisicoquímicas, influidas por las técnicas de la elaboración, que incluyen al proceso preparativo entre los factores adicionales que deben tenerse en cuenta a este respecto.

La importancia de la película interfacial en cuanto a la orientación de las emulsiones (A/O, O/A) y resistencia a la coalescencia adquirió nuevas perspectivas cuando, en 1940, Schulman y Cockbain [3] pusieron de manifiesto que la asociación de dos tensioactivos de signo contrario convenientemente elegidos puede proporcionar películas interfaciales más condensadas y rígidas que la originada por un tensioactivo único, que resisten más eficazmente al adelgazamiento y a la rotura de la película interfacial, retrasando, en consecuencia, la coalescencia de las gotículas.

Durante esta misma década, la amplia difusión de tensioactivos no iónicos de síntesis, generalizó el término de "tensioactivos equilibrados" propuesto en 1943 por Clayton [4], que Griffin [5,6], en 1949, cuantificó como "HLB" (equilibrio hidrofílico lipofílico de la molécula del anfifilo) que representa un método semiempírico aplicable a la selección de emulgentes no iónicos para formulaciones concretas en cuanto a la naturaleza y proporciones de las fases hidrófila y lipófila de la emulsión. Pero al basarse exclusivamente en la estructura molecular de cada tensioactivo, sin considerar el sistema experimental en conjunto, sucede a menudo que mezclas de tensioactivos, calculados teóricamente para idéntico HLB, pueden dar lugar a sistemas de muy diferente estabilidad. Ello obligó a Griffin a establecer el concepto de "HLB requerido" por cada fase oleosa, referido al HLB óptimo para la estabilidad del sistema específico. El valor del HLB requerido difería en relación con la naturaleza de los tensioactivos utilizados y de la fase oleosa a emulsionar.

En 1964, Shinoda y colaboradores [7] introdujeron el concepto de PIT (Phase Inversion Temperature) basado en la estrecha relación de la estabilidad de las emulsiones O/A, elaboradas con emulgentes no iónicos, con el grado de hidratación de este último en la película interfacial. El incremento de temperatura o la adición de electrólitos rebajan el grado de hidratación de la película interfacial hasta el punto de que emulsiones O/A estables a temperatura ambiente, pueden invertirse a emulsiones A/O al elevarse la temperatura, debido a que la hidrosolubilidad preferente del emulgente en la interfase agua/aceite pasa a liposolubilidad preferente y por el contrario, una emulsión A/O relativamente estable a alta temperatura, puede invertirse a O/A por

enfriamiento. La PIT es, por lo tanto, la temperatura crítica a que se produce la inversión de fases de una emulsión específica, en uno u otro sentido.

De acuerdo con Shinoda, se obtienen emulsiones O/A relativamente estables cuando sus temperaturas de almacenamiento y empleo son inferiores en 20-65°C a la PIT, porque en estas condiciones la película interfacial se encuentra suficientemente hidratada.

Diez años más tarde, Marszall [8,9] estableció el denominado "punto de inversión de la emulsión" (Emulsión Inversión Point: EIP) como un procedimiento experimental que también considera el sistema en su conjunto. El EIP es el punto en que una emulsión compuesta por aceite, agua y un emulgente se invierte de A/O a O/A y está representado por el número de ml de agua por ml de fase oleosa, en el momento en que se produce la inversión, a 20°C. El valor EIP da idea de las características de hidratación de la película interfacial constituida por tensioactivos simples o por mezclas de tensioactivos a diferentes HLB teóricos.

Los métodos PIT (también denominado HLB-temperatura) y EIP (o HLB eficaz), complementan al HLB de Griffin, estableciendo la interrelación entre este valor que corresponde a una propiedad particular del emulgente, con otras solicitudes por parte del sistema total, principalmente naturaleza de la fase oleosa, las proporciones relativas entre las fases emulsionadas y el emulgente, el método de elaboración de la emulsión y la temperatura, proporcionando elementos teóricos y prácticos para el más ajustado estudio de las condiciones específicas de cada formulación. Precisamente en nuestra Memoria se utilizan estas tres variables correlacionadas para enjuiciar el comportamiento de las curvas de conductividad eléctrica durante el proceso completo de elaboración de una emulsión O/A elaborada por el procedimiento de inversión de fases.

1.3. LAS EMULSIONES CONSIDERADAS COMO SISTEMAS TRIFÁSICOS EQUILIBRADOS AGUA/ACEITE/MESOFASE LAMINAR

Como se ha indicado con anterioridad, hasta los años 60 se venía considerando a las emulsiones como sistemas bifásicos agua-aceite, estabilizados mediante una película interfacial monomolecular, sencilla o compleja, de emulgente adsorbida en la interfase.

Sin embargo, las teorías elaboradas sobre esta base no daban respuestas satisfactorias a todos los problemas teóricos y prácticos de estabilidad planteados por las emulsiones estabilizadas mediante anfifilos no iónicos, como puso de manifiesto Sherman en 1964 [10]. Ello indujo a muchos investigadores a estudiar los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas agua/emulgente/aceite, (entre otros [11-14]), que pusieron de manifiesto que las emulsiones, cuando se presentan, constituyen un sistema trifásico metaestable en el diagrama ternario.

Sobre estas bases, Friberg y colabs. [15] fueron los primeros en relacionar el incremento de la estabilidad de las emulsiones O/A en presencia de fases líquidas cristalinas con las condiciones de equilibrio en los diagramas ternarios y en proponer un mecanismo de la estabilidad. Demostraron que se producen emulsiones estables en la región trifásica del diagrama que contiene agua, aceite y cristales líquidos laminares y sugirieron que los cristales líquidos que se producen en el medio acuoso se concentran en la interfase goticular aceite/agua, para formar multicapas con estructura similar a la de la película monomolecular del emulgente en la interfase agua/aceite. Como se ha comprobado posteriormente, esta fase laminar, que se concentra alrededor de las gotículas, es viscoelástica [16-18] y ralentiza los mecanismos principales de la coalescencia: eliminación de la fase continua en la zona de contacto de las gotículas y rotura de la película, a la vez que reduce de manera apreciable las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las gotículas oleosas.

1.4. LAS EMULSIONES ESPESADAS, SISTEMAS MULTIFASICOS ESTRUCTURADOS

En la elaboración de emulsiones O/A semisólidas, con objeto de incrementar la viscosidad se utilizan coloides hidrófilos (que no consideramos en nuestra Memoria) y anfifilos lipófilos "espesantes" (monoglicéridos, alcoholes y ácidos grasos) con los cuales, debido a su alto punto de fusión, el proceso preparativo de la emulsión debe realizarse en caliente, utilizándose por lo general el procedimiento de inversión de fases.

El empleo, en estas condiciones, de tensiactivos mixtos adecuadamente elegidos, en particular asociaciones de anfifilos aniónicos, catiónicos o no iónicos con un alcohol graso (por ejemplo el alcohol cetosteárilico) en proporciones adecuadas, conduce a emulsiones espesadas [19], por formación de geles en la fase continua. Las emulsiones así preparadas pueden ser líquidas o semisólidas, según la concentración del emulgente mixto utilizado. El mecanismo de estructuración fué descrito por Barry y Saunders [20]: A alta temperatura, los glóbulos de aceite se estabilizan mediante una película monomolecular adsorbida en la interfase gota oleosa/agua. El tensiactivo en exceso permanece en la fase acuosa y durante el proceso de enfriamiento, el alcohol graso se va insolubilizando en el aceite y difunde desde la fase oleosa hacia la fase acuosa, para formar micelas esféricas mixtas o cristales líquidos laminares. Cuando la temperatura resulta ya inferior a la de fusión de su cadena hidrocarbonada (T_c), la fase cristalina precipita para formar una red de gel complejo, viscoelástico (teoría del gel reticulado). Según Eccleston [21] las cremas elaboradas con ceras emulgenter a base de alcohol cetosteárilico y un tensiactivo, iónico o no iónico, constan como mínimo de cuatro fases: aceite dispersado, fase gel cristalina laminar + agua fijada entre las bicapas laminares, hidratos cristalinos de alcohol graso y agua libre.

Del breve resumen cronológico que antecede, acerca del progresivo avance en el terreno del conocimiento de la formación y estabilidad de las emulsiones, se deriva el interés que presentan las estructuras liotrópicas que se pueden producir en los diagramas ternarios de equilibrio de fases agua/aceite/emulgente.

Por esta razón se incluye a continuación un capítulo en el que se consideran las diferentes fases puras de dichos diagramas: soluciones isotrópicas y fases líquidas cristalinas, y principalmente, la significación de la estructura laminar, la situación de las emulsiones fluidas en la zona trifásica agua/aceite/mesofase laminar y por último, los sistemas multifásicos propios de las emulsiones semisólidas elaboradas con emulgentes mixtos, constituidos por tensioactivos hidrofílicos, iónicos o no iónicos y anfífilos lipófilos no iónicos, del tipo de alcoholes grasos.

2. GENERALIDADES ACERCA DE LAS MEZCLAS AGUA/ TENSIATIVO/ ACEITE

2.1. ANFIFILOS

La molécula de un anfifilo posee dos partes bien definidas: una, hidrófila, con afinidad por el agua y disolventes polares, ionizada o no (por ejemplo: grupos carboxílicos, amonios cuaternarios o cadenas polioxietilénicas) y otra, lipófila, constituida por una o más cadenas hidrocarbonadas, con pequeña afinidad para con el agua y disolventes polares.

Estas afinidades sólo dependen de las interacciones atractivas entre las moléculas en cada caso, pero determinan la tendencia hacia la mínima energía del sistema constituido por las moléculas del anfifilo en el medio líquido dispersante. La diferencia de afinidad más o menos acusada de la molécula total del anfifilo por los líquidos en que se encuentra, se traduce en el llamado "equilibrio hidro-lipófilo", dimensión relacionada con las propiedades de solubilidad de los anfifilos en los disolventes y con su acumulación en la interfase de dos líquidos inmiscibles.

Amas propiedades son fundamentales en cuanto a la formulación y la estabilidad de las emulsiones y para la formación de estados mesomórficos liotrópicos [22].

2.2 SISTEMAS BINARIOS ANFIFILO/LIQUIDO DISPERSANTE

En este conjunto, las estructuras que se forman se caracterizan por ordenaciones moleculares que tienden a organizarse de acuerdo con disposiciones geométricas regulares y bien definidas. La aparición de tales estructuras depende de fuerzas de Van der Waals y de fuerzas electrostáticas [23,24] de la concentración y naturaleza de los constituyentes, de la temperatura y de la presión [25].

En mezclas equilibradas de un anfifilo y un líquido dispersante, obtenidas en todas las proporciones posibles de ambos componentes, se originan distintos productos, constituidos por fases puras, isotropas o anisótropas y por sus mezclas en diferentes proporciones.

2.2.1 ISOTROPOS ACUOSO Y OLEOSO

Para los anfifilos no iónicos, se producen en zonas de bajas concentraciones de anfifilo, que se dispersa en solución molecular o en forma de monómeros disueltos en el disolvente; al crecer la concentración por encima de la concentración micelar crítica (c.m.c.), las moléculas tienden a asociarse organizadamente, constituyendo agregados (micelas).

En las micelas del isotropo acuoso, la orientación de la molécula es de tipo "normal", descrita por Hartley [26], que les atribuyó forma esférica: en ellas las cadenas hidrocarbonadas presentan una estructura "quasi líquida", orientándose hacia el centro de la esfera, en tanto que los polos hidrofílicos están dirigidos hacia el exterior. Dicha estructura, se caracteriza porque las cadenas parafínicas no están organizadas de manera periódica en relación con las demás, sino que adoptan una configuración desordenada, próxima a la de una

parafina líquida, lo que permite la miscibilidad de cadenas parafínicas de longitudes diferentes.

Las micelas del isotropo oleoso, son de tipo "inverso", con las cadenas hidrocarbonadas dirigidas hacia el aceite y las porciones polares hacia el centro (Figura 2-1).

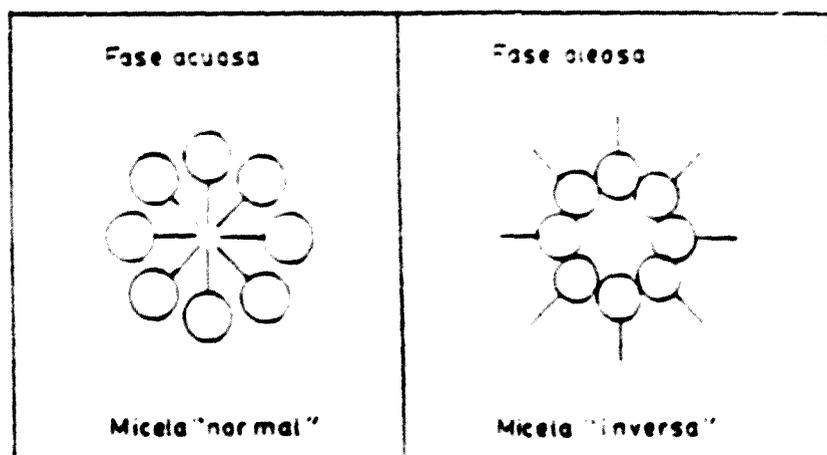


Fig. 2-1 Tipos de micelas según Hartley [26]

El agua es factor importante para la estabilidad de estos sistemas liotrópicos en los que participa a nivel dinámico y estequiométrico en la formación de las estructuras.

Las moléculas de agua ligadas por enlaces hidrógeno con los grupos polares del anfifilo, forman parte integrante de la micela "normal". La estructura de la micela "inversa" estaría relacionada con un contenido mínimo en agua (nivel mínimo de hidratación), de manera que

la estructura asociada se destruye si se sobrepasa la capacidad máxima de asociación entre los grupos polares del anfifilo y las moléculas de agua [27-29].

2.2.2 FASES ANISOTROPAS

Son fases paracrystalinas que pertenecen al grupo de los cristales líquidos liotrópicos, cuyo estado es intermedio entre el estado líquido y el sólido (fases mesomórficas o mesofases). Se producen a concentraciones de anfifilo, del orden del 30% al 70%, muy superiores a la concentración micelar crítica, aunque existe la posibilidad de obtener fases paracrystalinas a concentraciones muy inferiores a la c.m.c. utilizando asociaciones de anfifilos que permiten a las estructuras retener cantidades más importantes de agua [28,33,34]. El estudio de su organización molecular fue iniciado por Mc. Bain [30-32] y Hartley [26].

Las principales fases anisótropas son la hexagonal y la laminar.

2.2.2.1. Fase hexagonal

Su estructura fue descrita por primera vez por Marsden y Mc. Bain en 1948 [35] y comprobada posteriormente por Mustacchi [36] en jabones alcalinos, como constituida por un conjunto de cilindros indefinidos de jabón, dispuestos en los nudos de una red hexagonal bidimensional, separados entre sí por el agua; cada cilindro está lleno de manera uniforme por las cadenas parafínicas de las moléculas de jabón, y las extremidades polares se encuentran en la superficie en contacto con el agua. El aumento de la concentración de anfifilo puede conducir a la destrucción de la red.

2.2.2.2. Fase laminar

También en 1948 [37], el propio Mc. Bain propuso un modelo de fase líquida cristalina basado en una estructura laminar que posteriormente Lomer [38] puso de manifiesto en jabones alcalinos y cuyos parámetros fueron descritos por Luzzati y cols. [39-41]. Los grupos polares del jabón se localizan en el exterior de planos indefinidos (láminas), paralelos y equidistantes, separados entre sí por una doble empalizada de cadenas parafínicas [36]. En estas estructuras las moléculas tienen libertad de movimiento y se ordenan individualmente en función de las fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas internas.

Las láminas están separadas entre sí por capas de agua (Figura 2-2). La fase laminar juega un papel preponderante en los sistemas emulsionados AEO.

2.2.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS ANFIFILOS Y ESTRUCTURA DE LAS MESOFASES

2.2.3.1. Naturaleza química del anfifilo

Luzzati puso de manifiesto en 1960 [40] la influencia de la naturaleza química del anfifilo en la estructura de la fase líquida cristalina.

La existencia de cada mesofase está ligada a valores críticos de la superficie específica media del grupo polar del anfifilo en la interfase. Grupos polares voluminosos dan lugar a impedimentos estéricos que favorecen la fase hexagonal. En caso contrario se induce la fase laminar. Así, para el grupo de anfifilos no iónicos de la serie Arkopal¹, cuando la cadena polioxietilénica es corta, la parte hidrófila es poco voluminosa, y en presencia de agua sólo se produce fase laminar. En cambio, si es larga, la fase hexagonal es preponderante.

¹ Arkopal[®] (Hoechst Farbwerk A.G.). Nonilfenoles de fórmula general



en la que n = 3 a 30

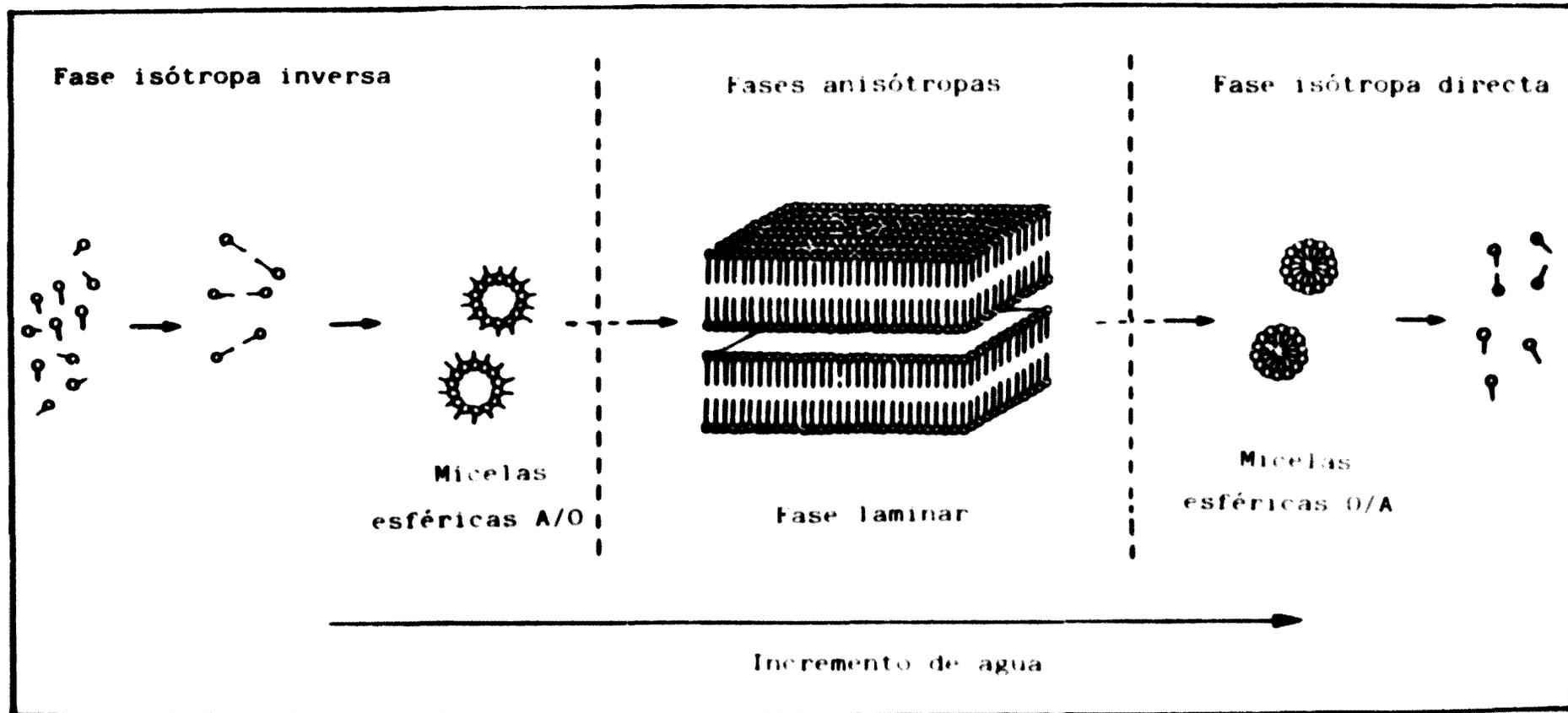


Figura 2-2

2.2.3.2. Asociación de anfifilos

La asociación de un segundo anfifilo a un sistema binario agua/anfifilo, puede suponer diversas modificaciones moleculares que influyen sobre la estructura de la fase líquida cristalina.

La presencia del segundo anfifilo puede influir en la distancia entre las cadenas lipofílicas en la estructura: si aumenta, disminuye la intensidad de las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, y en consecuencia, se producirá una estructura laminar; en caso contrario, hexagonal.

La relación molar entre ambos anfifilos que conduzca a grupos polares voluminosos, dará origen a una estructura hexagonal. Pero si tiende a disminuir la superficie específica media del grupo polar, se producirá una fase laminar.

En definitiva, las modificaciones debidas a la naturaleza hidro-lipófila de mezclas de diferentes anfifilos o a variaciones en la relación molar en una mezcla de dos anfifilos determinados, pueden ocasionar la aparición de nuevas mesofases, la destrucción de algunas de ellas, o variaciones en las propiedades de su estructura.

La *Figura 2-3* representa un diagrama ternario de equilibrio de fases agua/alcohol oleílico-POE(10)/alcohol oleílico-POE(2) a temperatura ambiente [42], en el que se puede apreciar cómo al aumentar la relación ponderal Brij 96/Brij 92² (por ejemplo en el sentido que marca la línea a-b), se pasa de fases "inversas" a "normales" es decir, desde interfases curvas cuya convexidad se encara al aceite, hasta aquellas en que la convexidad se enfrenta al agua a través de la fase laminar, de estructura plana, que ocupa una situación preponderante en el centro del diagrama.

² Brij 96: Alcohol oleílico-POE(10)
Brij 92: Alcohol oleílico-POE(2)

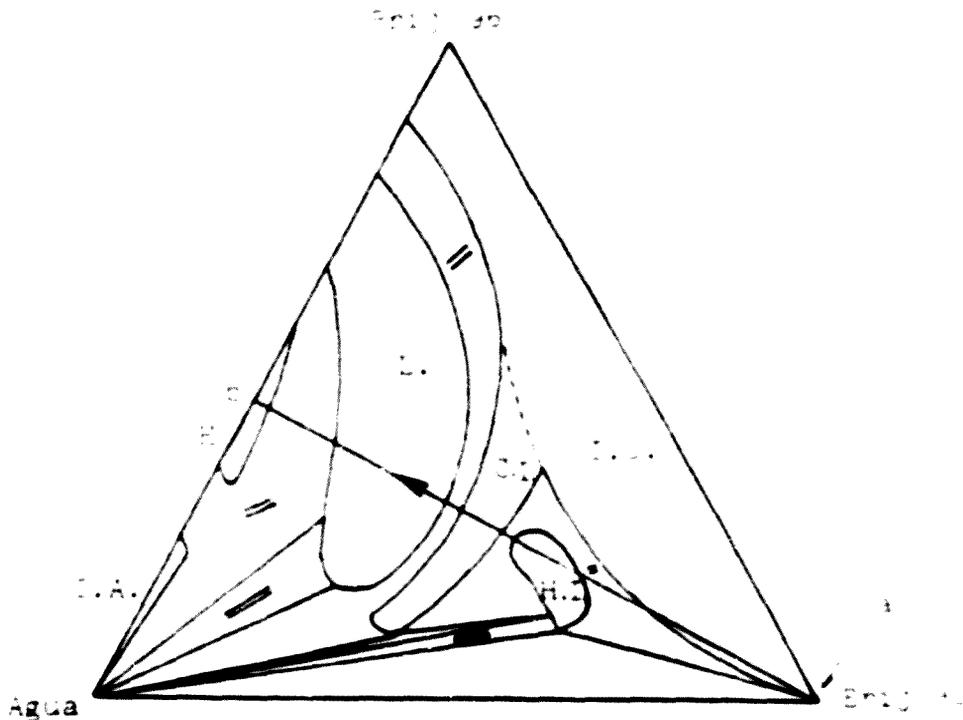


Fig. 2-3 Diagrama ternario de equilibrio de fases agua/alcohol oleílico POE(10)/alcohol oleílico POE(2) a temperatura ambiente. De Mandjani-Villa y colabs. [42].

I.A.: isótropo acuoso, I.O.: isótropo oleoso, H.: fase hexagonal, L.: fase laminar, H.I.: fase hexagonal inversa, C.I.: fase cúbica inversa.

La línea a-b atraviesa zonas de equilibrio de fases que corresponden a un incremento progresivo de concentraciones en agua y anfifilo hidrófilo (Brij 98) (que mantienen una relación constante) y a una disminución del anfifilo lipófilo (Brij 92).

2.3. SISTEMAS TERNARIOS AGUA/TENSIATIVO/ACEITE

Los diagramas ternarios de equilibrio de fases establecidos por vía experimental permiten conocer el conjunto de los sistemas susceptibles de producirse cuando se mezclan en todas las proporciones posibles una fase oleosa, un tensiactivo (constituído por un anfifilo o por mezclas de anfifilos) y una fase acuosa.

La *Figura 2-4* corresponde a un diagrama ternario simplificado agua/Brij 92 + Brij 96 (HLB de la mezcla: 12,4)/parafina líquida [43] en el que se representan los límites de las áreas de las fases puras de las mezclas equilibradas a temperatura ambiente (para mayor simplificación no figuran las áreas de dos o tres fases en equilibrio) y sólo es válido en su conjunto para el ejemplo propuesto, ya que, dependiendo de la naturaleza de las fases y de los anfifilos, así como de su proporción relativa en las mezclas, el aspecto del diagrama puede diferir ampliamente del modelo presentado. Sin embargo, es general que la zona de emulsiones, sistemas metaestables, se presenta, cuando existe, en la región inferior del diagrama que corresponde a bajas concentraciones de tensiactivo, no superiores por lo general al 20% del peso total del producto. Las proporciones de las fases acuosa y oleosa son variables: cuando se producen emulsiones O/A estables suelen localizarse en zonas de concentraciones altas en fase acuosa y medias o bajas en fase oleosa.

El sistema de la *Figura 2-4* no contiene emulsiones estables, debido a la alta hidrofilia del emulgente utilizado, en relación con la fase lipófila del sistema, a la temperatura ambiente, pero es representativo en cuanto al aspecto general de un diagrama de equilibrio de esta naturaleza, debido a que la cadena lipófila de los anfifilos (oléica) es líquida a temperatura ambiente y no da lugar a fenómenos de cristalización durante la equilibración de los sistemas.

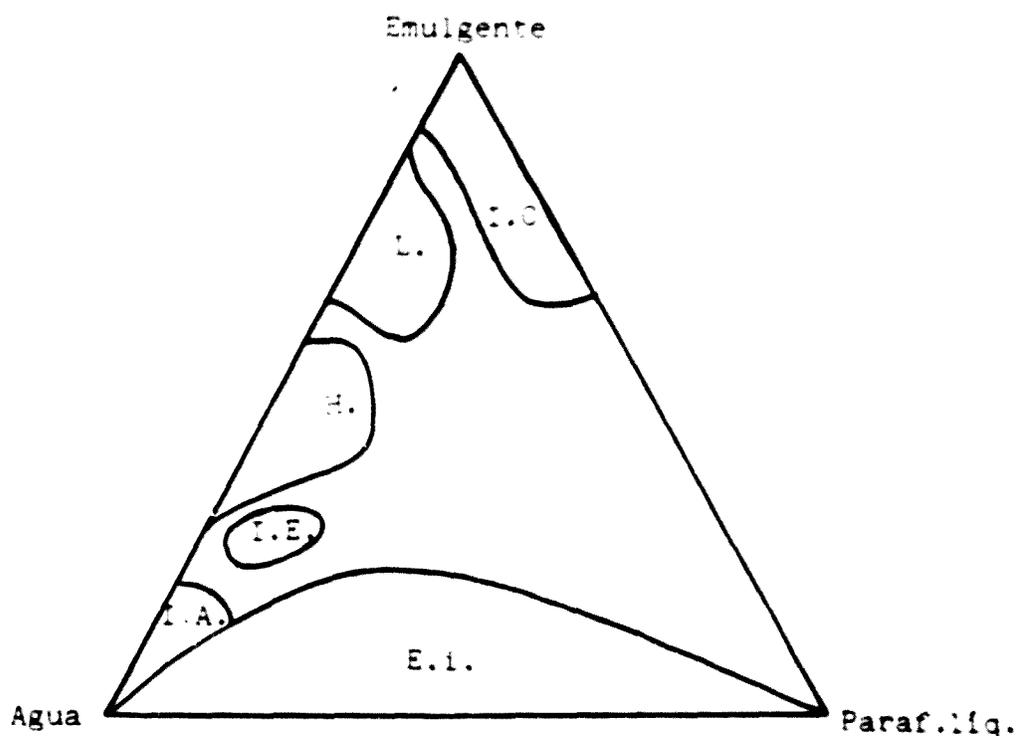


Fig. 2-4 Diagrama ternario de equilibrio de fases agua/emulgente/parafina líquida. Emulgente: mezcla de Brij 96 (alcohol oleílico-POE(10)) y Brij 92 (alcohol oleílico-POE(2)) para un HLB del emulgente = 12,4. De Tréguier y colabs. [43].

I.A.: isótropo acuoso, I.O.: isótropo oleoso, I.E.: isótropo elástico (gel), H.: fase hexagonal (mediana), L.: fase laminar (lísa), E.i.: zona de emulsiones (en este ejemplo inestables).

2.3.1. EMULSIONES

2.3.1.1. Película interfacial

Bancroft, en 1913 [44-46], sobre la base matemática establecida previamente por Gibbs acerca del proceso de adsorción de moléculas de sustancias anfifílicas en la interfase de un sistema bifásico, consideró a los tensiactivos como una tercera fase fijada por fuerzas de adsorción en la superficie límite entre el agua y el aceite. Ello supone la existencia de una tensión interfacial entre el tensiactivo y el aceite $\gamma_{E/O}$ y otra, diferente, entre el tensiactivo y el agua $\gamma_{E/A}$. Si $\gamma_{E/O}$ es mayor que $\gamma_{E/A}$ la interfase entre la película de tensiactivo y aceite se contrae más que la que existe entre la película y el agua y en consecuencia, la emulsión es de tipo O/A. Si $\gamma_{E/O}$ fuera menor que $\gamma_{E/A}$ la emulsión sería de tipo A/O.

En cuanto a la estabilidad del sistema, dependería de la estabilidad y coherencia de la película formada.

A este respecto Harkins [47,48] desarrolló una teoría de la película interfacial constituida por una capa monomolecular, en la que las moléculas del anfifilo se hallan orientadas con su porción hidrófila hacia la fase acuosa y la lipófila hacia el aceite. El sentido de la emulsión y su estabilidad dependerán de la naturaleza del anfifilo y de la orientación y grado de saturación de la película, que sería proporcional a la longitud de su cadena hidrocarbonada, lipófila.

2.3.1.2. Asociación de anfifilos en la interfase

En 1940, Schulman y Cockbain [3] demostraron que la asociación de dos anfifilos, uno hidrófilo y otro lipófilo, conduce a emulsiones de tipo O/A más estables que las originadas por un solo anfifilo hidrófilo. Para que este sinergismo se produzca, los anfifilos deben constituir en la interfase una asociación estequiométrica que correspondería a una película interfacial "condensada".

Aunque el mecanismo propuesto por los autores no es unánimemente

aceptado en la actualidad [49,50], de cualquier manera, la mezcla de tensioactivos, bien sea por formación de complejos o por coadsorción, puede formar películas más condensadas y rígidas, que se oponen a la coalescencia de las gotículas y por lo tanto a la rotura de la emulsión.

En 1972, Sherman y colabs. [50], como conclusión de sus trabajos experimentales con emulsiones de parafina líquida elaboradas con emulgentes no iónicos constituidos por mezclas de ésteres de sorbitano (Span) y de polioxietilensorbitano (Tween), propusieron un mecanismo de asociación molecular en la película interfacial responsable de la estabilidad del sistema. En las emulsiones O/A, las moléculas de anfifilo lipófilo orientan sus cadenas hidrocarbonadas hacia la fase oleosa y el núcleo de sorbitano hacia el agua: durante el proceso del emulsionamiento, cuando la tensión interfacial disminuye y la presión superficial aumenta, las cadenas lipófilas no se pueden acercar más debido al impedimento estérico provocado por los ciclos del sorbitano. Por su parte, las moléculas del anfifilo hidrófilo (Tween) presentan gran afinidad por la fase acuosa, merced al predominio de la hidrofilia de sus moléculas de polioxietileno, de manera que sólo parte de sus cadenas hidrocarbonadas se intercalan entre las análogas del Span; de esta manera disminuyen las distancias entre las porciones lipófilas de ambos anfifilos, con lo que aumentan en consecuencia las probabilidades de las fuerzas de atracción. Cuanto más largas las cadenas lipófilas del anfifilo hidrófilo, mayor es su penetración en la red de las moléculas de la fase lipófila, con el consiguiente incremento de la rigidez y la estabilidad de la película interfacial y en consecuencia, de la estabilidad de la emulsión (Figura 2-5).

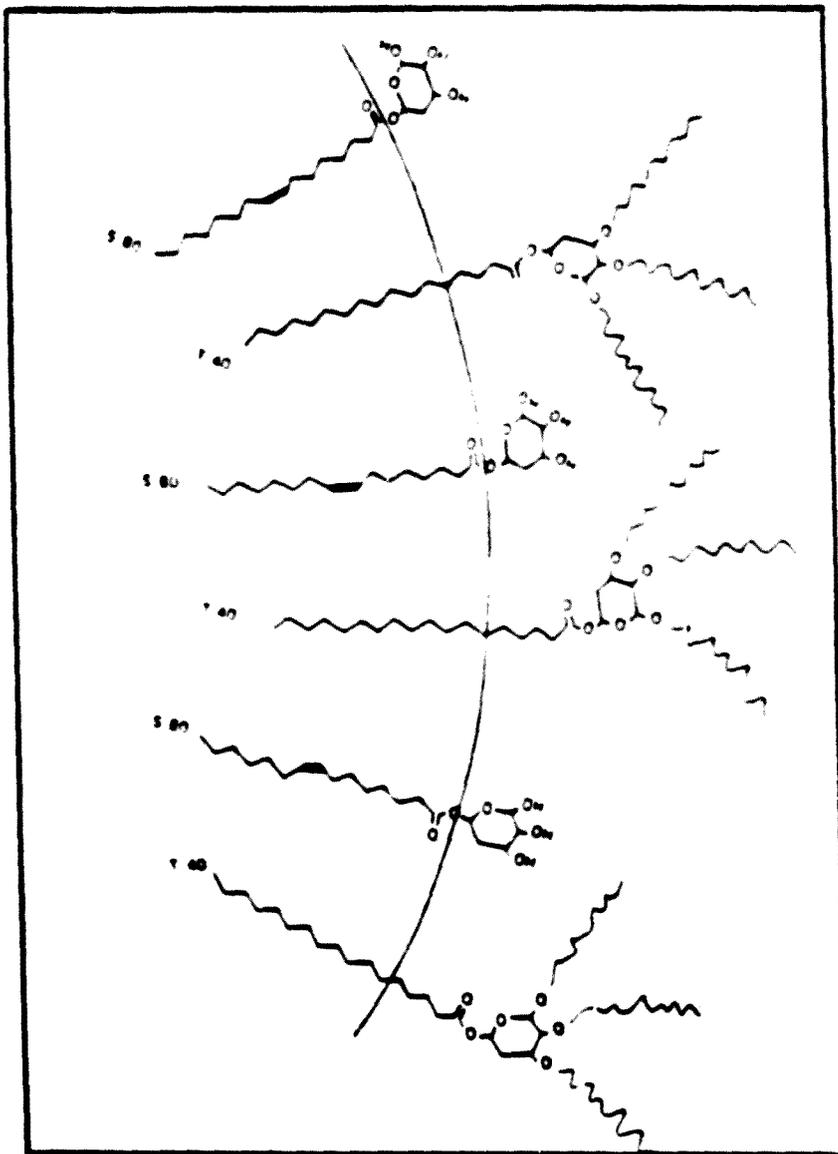


Fig. 2-5 Asociación de un anfifilo lipófilo no iónico (Span 80 = S 80), con otro hidrófilo (Tween 40 = T 40) para dar mayor cohesión a la película interfacial [50].

2.3.1.3. Equilibrio hidrófilo-lipófilo

2.3.1.3.1. HLB

Sobre las hipótesis de Bancroft, Harkins y Schulman y Cockbain, entre otros, acerca del papel de la película interfacial en cuanto a la orientación y estabilidad de las emulsiones, se fue perfilando la idea de que la eficacia del emulgente está relacionada con la tendencia hidrófila-lipófila característica de la molécula de los anfifilos y de sus asociaciones, cuyo papel en la emulsión consiste en favorecer la solubilización y disminuir la tensión interfacial de acuerdo con su propio equilibrio hidrófilo-lipófilo.

El concepto de "equilibrio hidrófilo-lipófilo" referido a los tensiactivos (HLB: Hydrophile-Lipophile Balance), fue introducido por Griffin en 1949 [5] para representar numéricamente las proporciones respectivas de agrupaciones hidrófilas (polares) y lipófilas (apolares) que se enfrentan en la molécula de un tensiactivo. Se expresa por la relación ponderal entre los grupos polares y el peso molecular del anfifilo. Para facilitar la determinación del HLB, Griffin desarrolló sus conocidas ecuaciones, fundadas sobre la estructura de las moléculas de los tensiactivos [6]. Estas ecuaciones son aplicables a un gran número de anfifilos no iónicos, como ésteres y éteres de polioxietileno, pero no lo son, sin embargo a los tensiactivos no iónicos que contienen grupos de óxido de propileno, nitrógeno o azufre, ni tampoco a los iónicos, en los que el grupo hidrófilo posee un peso molecular bajo, pero cuya hidrofilia se exalta por la ionización.

Aunque, según Griffin, los valores HLB son aditivos y permiten calcular el HLB de una mezcla de tensiactivos en función de su participación ponderal y del HLB particular de cada uno, tampoco esta propiedad es generalizable y sólo sería de aplicación a anfifilos pertenecientes a una misma especie química, pero puede no cumplirse si corresponden a series químicas diferentes [51]. Por otra parte, el HLB es sensible a la presencia y concentración de aditivos, tales como alcoholes, electrolitos o ácidos grasos, en relación con la longitud de la cadena hidrocarbonada del propio tensiactivo [52,53].

2.3.1.3.2. HLB requerido

Estas limitaciones del HLB se deben a su relación estricta con la estructura molecular individual de cada tensiactivo, sin considerar la emulsión en su totalidad. Por ejemplo, cuando se mezclan tensiactivos con HLB muy diferentes con objeto de obtener el HLB teóricamente más eficaz, pueden obtenerse emulsiones inestables, debido a la diferente solubilidad de cada elemento de la pareja en las fases hidrófila y lipófila, lo que debe influir, indudablemente, a nivel de la asociación cuantitativa de ambos anfífilos en la interfase. La validez del cálculo algebraico en las mezclas de tensiactivos es cuestionable, toda vez que las características de sus complejos de asociación no pueden relacionarse de manera sencilla con las propiedades de la molécula constituyente [50].

En realidad, debe tenerse en cuenta que, en la práctica, el HLB de los tensiactivos y de sus mezclas son forzosamente variables y dependen de condicionantes físicos y químicos propios de la formulación y de la tecnología. Entre ellos, por ejemplo, la naturaleza de la fase lipófila, los aditivos presentes en ambas fases, la relación volumen/fase, la temperatura, la técnica de emulsionamiento, etc.

Ello significa que el valor del HLB de Griffin, que se establece como característica particular de cada tensiactivo o mezcla de tensiactivos, está relacionado con las exigencias específicas de la fase lipófila para cada formulación. El propio Griffin intentó una aproximación en este sentido que le llevó a establecer el denominado "HLB requerido" (óptimo o crítico), que debe determinarse experimentalmente para cada fase lipófila y para cada anfífilo o mezcla de anfífilos³.

³ Las características físicas de una emulsión elaborada en el HLB requerido son, según M. Marillier (Formulation théorique des crèmes et laits à phase continue aqueuse: Bull. Soc. Derme. Pharm.; 3, 8-15 (1959)) son: Goticulas más finas y homogéneas que las obtenidas con el mismo emulgente a HLB superiores o inferiores; estabilidad máxima a la centrifugación y viscosidad mínima.

La conclusión fué que el HLB requerido varía para cada fase lipófila en relación con la calidad y concentración de la mezcla emulgente y con diversas circunstancias operativas; entre ellas, la temperatura de la experiencia [54,55]. Es evidente, por tanto, que la condición de aditividad del HLB requerido, postulada inicialmente por Griffin, no es tampoco generalizable y debe someterse a la necesaria comprobación experimental en cada caso particular.

La adaptación de las polaridades respectivas del emulgente (HLB) y de la fase lipófila (HLB requerido), ha sido estudiada, entre otros, por Seiller y colabs. para emulsiones de parafina líquida [56] y otras fases lipófilas [57]. De sus trabajos se deduce que el HLB requerido depende en gran manera de la naturaleza química de los emulgentes [58], de su concentración [59], de la concentración de la fase dispersa y de las condiciones de elaboración (temperatura, tiempo de agitación, velocidad de enfriamiento, etc) [60].

2.3.1.3.3. Temperatura de inversión de fases: PIT (T_{HLB})

Un importante acercamiento a este problema se debe a Shinoda y colabs., que relacionaron la estabilidad de emulsiones O/A elaboradas con emulgentes no iónicos, con el grado de hidratación de la película interfacial, introduciendo el concepto de "temperatura de inversión de fases" (PIT: Phase Inversión Temperature) [61]. Según Shinoda, la PIT de una emulsión determinada es aquella en que las propiedades hidrófila y lipófila de la película interfacial están perfectamente equilibradas [62].

Por lo tanto, si en una emulsión O/A se provoca un cambio de la hidrosolubilidad preferencial de la película interfacial hacia la liposolubilidad, se puede producir una inversión del sistema. Este proceso puede originarse por un aumento de temperatura, análogo al que ocasiona el punto de turbidez en los sistemas binarios tensioactivo/agua [7], o por cualquier otro procedimiento que disminuya el grado de hidratación de la película interfacial, como la adición de electrolitos hidrosolubles [63].

La PIT se produce a una temperatura específica para cada emulsión, que puede determinarse experimentalmente.

Según Shinoda, las emulsiones elaboradas a una temperatura próxima pero inferior a la PIT se caracterizan por un tamaño de gotícula muy fino, que se mantiene si el sistema formado se refrigera rápidamente, con objeto de evitar la coalescencia de las gotículas, muy acusada a esta temperatura, debido a la baja viscosidad del producto. Por el contrario, en emulsiones elaboradas a temperaturas más bajas y alejadas de la PIT, el tamaño de las gotículas es mayor y no aumenta por agitación prolongada a dicha temperatura, debido a la mayor viscosidad del sistema, que frena la coalescencia.

Shinoda y Saito [64] comprobaron que se obtienen emulsiones O/A relativamente estables cuando la PIT supera en 20-65°C a la temperatura normal de almacenamiento y uso del producto, porque ello supone que en estas condiciones la película interfacial está suficientemente hidratada.

Parkinson y Sherman [65], aplicaron estos conceptos en métodos acelerados de predicción de estabilidad y encontraron relaciones cualitativas entre la PIT y la velocidad de coalescencia. Según Enever [66], la PIT es valiosa para clasificar las emulsiones de acuerdo con su estabilidad relativa, pero es muy limitada cuando, como observó en sus propios ensayos, se produce ya a 35°C la desaparición de la fase viscosa líquida cristalina en el medio dispersante, que ejerce una considerable influencia estabilizadora del sistema emulsionado. De ello deduce que la PIT como método de predicción de la estabilidad a largo plazo, no es aplicable cuando en el producto se producen cambios de fase por calentamiento.

A este respecto debe indicarse que Enever trabajó con emulsiones fluidas de parafina líquida elaboradas con éter cetílico-POE(4) como emulgente único, y en presencia de cantidades variables de cloruro sódico, lo que hace que los valores de la PIT sean bajos y por lo tanto, con emulsiones poco estables a temperaturas no muy elevadas, mientras que Shinoda y Saito y Parkinson y Sherman hicieron sus

ensayos con sistemas cuya PIT era muy superior.

Los trabajos de la escuela de Shinoda, completan la teoría de Griffin en cuanto a la relación entre el HLB de los emulgentes y el HLB requerido por la fase lipófila de la emulsión.

Shinoda y Arai, utilizando diferentes emulgentes y fases oleosas, observaron que cuanto mayor es la afinidad entre el emulgente y la fase oleosa, tanto más bajo es el valor de la PIT [7], como Shinoda y Saito pusieron más tarde de manifiesto al demostrar que, para una fase lipófila dada, la PIT aumenta en función del HLB del emulgente [64].

Por otra parte señalan que no debe sorprender que se presenten discrepancias acusadas de estabilidad en emulsiones obtenidas con emulgentes de diferente composición y análogo HLB, dado que la PIT puede ser muy distinta en estos casos, como se aprecia en la *Figura 2-6* [67].

Ello pone de manifiesto la importancia de la interacción entre la fase lipófila y el emulgente, en función, en este caso, de la naturaleza de los anfífilos que lo constituyen [68,69] y sus repercusiones en la estabilidad de cada sistema.

2.3.1.3.4. Punto de inversión de la emulsión (EIP)

Desde 1975 Marszall ha desarrollado el método que denomina "punto de inversión de la emulsión" (EIP: Emulsion Inversion Point), que permite establecer el "HLB requerido" por una fase lipófila en las condiciones del ensayo. El EIP se determina a la temperatura constante de 20°C, pero a diversos niveles de HLB para cada tensioactivo o mezcla de tensioactivos, y pone de manifiesto la hidratación característica de la película interfacial a dicha temperatura.

El EIP es el punto en que la emulsión, constituida por el agua, aceite y emulgente cambia el signo de A/O a O/A. Se define como el número de mililitros de agua añadidos por mililitro de la fase oleosa, en el momento en que se produce la inversión.

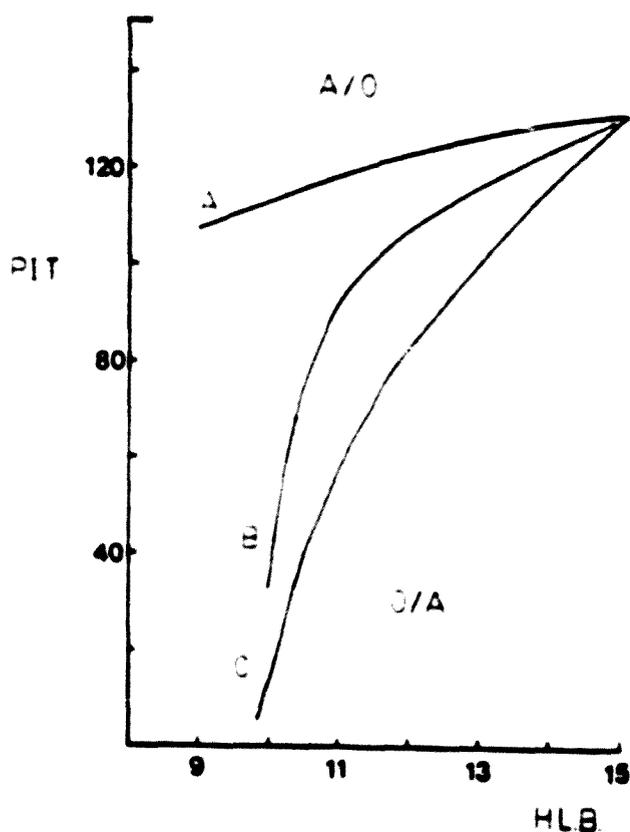


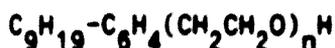
Fig. 2-6 PIT frente a HLB de diferentes emulgentes no iónicos en emulsiones O/A de parafina líquida elaboradas con 2% de emulgente. En todos los casos, el emulgente está constituido por mezclas de monooleato de sorbitano-POE(20) como tensiactivo hidrófilo, y por los siguientes tensiactivos lipófilos:

- A: monooleato de sorbitano
- B: monooleato de sorbitano-POE(2)
- C: polisorbato 81

De Shinoda [67]

Para su determinación, se añaden incrementos de 1 ml de agua sobre 50 ml de fase lipófila, en la que previamente se disuelve o dispersa el emulgente (2 - 4%). Los primeros ml de agua originan una emulsión A/O debido a que las proporciones de aceite y agua favorecen esta orientación. En este período, el sistema no conduce la corriente eléctrica. Pero cuando la proporción de fase acuosa adicionada alcanza un límite, determinado para cada emulsión, se observa un incremento brusco de la conductividad, que pone de manifiesto la inversión del sistema a tipo O/A (Fig. 2-7).

En el trabajo original, el autor utilizó como emulgentes no iónicos, tensiactivos de la serie nonilfenoles etoxilados (NPE), de fórmula general



NPE (3)	n = 3	HLB: 7,5
NPE (5)	n = 5	HLB: 10
NPE (8)	n = 8	HLB: 12,3
NPE (14)	n = 14	HLB: 14,7
NPE (25)	n = 25	HLB: 16,7

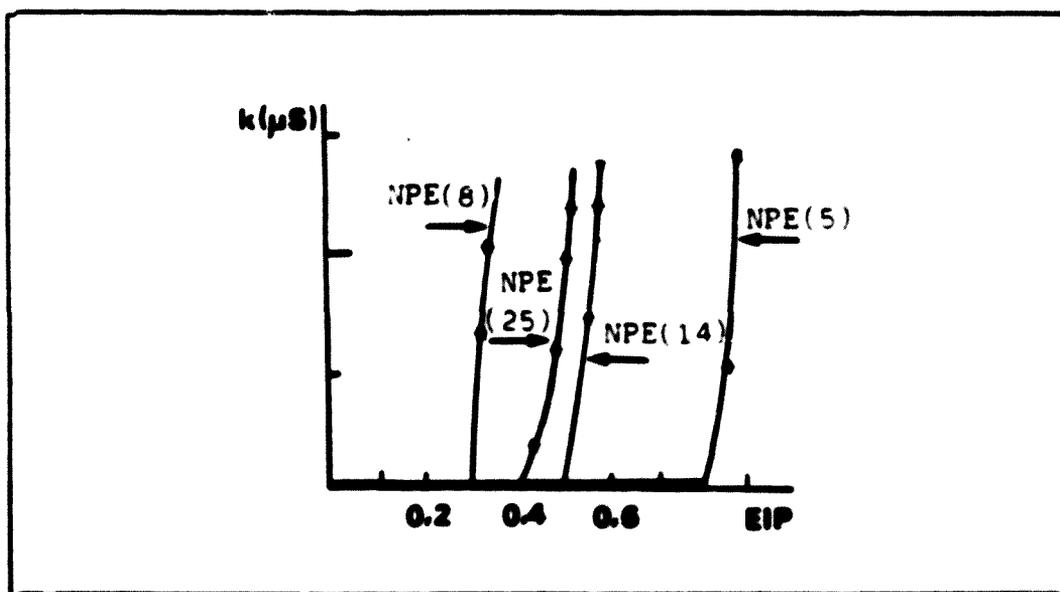


Fig. 2-7 Cambio de conductividad en función del EIP para varios nonilfenoles etoxilados (inicialmente, 2% p/p en la fase oleosa).

De Marszall [8].

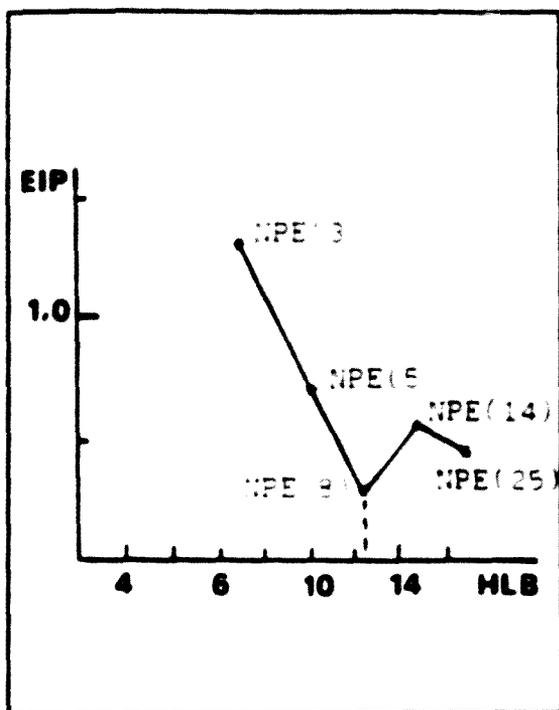


Fig. 2-8 EIP en función del HLB para emulgentes simples (nonilfenoles etoxilados). Inicialmente, 2% p/p en la fase oleosa.

De Marszall [8]

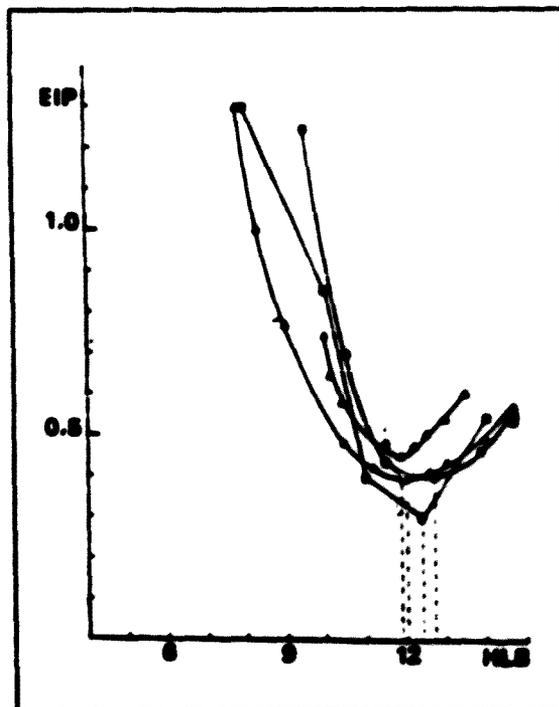


Fig. 2-9 Valor EIP para mezclas de anfifilos:

- Span 80/NPE(14)
- ^ NPE(5)/Cremophor EL
- ^ NPE(3)/NPE(14)
- NPE(x)

Los emulgentes se colocan previamente en la fase de parafina líquida (2% p/v).

De Marszall [9].

Las Figuras 2-8 y 2-9 muestran que, tanto para tensiactivos simples como para mezclas de tensiactivos, los valores EIP disminuyen al aumentar la hidrofilia del emulgente, hasta llegar a un EIP mínimo que suele coincidir con el HLB requerido por la fase oleosa. Con HLB superiores, los valores de EIP aumentan y corresponden a emulsiones menos satisfactorias [8,9,70]. La presencia de aditivos en la fase acuosa influye en los valores del EIP [9,53,70] lo mismo que las características de la fase oleosa [71] y aditivos [72]. Puede verse también [73].

2.3.1.4. Fases líquidas cristalinas. Capas múltiples

Friberg y su escuela fueron los primeros en relacionar la estabilidad de las emulsiones O/A con la presencia de fases líquidas cristalinas en condiciones determinadas por los diagramas ternarios de equilibrio de fases [15,49,74-77,79-81], en los que las emulsiones estables se localizan, cuando existen, en la región trifásica que contiene agua, aceite y cristales líquidos. Estos últimos se concentran en la interfase agua/aceite formando capas múltiples con estructuras similares a las fases laminares bifásicas anfifilo/agua, aunque, desde luego, algo de la fase lipófila puede solubilizarse en la fase lamina (Figura 2-10)

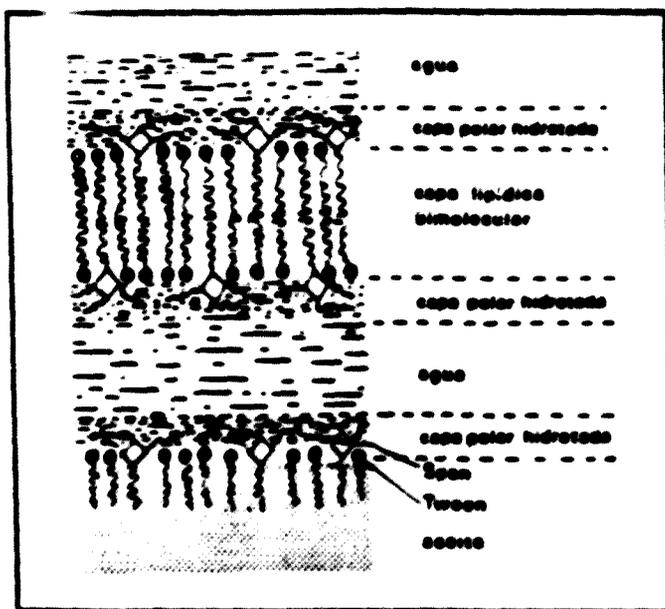


Fig. 2-10 (De Krog [33])

La hipótesis de Friberg se fundamenta en el diagrama ternario agua/emulgente/aceite de equilibrio de fases de la *Figura 2-11*, en la que se representan las diversas zonas de fases puras y de sus mezclas en la zona de bajas concentraciones en emulgente, que caracteriza a los sistemas emulsión.

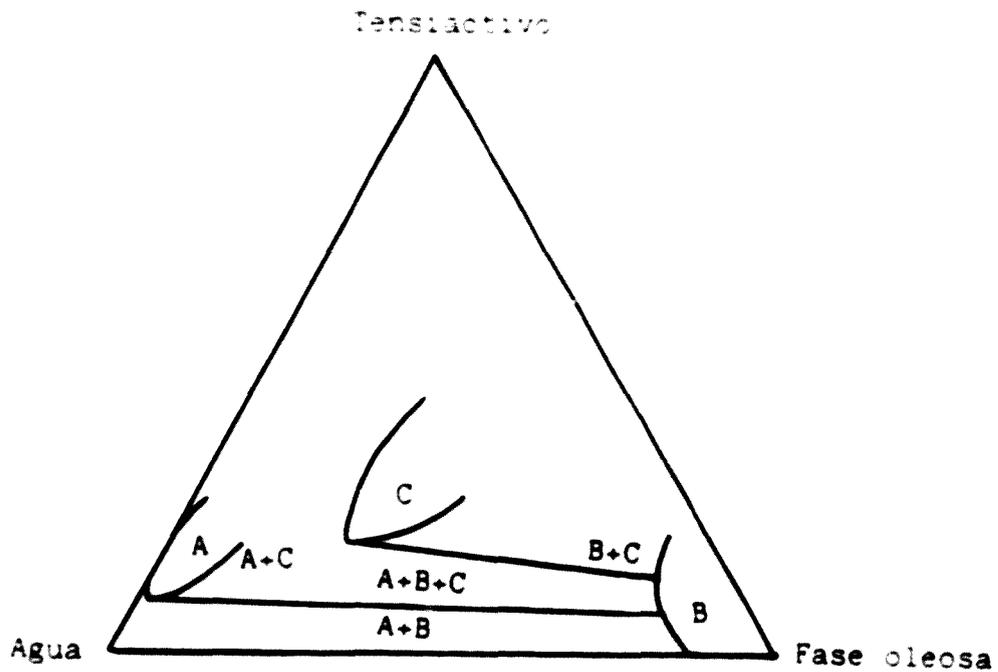


Fig.2-11. Fases puras. A: isotrópico acuoso. B: isotrópico oleoso. C: mesofase laminar.

Según Friberg y colabs. [15].

-La zona A corresponde al isótropo acuoso y la B al isótropo oleoso; la C representa la mesofase laminar del sistema.

-La zona A + B engloba emulsiones A/O, que por ultracentrifugación proporcionan dos fases. La estabilidad de estas emulsiones está relacionada con la concentración en emulgente.

-La zona A + B + C proporciona por centrifugación tres fases y se presenta cuando el aumento de tensiactivo es suficiente para la formación de la mesofase C. La estabilidad de las emulsiones y la viscosidad aumenta bruscamente. Ello se debe a que esta mesofase, en dicha zona, se distribuye en la fase B, que constituye la fase continua de la emulsión.

-La zona B + C es análoga a la A + B + C y se caracteriza por su elevada viscosidad.

- Zona C: representa una mesofase laminar. Todas las formulaciones a este nivel conducen a la formación de una nueva mesofase muy viscosa, de tipo gel.

- Zona A + C: Corresponde a una distribución de la mesofase C en el isótropo A. El producto se caracteriza por un alto contenido acuoso y por una inversión de fases A/O - O/A. Friberg relaciona la estabilidad de las emulsiones con esta zona y completa de esta manera la teoría esquemática enunciada por Lachamp-Vila [11,13,82], que en el diagrama de fases delimita una zona de emulsiones estables, definida por una línea recta que une el límite del isótropo acuoso con el punto 100% de fase lipófila (línea PT de la Figura 2-12), condicionándola a que las diversas influencias entre los tres componentes del sistema (agua, emulgente y fase lipófila), puedan realmente originar la mesofase laminar responsable de la resistencia al fenómeno de la coalescencia. De todas maneras, pueden formarse estas estructuras incluso cuando la proporción mutua de los componentes no permiten la formación de fases cristalinas en la fase continua, debido a un incremento local de la concentración del emulgente, lo que supone que las fuerzas de atracción se modifican para permitir la formación de tales estructuras alrededor de las gotículas de fase lipófila.

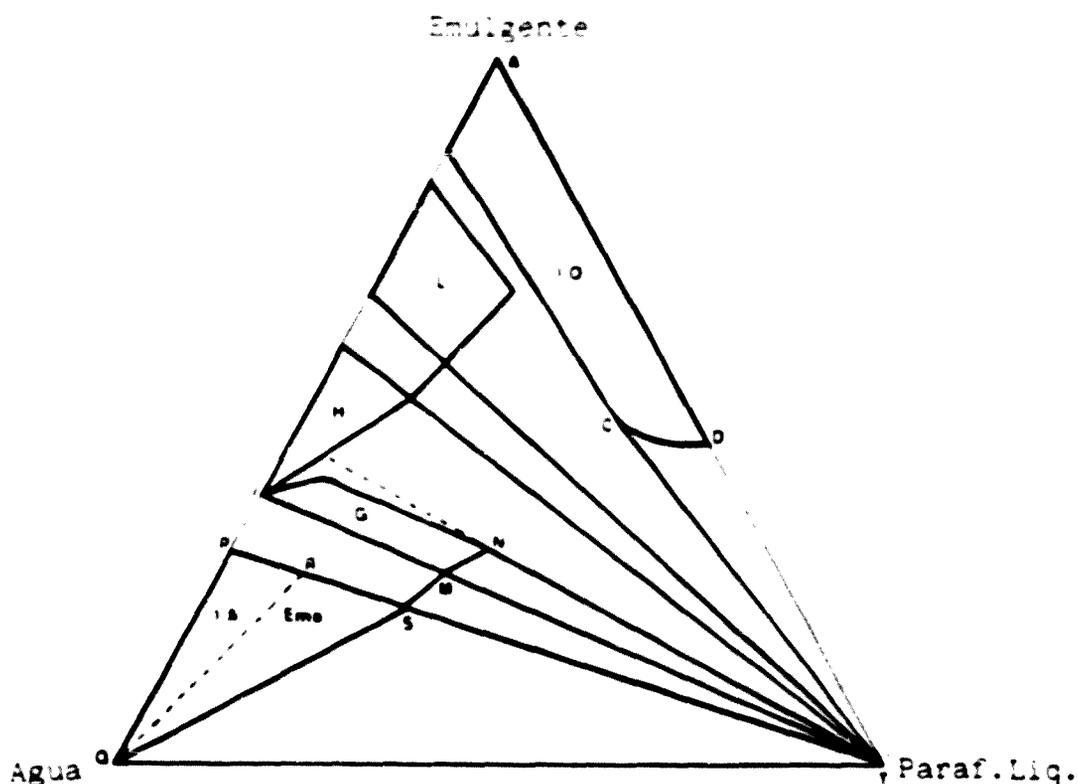


Fig 2-12. Representación esquemática de un diagrama ternario de fases agua/emulgente/parafina líquida.

En este diagrama, el triángulo QPT engloba regiones de soluciones micelares (QPR), emulsoides (QRS) y emulsiones (QST). Debe advertirse que en el esquema, que corresponde a sistemas elaborados con Brij 96 (alcohol oleílico-POE(10)), no se producen emulsiones estables.

I.A.: isotrópico acuoso, I.O.: isotrópico oleoso, G.: isotrópico elástico (gel), Ems.: emulsoides, H.: fase hexagonal (mediana), L.: fase laminar (lisa).

De Lachamp y Vila (13)

Las capas múltiples no ejercen influencia significativa en cuanto a la floculación de las gotículas, pero protegen a la emulsión frente a la coalescencia por dos diferentes mecanismos:

- Al iniciarse la coalescencia, los cristales líquidos reducen apreciablemente (hasta veinte veces) las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las gotículas oleosas dispersadas.

- Durante el proceso de la coalescencia, la fase líquida cristalina retrasa el proceso de drenaje de la película líquida de fase continua acuosa intergoticular, por incremento de su consistencia (hasta cien veces). Ello se debe a la viscoelasticidad de las fases líquidas cristalinas [16-18].

2.3.1.4.1. Hinchamiento de las multicapas laminares

Rydag y colabs. constataron que la estabilidad de las emulsiones en las condiciones normales de almacenamiento se incrementa adicionalmente cuando las multicapas líquidas cristalinas se hinchan en presencia de un exceso de agua, condiciones que se dan, precisamente, en las emulsiones O/A [83]. Ello implica un incremento de las fuerzas de repulsión entre la película interfacial y las bicapas laminares y entre las estructuras de las bicapas, en magnitud suficiente para oponerse a un excesivo acercamiento de las gotículas, disminuyendo en consecuencia las posibilidades de coalescencia.

Este hecho se produce con muchos tensioactivos y mezclas de tensioactivos, capaces de originar fases cristalinas líquidas laminares y/o geles cristalinos, siempre que se encuentren en circunstancias adecuadas y en cantidad suficiente para ello.

El tipo de fase laminar que se produce es diferente, según que la temperatura de emulsiónamiento esté por encima o por debajo de la de fusión de la cadena hidrocarbonada del emulgente (T_c), lo que depende de su longitud (tanto más alto es el valor de T_c , cuanto mayor el número de átomos de carbono de la cadena) y de su grado de

insaturación o ramificación, que tiende a rebajarla. En la *Figura 2-13* se esquematizan los modelos de fases laminares que se pueden formar de manera espontánea por encima y por debajo de la T_c , cuando los emulgentes se dispersan en agua [84].

Las fases líquidas cristalinas sólo se forman a temperaturas superiores a la T_c (a menudo, durante la fase de formación de la emulsión): en estas circunstancias, en la mesofase laminar (L_α) las cadenas hidrocarbonadas se hallan en un estado dinámico desordenado, análogo al de la parafina líquida. A temperaturas inferiores a la T_c , las cadenas hidrocarbonadas adoptan una disposición más ordenada, formándose fases de coagel (cristales + agua) o de gel cristalino. En la fase gel la disposición es paralela y las cadenas se hallan totalmente extendidas y presentan movimiento vibratorio alrededor de sus ejes, que adoptan una posición inclinada (L_β) o vertical (L_β'), respecto al plano de la bicapa. Estas mesofases laminares se han estudiado exhaustivamente en moléculas biológicas, tales como los fosfolípidos [85-87]

Como se aprecia en la *Figura 2-13*, las fases laminares se hinchan en presencia de agua. La magnitud de la hidratación depende del tipo del tensioactivo y de que la temperatura se halle por encima o por debajo de la T_c .

Con tensioactivos hidrófilos no iónicos el hinchamiento de la fase líquida cristalina por encima de T_c es limitado, debido a que el exceso de agua conduce a una transición de fases hacia una solución micelar.

También es limitada la capacidad de hinchamiento de anfifilos que contienen solamente grupos polares disociados, debido a que la intensidad de las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las capas lipídicas equilibran las repulsiones osmóticas. Ahora bien, si ciertos anfifilos lipófilos no iónicos se asocian a tensioactivos hidrófilos (iónicos o no iónicos), el espesor de la capa acuosa intercalada entre las bicapas lipídicas adyacentes puede aumentar considerablemente, como se esquematiza en la *Figura 2-14* [21]. En las fases de gel, el ángulo de inclinación de las moléculas del tensioactivo aumenta con el

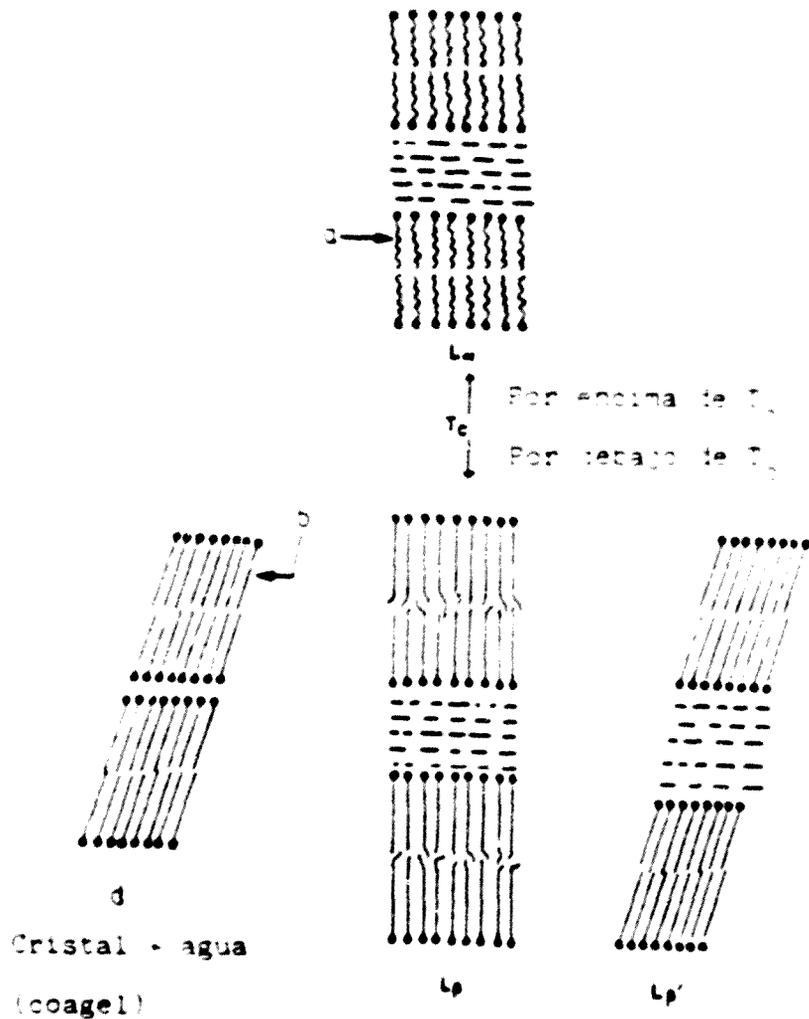


Fig. 2-13 Modelo esquemático que muestra las fases laminares que pueden formarse espontáneamente por encima y por debajo de la temperatura de fusión de las cadenas hidrocarbonadas, T_c , cuando el emulgente se dispersa en agua.

L_α : Fase laminar líquida cristalina

L_β y $L_{\beta'}$: Fase de gel laminar

a: Cadena hidrocarbonada fundida

b: Cadena hidrocarbonada cristalina

Tomado de Ref. [64]

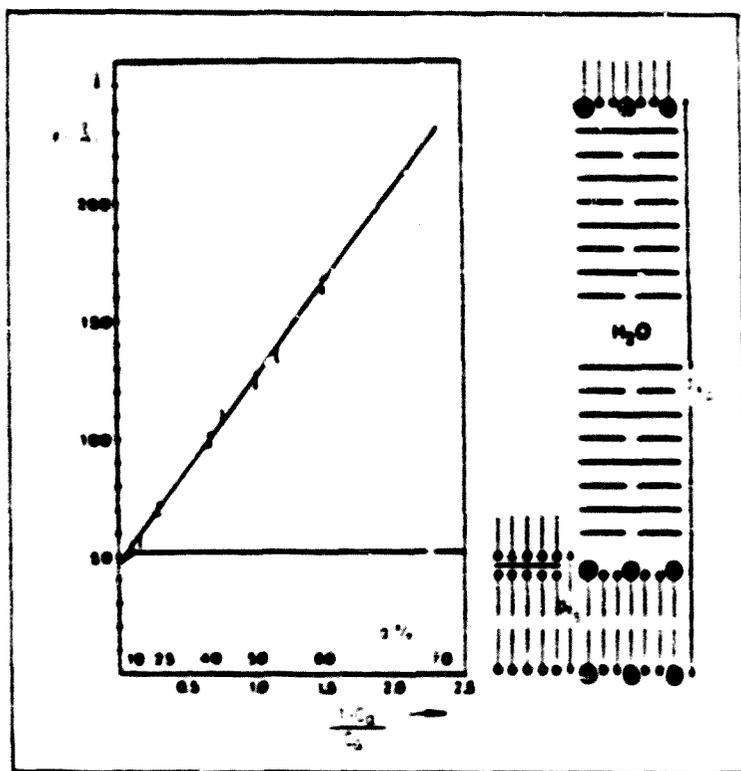


Fig. 2-14 Hinchamiento de una cera emulgente aniónica en agua (Difracción de rayos X)

- d : Espacio interplanar
- $a\%$: Contenido en agua (%)
- C_a : Fracción en peso de tensiactivos
- $1 - C_a$: Fracción en peso de agua
- d_s : Espacios interlaminares de alcohol cetosteárfilico hidratado
- d_p : Espacios interlaminares de gel cristalino de cera emulgente
- ACE
- Tensiactivo aniónico

De Junginger [96]

incremento del contenido en agua y el espesor de la capa acuosa interlaminar es por lo general mayor que el de la correspondiente fase cristalina con igual contenido en agua (Fig. 2-13), e influye considerablemente en la estabilidad de las emulsiones.

2.3.1.5. Sistemas estructurados semisólidos. Teoría del gel reticulado

Fases complejas cristalinas de tipo gel se producen especialmente en sistemas emulsión tipo O/A, estabilizados mediante mezclas emulgentes constituidas por un tensiactivo hidrófilo (iónico o no iónico) y un anfifilo lipófilo de tipo alcohol o ácido graso (alcohol cetoestearílico o monoestearato de glicerilo por ejemplo). En tales casos, es frecuente emplear estas mezclas en forma de las llamadas "ceras emulgentes".

Aunque las ceras emulgentes se vienen utilizando desde hace más de cincuenta años y han tomado carta de naturaleza en algunas farmacopeas⁴, sólo desde 1970 se ha intentado establecer los mecanismos que intervienen en la estabilización y control de la consistencia de las emulsiones O/A elaboradas con dichas ceras emulgentes. A este respecto debe considerarse en manera destacada la "teoría del gel reticulado" expuesta por Barry y Eccleston y ampliamente desarrollada en publicaciones generales por ambos autores [21,84,88,90].

Esta teoría relaciona la estabilidad y propiedades físicas de las emulsiones O/A semisólidas con la naturaleza viscoelástica de la fase acuosa continua.

La formación de esta fase viscoelástica depende de la manera en que el tensiactivo y el anfifilo lipófilo (por ejemplo, el alcohol cetoestearílico, ACE), reaccionan con el agua. Para el desarrollo de

⁴ Véase, por ejemplo, en British Pharmacopeia: "Emulsifying Wax"; alcohol cetoestearílico (ACE) + laurilsulfato sódico, "Cationic Emulsifying Wax"; ACE + cetrimida, "Cetomacrogel Emulsifying Wax"; ACE + éter monocetilico de POE(20) (Cetomacrogel 1000)

la teoría se han investigado las interacciones entre las ceras emulgentes (o sus componentes aislados) y el agua, por encima y por debajo de la T_c y los sistemas ternarios equilibrados tensiactivo/ACE/agua en concentraciones análogas a las utilizadas en las emulsiones objeto de estudio, que se presentan como modelos de las correspondientes fases continuas de las emulsiones en cada caso⁵.

La teoría del gel reticulado establece los mecanismos que actúan durante el proceso completo de la elaboración de las emulsiones, que se preparan por mezcla en caliente de los componentes de la emulsión y posterior enfriamiento del producto hasta temperatura ambiente .

- A alta temperatura, los glóbulos de la fase oleosa se estabilizan durante el proceso de formación de la emulsión, mediante una película monomolecular del emulgente, adsorbida en la interfase O/A. El exceso de tensiactivo hidrófilo permanece en la fase acuosa, mientras que en el subsiguiente proceso de enfriamiento, el alcohol graso, disuelto en caliente en la fase oleosa, que se va insolubilizando progresivamente, difunde hacia la fase continua adyacente a la gotícula, para formar micelas esféricas mixtas o cristales líquidos laminares a la vez que solubiliza una pequeña cantidad de fase oleosa.

- Durante el proceso de enfriamiento, cuando la temperatura del producto llega a ser inferior a la temperatura de fusión de la cadena hidrocarbonada (T_c), de los anfífilos que constituyen el emulgente, lo que para la mayoría de las ceras emulgentes sucede a los 40-50°C, la fase líquida cristalina precipita, formando la fase gel reticulada, compleja, viscoelástica.

A temperatura ambiente, esta emulsión está constituida por una fase ternaria continua, semisólida, de tensiactivo/ACE/agua, en la que se hallan dispersas las gotículas de la fase oleosa, protegidas por una película monomolecular de emulgente, equilibrada con la mesofase

⁵ Una amplia referencia bibliográfica acerca de los datos experimentales de estos estudio, que no se especifica en el texto por exceder de los límites de nuestra Memoria, puede consultarse en la bibliografía general mencionada [10,21,84,90]

laminar E/A.

En un sistema de este tipo, la fase continua, viscoelástica, impide la coalescencia de las gotículas oleosas dispersas, puesto que las fuerzas de atracción quedan contrarrestadas por la inhibición del movimiento libre de las gotículas debido a la estructuración de la fase continua, y además, determina la consistencia semisólida global del producto, en el que la presencia de la fase oleosa dispersa ejerce pequeña influencia en cuanto a las propiedades reológicas de la emulsión [91].

La estructura de la fase ternaria viscoelástica de gel reticulado responsable de la estabilidad de la emulsión es compleja y no bien conocida hasta el momento. Según Eccleston [21], este tipo de cremas O/A elaboradas con ceras emulgentes iónicas o no iónicas son sistemas complejos multifásicos, compuestos como mínimo por cuatro fases:

- Fase dispersa oleosa.
- Fase de gel cristalino (L_p), constituida por bicapas de tensiactivo y alcohol graso separadas por espesas capas de agua interlamina fijada.
- Hidratos cristalinos de alcohol graso.
- Agua libre.

La *Figura 2-15* esquematiza la microestructura de una crema semisólida elaborada con una cera emulgente constituida por alcohol cetosteárilico y un tensiactivo iónico. En este modelo, la fase gel cristalina estructurada está constituida por el ACE y la totalidad del tensiactivo iónico, aunque otros trabajos sugieren que la microestructura es mucho más compleja y que gran parte del tensiactivo iónico se halla dispersado en la fase acuosa [92,93].

En cremas preparadas con ceras autoemulgentes iónicas el hinchamiento se debe a los grupos cargados que se crean en la superficie de las bicapas, con lo que se incrementan las fuerzas repulsivas entre ellas [88].

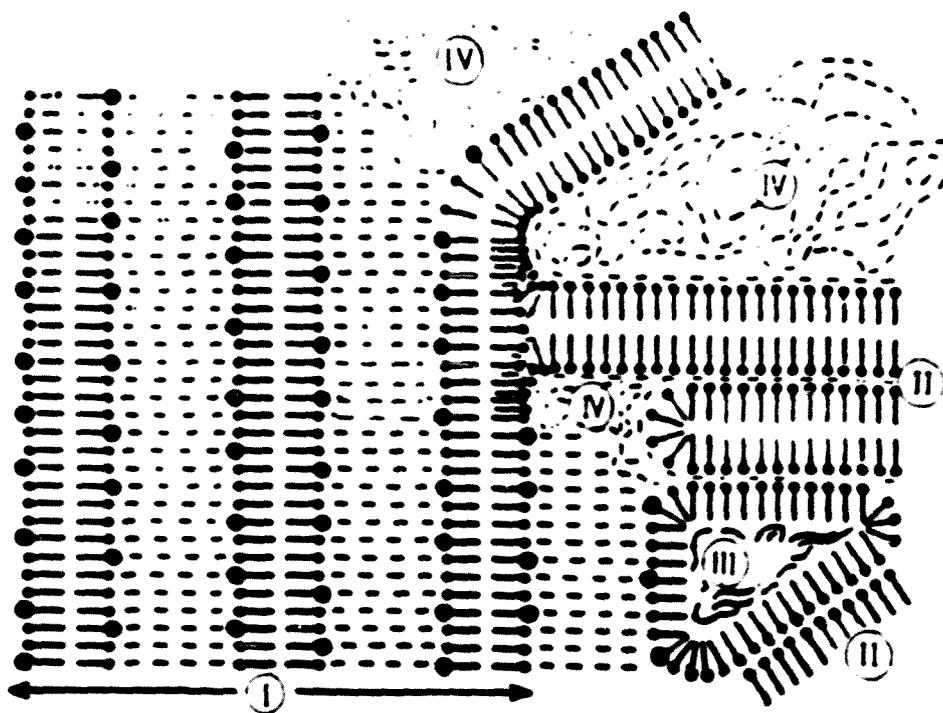


Fig. 2-15 Diagrama esquemático de una crema semisólida típica elaborada con ACE + tensiactivo iónico. En él se observan cuatro fases:

- I: Fase gel cristalina con agua interlaminar fijada
- II: Fase constituida por hidratos cristalinos de ACE
- III: Fase oleosa dispersada
- IV: Fase acuosa continua
- Tensiactivo iónico
- Alcohol cetosteárfilico

De Junginger [96]

En el caso de una cera emulgente iónica la hidratación es rápida, tanto por encima como por debajo de la T_c , de modo que el producto alcanza su consistencia final durante el proceso de elaboración, en el que se observa un súbito incremento de la consistencia, que corresponde a la temperatura de transición entre las estructuras a que se ha hecho mención anteriormente. La gelificación del producto durante el almacenamiento es de pequeña entidad.

Por el contrario, el hinchamiento con ceras emulgentes de tipo no iónico se produce por la hidratación de las cadenas polioxietilénicas y es mucho más lenta [94]: en este caso, la estabilización se debe a un impedimento estérico [95]. El equilibrio puede requerir varias semanas para producirse, por lo que en estas emulsiones la gelificación a menudo tiene lugar durante el almacenamiento. En emulsiones recientes pueden observarse a veces, al microscopio, cristales de ACE que desaparecen con el tiempo, coincidiendo con el espesamiento de la emulsión.

En principio, para la elaboración de emulsiones espesadas, se utilizaron indistintamente los alcoholes cetílico, estearílico y sus mezclas comerciales (alcohol cetosteárico), en la creencia de que sus mecanismos de acción eran esencialmente los mismos, pero se observó que los alcoholes puros no forman cremas estables. La inestabilidad no siempre aparece inmediatamente después de la elaboración, pero, a menudo, durante el almacenamiento se produce una licuación que da lugar a líquidos móviles. En contraste la mezcla de alcoholes homólogos como en el caso del alcohol cetosteárico, produce preparados estables incluso con ceras autoemulgentes no iónicas, que se espesan durante las primeras semanas de almacenamiento.

Una de las explicaciones propuestas es que en los sistemas inestables elaborados con alcoholes puros, la fase gel formada en el ciclo de enfriamiento, es metaestable: durante el almacenamiento, la cantidad de agua interlaminar se reduce gradualmente acompañada de una transición de fase polimórfica probablemente desde la configuración

cristalina α a las formas más estables β y γ , que no dan lugar al hinchamiento de las láminas cristalinas [21,94]. Por esta razón en la parte experimental de nuestra Memoria se ha utilizado un alcohol cetoestearílico de calidad *BP*.

2.3.2. INFLUENCIA DEL PROCESO DE FORMACION EN LAS CARACTERISTICAS DE LAS EMULSIONES O/A

La técnica de emulsiónamiento influye en las características de las emulsiones. La estabilidad del sistema emulsionado depende con frecuencia de detalles de elaboración relacionados con variables que la afectan directamente. Por ejemplo, para reducir la velocidad de cremado, que contribuye a facilitar la coalescencia de las gotículas dispersas, es importante conseguir un sistema de alto grado de dispersión y de uniformidad de tamaño de gotícula⁶.

El diámetro y la homogeneidad del tamaño de las gotículas depende del equipo de emulsiónamiento, de la velocidad de adición de una fase en la otra y de la relación entre sus volúmenes. También es importante el método de incorporación del emulgente en una u otra fase, debido a su particular solubilidad en cada una de ellas [97,98,99].

Cuando el emulgente se coloca en una de las fases antes del emulsiónamiento, debe migrar a la otra para establecer el equilibrio.

⁶ La velocidad de cremado queda determinada por la ecuación de Stokes

$$v = g d^2 (\rho_c - \rho_i) / 18 \eta$$

en que: g = valor de la gravedad
 d = diámetro medio de las gotículas
 ρ_c = densidad de la fase dispersante
 ρ_i = densidad de la fase dispersada
 η = viscosidad de la fase continua

De lo que se deduce la importancia del tamaño de las gotículas en cuanto a la estabilidad frente al cremado. El grado de dispersión (V/d), en que V representa el volumen de fase dispersada y d el diámetro de las gotículas, da idea de la finura y homogeneidad de tamaño de la fase dispersada en la emulsión.

El procedimiento más generalmente usado consiste en disolver el emulgente en la fase oleosa y adicionar la fase acuosa a la mezcla. Según Lin, este procedimiento proporciona emulsiones más estables que si se opera a la inversa [99,100].

La temperatura y la velocidad de incorporación de las fases, así como las condiciones de enfriamiento de los sistemas elaborados en caliente, son también relevantes, puesto que la duración del proceso de mezclado debe ser suficiente para permitir una correcta migración del emulgente en la interfase, de manera que se pueda producir el equilibrio necesario, bien a alta temperatura, o bien durante el enfriamiento del sistema, según los casos.

Como es sabido, no todos los emulgentes son capaces de proporcionar emulsiones con cualquier tipo de fase oleosa. Sagitani pone de manifiesto que la selección del emulgente y de las variables del proceso, deben ajustarse de manera adecuada para proporcionar emulsiones finas y de estabilidad aceptable. Desde este punto de vista, tal resultado puede conseguirse concediendo primacía a los factores fisicoquímicos y físicos que influyen en el proceso de formación de la emulsión sobre los que dependen del equipo de emulsiónamiento, toda vez que un buen equipo emulsionador, incluso complementado por un proceso de homogeneización, no puede reemplazar a una buena formulación en cuanto a obtener una emulsión fina y homogénea dotada de la máxima estabilidad [78].

En todo caso, como señala Eccleston [84], es de la mayor importancia conocer los diagramas de fases de los sistemas ternarios agua/emulgente/aceite que se producen durante la elaboración de una emulsión, con objeto de poder controlarlos modificando adecuadamente sus variables. El autor se refiere aquí concretamente a la temperatura y contenido en agua en emulsiones elaboradas con emulgentes monoglicéridos que mencionan Krog y Lauridsen [101] y su influencia en cuanto a la posible formación de grumos de emulgente que se adhieren a las paredes del emulsionador, impidiendo la distribución uniforme de la fase dispersa.

2.3.3. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACION DE LA FASE CONTINUA ACUOSA EN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/A FLUIDAS Y SEMISOLIDAS⁷

Emulsiones fluidas

En este tipo de emulsiones, el efecto estabilizador del emulgente se atribuye no sólo a la presencia de la monocapa de emulgente adsorbida en la interfase (película interfacial) sino también al exceso de emulgente no consumido en la película, que da lugar a la formación de multicapas laminares que rodean a las gotículas. Estas fases paracristalinas circundantes incrementan la resistencia a la coalescencia de las gotículas.

Emulsiones espesadas

Las emulsiones espesadas mediante una cera emulgente, se elaboran en caliente, a una temperatura (τ) superior a la de licuación (por lo general $\tau = 60 - 80^{\circ}\text{C}$).

Como se ha indicado, durante el proceso de enfriamiento, el ACE disuelto en la fase oleosa, se va insolubilizando en ella y difunde hacia la fase continua acuosa, en la que se dispersa en forma micelar, en presencia de exceso de agua, cuando la temperatura llega a ser inferior a T_c , aproximadamente $40 - 45^{\circ}\text{C}$ para la mayoría de las asociaciones de ACE y tensiactivo (ceras emulgentes), la fase líquida cristalina precipita para formar una fase compleja de gel cristalino tridimensional, viscoelástico, constituido esencialmente por una fase continua ternaria de tensiactivo/ACE/agua, en la que se hallan dispersadas las gotículas oleosas, protegidas por la película interfacial. La viscoelasticidad del medio continuo determina la consistencia de la formulación, puesto que la fase oleosa tiene poca

⁷ Tanto en uno como en otro caso, para obtener emulsiones finamente divididas y homogéneas, debe elegirse un emulgente cuya PIT (T_{HLB}) en el sistema sea superior a la temperatura de elaboración de la emulsión (τ), según Shinoda [7]

incidencia en las propiedades reológicas del sistema [91].

La estructura de la fase continua es responsable de la estabilidad de la emulsión, en la que el agua interlamina fijada es variable y puede llegar hasta el 70% del agua incorporada, lo que se relaciona con el comportamiento de estabilidad e hinchamiento de la fase gel cristalina [88,89,95].

Por lo tanto, en las emulsiones "espesadas", obtenidas en caliente, el proceso de mezclado de las fases a alta temperatura ("vertido en caliente") tiene las mismas características que en el caso de las emulsiones fluidas diluidas, pero, dada la importancia estabilizadora que proporciona la fase continua, se da la posibilidad aparentemente insólita de que una emulsión espesada, deficiente en cuanto a grado de dispersión y homogeneidad de tamaño de las gotículas, lo que depende del proceso de formación en caliente, presente una buena estabilidad, incluso superior, frente a ensayos de estabilidad térmica, siempre que la temperatura de la prueba sea más baja que la temperatura de estructuración del gel tridimensional en la fase continua, que se produce durante el proceso de enfriamiento.

3. LA CONDUCTIVIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA FORMACION Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES O/A DE PARAFINA LIQUIDA. OBJETIVO DE LA PRESENTE MEMORIA

3.1. ANTECEDENTES

La primera aplicación de la conductividad al ensayo de emulsiones consistió en determinar su orientación, puesto que, en líneas generales, las emulsiones O/A conducen la corriente eléctrica, mientras que no lo hacen las de tipo A/O [107,108]. Para ello se utilizó corriente continua de bajo potencial. Posteriormente se aplicó a estudios de estabilidad [109-112] en muestras de emulsiones sometidas a almacenamiento a diferentes temperaturas durante tiempos variables, pero los resultados no fueron muy satisfactorios y por otra parte, el procedimiento presentaba el inconveniente de ser destructivo, puesto que provocaba la separación de las fases, por electrólisis.

En la actualidad, la medida de la conductividad mediante corriente alterna de baja tensión y frecuencias media o alta, no presenta este último inconveniente y constituye una prueba cualitativa sensible para la predicción de la estabilidad a corto plazo: medidas prácticas a

distintos niveles del producto conservado en reposo detectan diferencias de conductividad que ponen de manifiesto zonas de cremado o de sedimentación de las gotículas, o separación de fases producidas durante períodos de tiempo de almacenamiento a determinadas temperaturas [113].

Este procedimiento es valioso cuando se utiliza con emulsiones relativamente estables, porque puede poner de manifiesto fenómenos de cremado y de coalescencia antes de que se aprecien a simple vista [114].

En la práctica se obtienen buenos resultados en pruebas efectuadas durante períodos de reposo de 5-6 semanas a temperatura ambiente o de algunos días a 40-45°C. Si no se observan modificaciones en la conductividad, entre la superficie y el fondo del recipiente, y su valor en ambas zonas es análogo al observado previamente en la emulsión homogénea recién preparada, es prueba de que durante el período de ensayo no se han producido principios de desestabilización [114, 115]

3.1.1. DETERMINACION EN CONTINUO DE LAS VARIACIONES DE CONDUCTIVIDAD FRENTE A TEMPERATURA DURANTE EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO DE EMULSIONES O/A ELABORADAS POR INVERSION DE FASES EN CALIENTE: TECNICA DE BRANDAU Y BOLD

Brandau y Bold idearon en 1976 un dispositivo para determinar en continuo las variaciones de conductividad durante el enfriamiento subsiguiente al mezclado en caliente de las fases A, E y O de una emulsión tipo O/A, sometida a una corriente alterna de potencial bajo (0,5 V) con una frecuencia de aproximadamente 400 Hz (ver esquema en *Figura 3.1.*) [116].

En opinión de los autores, la gráfica de conductividad/temperatura refleja la trayectoria del proceso de emulsiónamiento y, en consecuencia, debe detectar cualquier variación de las condiciones tecnológicas introducidas de manera voluntaria o accidental en el mismo.

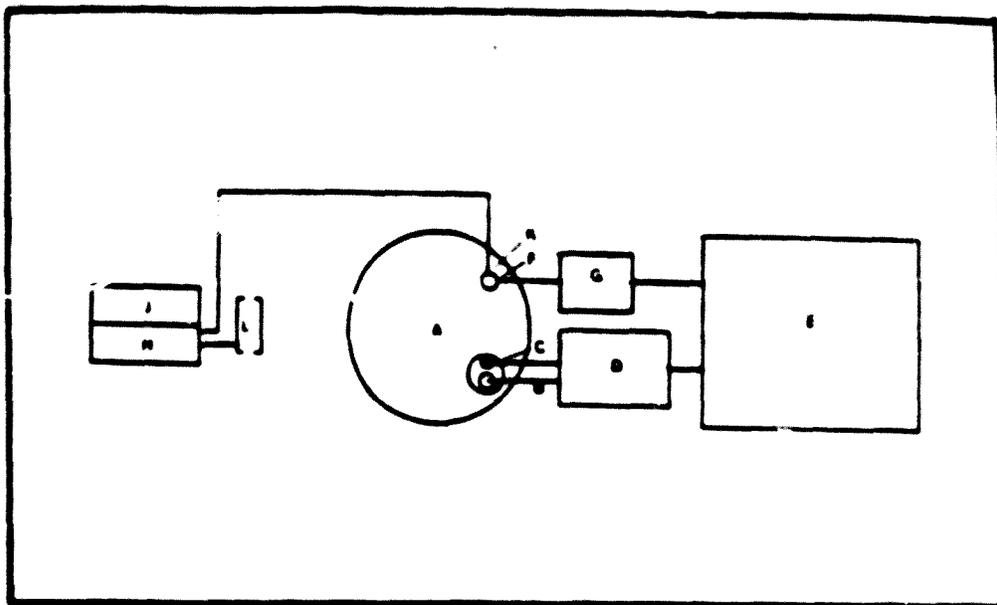


Fig. 3-1. Esquema del dispositivo ideado por Brandau y Bold [117] para determinar variaciones de la conductividad en continuo

A: Mezclador (emulsionador). B: Célula de medida de la conductividad. C: Sensor de temperatura. D: Conductímetro. E: Registrador. F: Sensor de temperatura. G: Termómetro. H: Regulador de temperatura. J: Programador. K: Sensor de temperatura. L: Válvula magnética.

Los estudios experimentales para el establecimiento de esta teoría se basaron en el comportamiento de la pomada hidrófila de la DAB-7, emulsión semisólida que contiene 9% de "cera emulgente aniónica" o "alcohol cetoestearílico para emulsión" (7% de cetil estearil sulfato sódico + 88% de alcohol cetoestearílico), 10% $\bar{a}\bar{a}$ de parafina líquida densa y parafina blanda y c.s. de agua, en tres variantes de elaboración por inversión de fases en caliente.

-I y II: Sobre la fase lipófila (parafinas + cera emulgente), fundida a 70°, se vierte el agua de la fórmula, calentada a la misma temperatura, en cuatro porciones separadas por intervalos de 30

segundos, con diferentes velocidades de agitación ($v_I < v_{III}$). Pasados 5 minutos de la adición de la fase acuosa, el producto se enfría lentamente ($1^\circ\text{C}/\text{min}$), hasta la temperatura de 20°C , determinándose en cada proceso la gráfica de conductividad en continuo (conductividad/temperatura)

-III: En una instalación de emulsionamiento en frío, tipo Cryo-Mix, se adiciona durante 2 minutos, el agua a 20° sobre la mezcla de parafinas y cera emulgente, calentada a 70° , con una velocidad de agitación (v_I) análoga a la del proceso I. Terminada la adición de la fase acuosa (Temperatura del producto 40°C) se introduce el Cryo-Mix, mucho más energético, y se inicia la determinación de la gráfica conductividad/temperatura.

Las gráficas de conductividad (Figura 3-2), señalan, para los procesos I y II, que la inversión A/O \rightarrow O/A se produce, aproximadamente a 58°C , con un brusco incremento de la conductividad y una disminución apreciable de la viscosidad que culmina, en ambos casos, a unos 37°C , punto en que se produce una caída de la conductividad, con aumento progresivo de la viscosidad.

En el proceso III la gráfica de la conductividad no recoge el momento de la inversión, que ha debido producirse ya a 58°C , como en I, toda vez que, hasta la introducción del Cryo-Mix (a 40°C), tanto la temperatura como la energía cinética son idénticas: ello explica lo que Brandau y Bold califican como "ascenso espontáneo" de la gráfica¹.

De la observación de los diferentes perfiles de las gráficas I-III obtenidas en este modelo experimental, los autores dedujeron que la formación de la emulsión depende del género y cantidad de energía cinética introducida en el sistema por unidad de tiempo, por lo que cada método de producción da lugar a una gráfica característica. En consecuencia, gráficas iguales comparativamente deben corresponder a

¹ En realidad, la "espontaneidad" es común para los tres procesos, que se inician (inversión) y culminan a las mismas temperaturas (58 y 37°C respectivamente), aunque el perfil de la gráfica sea diferente, debido a las distintas magnitudes de la energía cinética empleada en los procesos desde el momento de la inversión de fases.

una misma calidad de partidas de fabricación de emulsiones elaboradas con materiales de calidad análoga en condiciones tecnológicas idénticas (por ejemplo como control durante el proceso (in process-control)) o equivalentes (por ejemplo en estudios de transposición de escala (scaling-up), e incluso, cada gráfica podría proporcionar criterios relacionados con la calidad y estabilidad de una formulación durante el almacenamiento del producto.

Desafortunadamente, estas perspectivas no se confirmaron en los términos prácticos previstos, ni pudieron generalizarse a otros modelos, como reconoció Brandau en publicaciones posteriores [117,118].

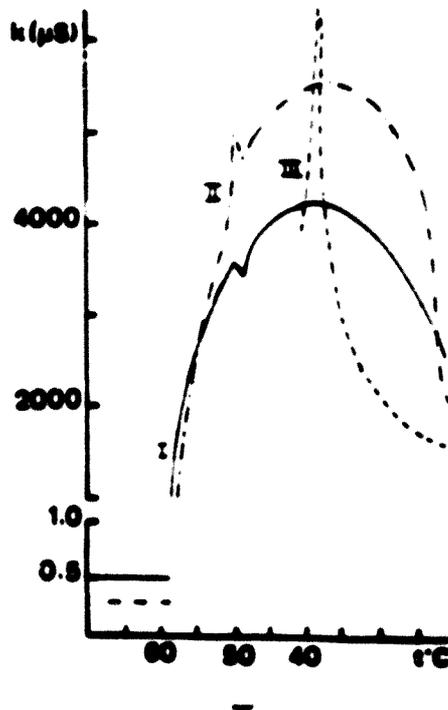


Fig. 3-2. Gráficas conductimétricas a temperatura decreciente del unguentum emulsificans aquosum. De Brandau y Bold [117]. Véase texto.

3.1.2. GRAFICA CONDUCTIMETRICA EN CONTINUO OBTENIDA DURANTE EL PROCESO DE DILUCION EN CALIENTE DEL CONCENTRADO EMULSIONABLE, EN EMULSIONES FLUIDAS O/A ELABORADAS POR INVERSION DE FASE: TECNICA DE DEL POZO CARRASCOSA

3.1.2.1. Formación y estabilización de una emulsión O/A por inversión de fases: etapas del proceso

Con independencia de la técnica seguida en el proceso preparativo de una emulsión de tipo O/A con emulgentes no iónicos (anfifilo único o mezclas de anfifilos), la formación y la estabilidad están íntimamente relacionadas. La presencia del emulgente rebaja la tensión interfacial agua-aceite y, en consecuencia, reduce el trabajo necesario para el emulsionamiento, favoreciendo la dispersión y aumentando considerablemente el área interfacial sin que se incremente proporcionalmente la energía libre de superficie del sistema, (lo que resultaría perjudicial para la estabilidad de la emulsión), y a la vez estabiliza la emulsión, dando lugar a la formación de mesofases laminares en el medio acuoso continuo, que se concentran alrededor de las gotículas dispersas, a las que protegen de la coalescencia, debido a su viscoelasticidad².

Las características de la formación y estabilización de una emulsión de tipo O/A se pueden seguir puntualmente a través de su procesado mediante la técnica por inversión de fases, en la que el agua se va añadiendo progresivamente sobre un "concentrado emulsionable" (emulgente disuelto en la fase oleosa), a una temperatura superior a la ambiente (por lo general, entre 60 y 80°C). En principio, el agua hidrata al emulgente, dando lugar a un sistema viscoso de tipo A/O, por lo que en esta etapa inicial, la incorporación del agua a la fase continua oleosa exige una agitación intensa. Cuando se alcanza un volumen crítico de fase acuosa, el sistema se invierte, formándose emulsión de tipo O/A que, en condiciones determinadas, al aumentar el volumen de agua da lugar a la emulsión primaria, fina y estable, que puede diluirse con el resto del agua de la formulación.

² Ver Cap. 1. apart. 1.1. y Cap 2. apart. 2.3.1.4. y 2.3.1.5.

Durante las etapas de estabilización y de dilución el sistema se fluidifica apreciablemente, por lo que el suministro de energía mecánica es muy inferior al necesario durante la etapa previa a la inversión de fases.

Una vez completada la formulación en caliente, se somete el producto a una refrigeración progresiva, hasta temperatura ambiente, aunque, en realidad bastaría con operar a alta temperatura hasta obtener la emulsión primaria, que puede diluirse por la adición del resto de la fase acuosa no calentada. Esta operación no exige incrementar la energía mecánica ni el tiempo operativo, con referencia al procedimiento clásico, mientras que la temperatura del producto se rebaja considerablemente, lo que presupone un ahorro en energía térmica consumida en calefacción y refrigeración y en tiempo operativo, lo que puede ser importante en procesos industriales (ver Lin T.J.: Low energy processing of cosmetics creams and lotions: *Cosmetics & Toiletries*, 95 (3) 51-59 (1980)).

3.1.2.2. Gráfica conductimétrica obtenida durante el vertido de la fase acuosa. Perfil característico. Parámetros conductimétricos t_1 , t_M y x_M/x_m . Aplicabilidad de sus valores al establecimiento del HLB requerido.

Sobre la base de las consideraciones precedentes, A. del Pozo Carrascosa, modificando de manera substancial el utilizado por Brandau y Bold, diseñó, en 1982, un dispositivo de emulsionamiento que permite obtener la gráfica continua de las variaciones conductimétricas que se producen al adicionar paulatinamente, a velocidad de vertido constante, la fase acuosa sobre la mezcla emulgente-aceite, durante el proceso de elaboración por inversión de fases de una emulsión tipo O/A, a una temperatura constante, τ , previamente elegida.

El dispositivo que se esquematiza en la *Figura 3-3*³ permite elaborar

³ Para descripción detallada, ver [119-123]. Este dispositivo es similar al utilizado en nuestra Memoria para el estudio del "proceso de vertido en caliente" (ver Cap. 5 apart. 5.2.).

en cada operación 500 g de emulsión, en condiciones estandarizadas en cuanto a:

- Velocidad del agitador: 2000 r.p.m.
- Velocidad de vertido de la fase acuosa⁴ sobre el concentrado emulsionable: 49,8 ml/minuto.
- Temperatura del concentrado y de la fase acuosa ($t = 60^{\circ}\text{C}$).

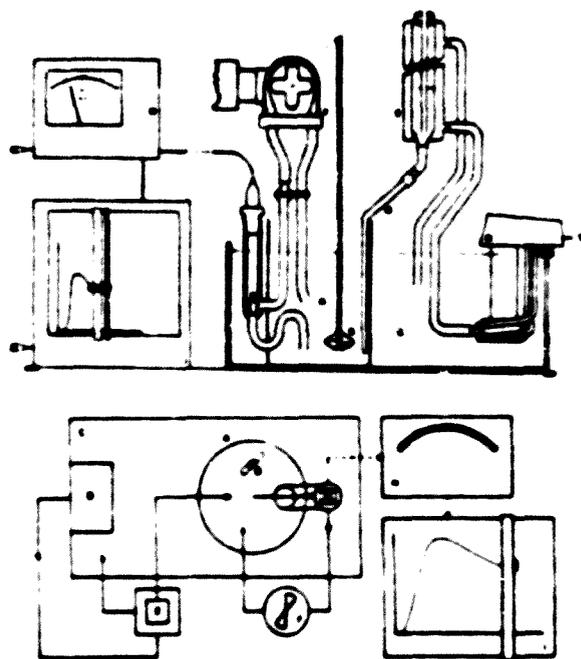


Fig. 3-3. Dispositivo de emulsiónamiento y medida de las variaciones conductimétricas durante el proceso de elaboración de emulsiones O/A por inversión de fases, según A. del Pozo Carrascosa [119-123].

A: Recipiente de emulsiónamiento. B: Agitador sincrónico. C: Baño termostático. D: Regulador de temperatura. E: Dispositivo de vertido de la fase acuosa, con pipeta reguladora de flujo (k). F: Bomba peristáltica. G: Célula conductimétrica. H: Conductímetro. I: Registrador gráfico de la curva conductimétrica.

⁴ Agua destilada de baja conductividad (15-30 μS)

Este dispositivo fué utilizado por el autor para estudiar estas gráficas conductimétricas en un modelo sencillo de emulsión O/A, con 20% de parafina líquida y 4% de emulgente no iónico, constituido por mezclas de diferentes ésteres de sorbitano-POE(20) (Tween[®]) y sorbitano (Span[®]). Empleando como anfifilos de predominio hidrófilo monoésteres láuricos, esteáricos y oleicos (Tweens 20, 60 y 80, respectivamente) y como anfifilos de predominio lipófilo los monoésteres correspondientes de sorbitano (Spans 20, 60 y 80) y dispuso de nueve series de emulgentes, con una gama de HLB comprendida entre 9 y 13 en cada serie:

<u>Anfifilo hidrófilo</u>	<u>Anfifilo lipófilo</u>	<u>Serie</u>
Tween 20	+ Span 20	I a
	+ Span 60	I b
	+ Span 80	I c
Tween 60	+ Span 20	II a
	+ Span 60	II b
	+ Span 80	II c
Tween 80	+ Span 20	III a
	+ Span 60	III b
	+ Span 80	III c

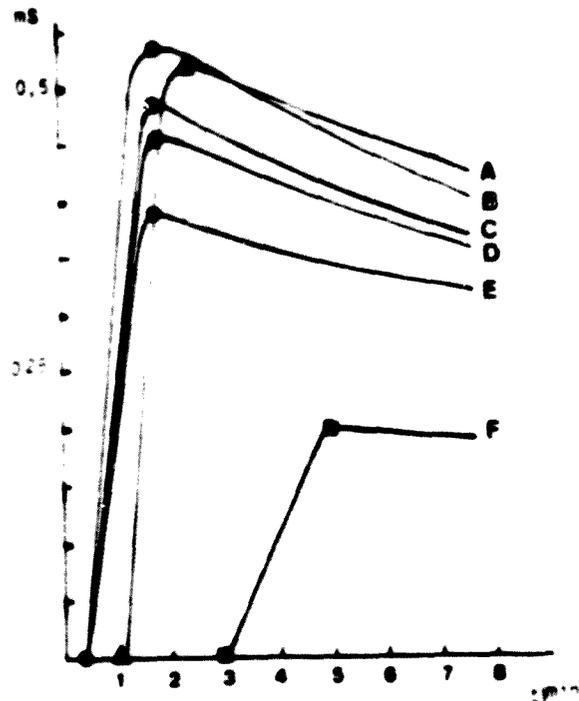
En todos los casos estudiados los perfiles de las gráficas conductimétricas de "vertido en caliente" ($\tau = 60^{\circ}\text{C}$), cuando se producen, son análogos a los que se representan en la Figura 3-4, en la que se producen inflexiones en los tiempos t_1 (inversión A/O \rightarrow O/A, con inicio de conductividad) y t_m (valor máximo de conductividad). El t_m corresponde al final del proceso, en el que se completa la formulación⁵.

⁵ El autor utilizó frecuentemente en sus trabajos los datos temporales que proporciona directamente el registrador de conductividad en el

Experimentalmente comprobó que los valores de t_1 y t_M y el cociente x_M/x_m a los que el autor denominó "parámetros conductimétricos", están relacionados con la estabilidad térmica de la emulsiones. La estabilidad máxima coincide, por lo general, con los valores mínimos de t_1 y t_M y moderadamente elevados de x_M/x_m , que, en cada serie de emulgentes, se producen para determinado valor de HLB del emulgente, que debe considerarse como el HLB requerido en las condiciones de la experiencia.

HLB demasiado bajos no dan lugar a inversión de fases, por lo que no producen t_1 . Si el HLB es excesivamente alto, se suele apreciar conductividad en valores bajos de t_1 , pero la gráfica conductimétrica es irregular y por lo general, no se produce t_M : evidentemente, en ambos casos no es posible establecer relación x_M/x_m .

dispositivo utilizado, aunque haciendo constar su proporcionalidad con los volúmenes de fase acuosa adicionados en cada momento. En nuestra Memoria se procede siempre a la oportuna conversión a ml.



HLB	Gráfica	t_1 min	t_M min	x_M/x_m	Relación HLB vs. HLB req.	Estabi- lidad	Indice estab.
9	A	1,1	2,4	1,20	HLB < HLB req.	6 sem.	32%
9,5	B	0,4	1,8	1,33	HLB = HLB req.	19 sem.	100%
10	C	0,4	1,8	1,32	HLB = HLB req.	19 sem.	100%
10,5	D	0,4	1,8	1,28	HLB > HLB req.	16 sem.	80%
11	E	0,4	1,8	1,23	HLB > HLB req.	13 sem.	68%
12	F	3	5	1,05	HLB >> HLB req.		0%

HLB < 9: No producen gráfica conductimétrica. No se forman emulsiones a 60°C.

HLB > 12: Gráficas irregulares con valores de t_1 muy altos. No se produce t_M ; no se producen emulsiones estables.

Fig. 3-4. Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de vertido de la fase acuosa. Emulgente: mezclas de Tween 20/Span 80 con HLB comprendidos entre 8 y 13. Temperatura (τ) 60°C. Según del Pozo Carrasosa.

t_1 : ○ △ □

t_M : ● ▲ ■

3.2. OBJETIVO DE LA PRESENTE MEMORIA

En la presente Memoria se ha planteado estudiar la correlación entre los perfiles de las gráficas conductimétricas de Brandau y Bold y de del Pozo Carrascosa, y las variaciones de estructura de las emulsiones de tipo O/A, fluidas y espesadas, durante las etapas de mezclado de componentes en caliente y de enfriamiento del producto obtenido por inversión de fases. El objetivo principal se ha centrado en demostrar la validez de las respectivas gráficas conductimétricas como medio de estimación secuencial de dicho proceso en su conjunto, en formulaciones determinadas, y establecer el valor predictivo de los respectivos parámetros conductimétricos en cuanto a la estabilidad probable de la emulsión en cada caso.

En principio el trabajo experimental se ha proyectado sobre un modelo de emulsión fluida O/A de parafina líquida en agua de baja conductividad, elaborada con emulgentes no iónicos cuyo HLB depende estrechamente de la relación ponderal de las fracciones hidrófila y lipófila de los anfífilos que los constituyen. De acuerdo con las experiencias obtenidas, se pretende estudiar e interpretar las gráficas y los parámetros conductimétricos obtenidos tanto durante el proceso de vertido de la fase acuosa como durante el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente de emulsiones elaboradas con asociaciones de anfífilos iónicos y no iónicos que proporcionan tanto emulsiones fluidas como espesadas.

3.3. CONSIDERACIONES TEORICAS PREVIAS DE APLICACION AL ESTUDIO EXPERIMENTAL. DIAGRAMA TERNARIO DE EQUILIBRIO DE FASES

Con objeto de obtener el necesario soporte teórico para el desarrollo experimental de las cuestiones planteadas como objetivo de esta Memoria, hemos considerado conveniente incluir un estudio previo relacionado con los factores que influyen directamente en la formación y estabilidad de las emulsiones en general y particularmente de las emulsiones de tipo O/A, aplicadas a los modelos elegido en la Memoria.

En la actualidad, una emulsión de tipo O/A se considera como un sistema metaestable constituido principalmente por agua, aceite y una mesofase laminar emulgente/agua (E/A), en equilibrio con la película monomolecular del emulgente, adsorbida en la interfase agua aceite (A/O).

Por esta razón se vienen utilizando los diagramas en equilibrio de fases al objeto de racionalizar el estudio y la formulación de las emulsiones y determinar el efecto de diversos parámetros que influyen en su formación y estabilidad.

3.3.1. FACTORES QUE CONDICIONAN LA ESTRUCTURA DE LAS EMULSIONES, SEGUN WINSOR

En 1954, Winsor [102] estableció una descripción cualitativa de las estructuras y fases de una emulsión, basada en la relación entre las energías cohesivas de interacción molecular a ambos lados de la interfase O/A saturada con moléculas del emulgente. Estas energías cohesivas específicas se deben, en la interfase emulgente/aceite, a la energía de cohesión de London entre porciones no polares de las moléculas del emulgente y la fase oleosa, y en la interfase

emulgente/agua a la energía de cohesión de Keeson que se produce entre dipolos permanentes de moléculas constituidas por átomos de diferente electronegatividad, (que se originan entre moléculas de carácter polar), y a la energía de cohesión debida a enlaces de hidrógeno.

La magnitud y relación de las energías cohesivas de la porción lipófila del emulgente (L), para con la molécula de aceite (O), Q_{LO} , e hidrófila (H) frente al agua, Q_{HA} , determinan la estructura y estabilidad de las emulsiones, de acuerdo con la relación

$$R = Q_{LO}/Q_{HA} \approx 1$$

- Si la energía cohesiva Q_{LO} es mayor que la Q_{HA} ($R > 1$), la interfase de la emulsión se hace cóncava sobre la fase acuosa y, en consecuencia, se forman emulsiones de tipo A/O.

- Si por el contrario $R < 1$, la superficie interfacial se hace convexa hacia el agua, formándose emulsión de tipo O/A.

- Cuando $R = 1$, el emulgente presenta igual tendencia a formar ambos tipos de emulsiones, estado que constituye una transición entre la lipofilia y la hidrofilia, que se caracteriza por un perfecto equilibrio hidrófilo/lipófilo del emulgente en la interfase. Cuanto más cercano está el HLB del emulgente al denominado por Griffin HLB requerido por la fase oleosa en el sistema, existen más probabilidades de que la estructura de la película interfacial presente tendencia a oscilar proximalmente a una y otra parte de este estado, de manera que las emulsiones más próximas al HLB requerido están constituidas por una mezcla de microgotículas emulsionadas en una fase laminar [103].

3.3.2. VALOR R Y COEFICIENTE DE REPARTO DEL EMULGENTE ENTRE LAS FASES ACUOSA Y OLEOSA

La teoría Winsor, establecida en una época en que se consideraba a una emulsión como un sistema bifásico de un líquido dispersado en otro no miscible con él (A, O) con su interfase estabilizada por una película monomolecular de un anfifilo (emulgente, E), es perfectamente

transferible al sistema trifásico considerado en la actualidad, si se tiene en cuenta que en un sistema trifásico en equilibrio, a una temperatura determinada, el valor R coincide con el coeficiente de reparto (CR) del anfifilo entre las fases inmiscibles:

$$R = \frac{Q_{LO}}{Q_{HA}} = CR = E_O/E_A \quad (E_O + E_A = E)$$

en que E_O y E_A representan las concentraciones de equilibrio del emulgente (E) en el aceite (componente O) y en el agua (componente A) respectivamente. Esto es:

$$CR = \frac{E/O}{E/A} = A/O$$

Lo que significa que:

a) Si el emulgente es predominantemente hidrófilo la relación A/O es inferior a la unidad, puesto que $E_A > E_O$ y en consecuencia, $(E/O)/(E/A) < 1$ ($CR < 1$).

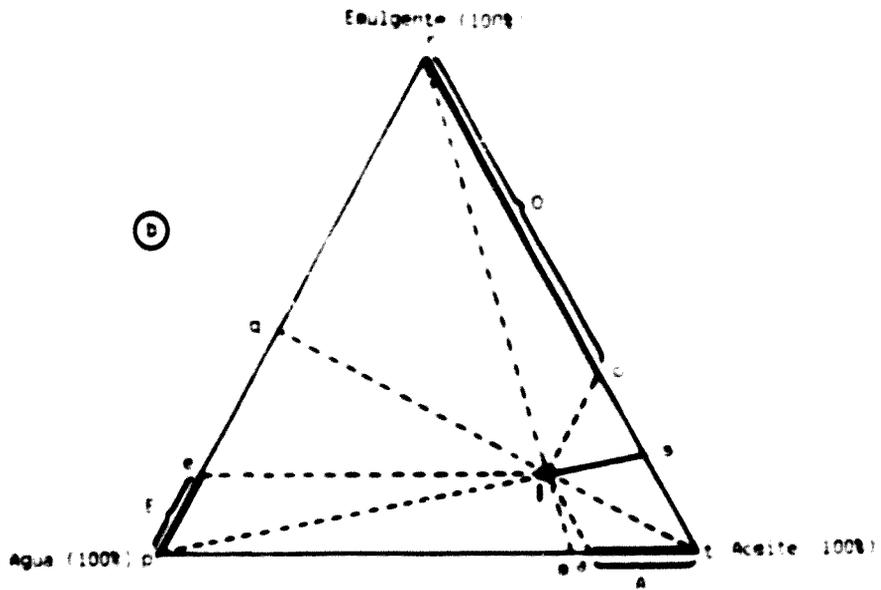
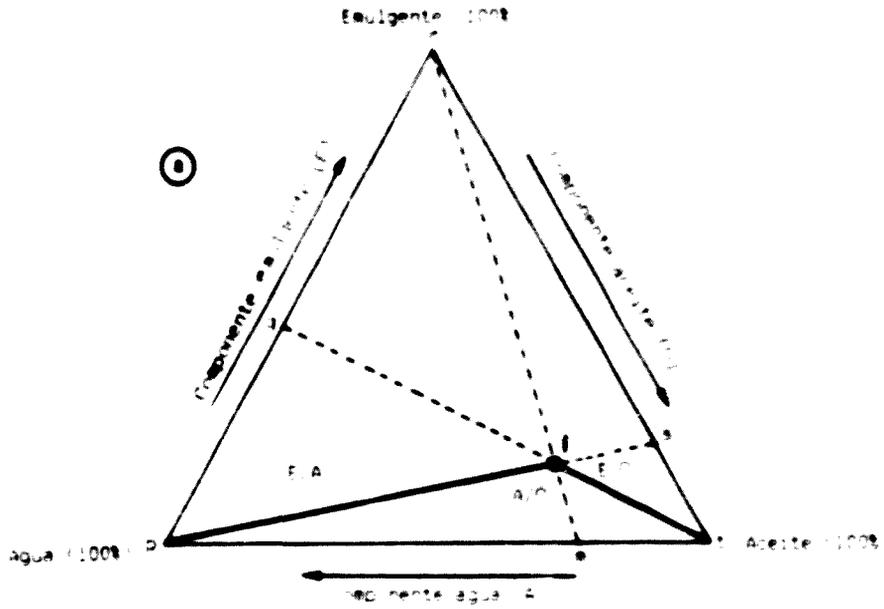
b) Si por el contrario, el emulgente es predominantemente lipófilo, $E_A < E_O$ y por lo tanto $(E/O)/(E/A) > 1$ ($CR > 1$).

c) Cuando en el emulgente se equilibra la hidrofilia con la lipofilia $E_A = E_O$ y en consecuencia $(E/O)/(E/A) = 1$ ($CR = 1$).

De acuerdo con la teoría de Winsor, únicamente pueden originarse emulsiones de tipo O/A en el primer supuesto (a), en que $CR < 1$, correspondiendo al límite de esta situación el supuesto (c).

3.3.3. INVERSION DE FASE Y FORMACION DE EMULSIONES DE TIPO O/A

En un proceso por inversión de fase, el agua se va adicionando progresivamente sobre un concentrado emulsionable (E + O) que se "diluye" en proporción a la cantidad de agua añadida. Por su calidad de anfifilo el emulgente se reparte entre el agua y el aceite presentes en cada momento de la dilución de acuerdo con su coeficiente de reparto. Se origina así un sistema trifásico E/O, E/A, A/O que en determinadas condiciones se equilibra en un punto I del diagrama



Coordenadas (% de los componentes E, A y O) en el punto de transición, I. ($A/O \rightarrow O/A$):

$$E (\bar{p}_E), A (\bar{t}_A) \text{ y } O (\bar{r}_O): E+A+O = 100$$

Fig. 3-5 Situación del punto de equilibrio, I, en la región trifásica del diagrama de equilibrio de fases ($E/O)/(E/A) = A/O$ (para $CR < 1$)

ternario de equilibrio de fases (ver *Figura 3-5*), cuando el volumen de agua es suficiente para que la concentración creciente de emulgente (E/A) en la fase acuosa se iguale con la concentración constante de emulgente (E/O) en la fase oleosa.

En la *Figura 3-5 (a)* se aprecia la situación de equilibrio en el punto I (A/O = O/A) en que confluyen las tres fases E/A (triángulo pqI), E/O (triángulo tsI) y A/O (triángulo pit), en la intersección de los segmentos \overline{tq} , \overline{ps} y \overline{rm} , que determinan sobre los lados pr, rt y pt del triángulo equilátero las relaciones E/A, E/O y A/O, de las tres fases binarias en equilibrio.

En la *Figura 3-5 (b)* se cuantifica el porcentaje de cada componente E, A y O en la transición A/O = O/A que da lugar a la emulsión de tipo O/A (inversión de fase) con la mínima cantidad de agua adicionada al concentrado emulgente, cuando $(E/O)/(E/A) = A/O$, en el que el valor numérico de A/O corresponde al CR del emulgente en el punto de equilibrio ($CR < 1$)

En la *Figura 3-6* se puede seguir, para una determinada formulación, los cambios de comportamiento de una mezcla emulgente no iónica⁶, desde la hidrofilia máxima (CR mínimo), a la lipofilia (CR = 1), a través de la región trifásica del diagrama de equilibrio de fases⁷, a una temperatura constante.

El punto de equilibrio del sistema se caracteriza por el reparto equitativo del emulgente entre los componentes A y O del sistema en función de su coeficiente de reparto, de acuerdo con la ecuación de

⁶ Para un emulgente no iónico, constituido por mezcla de un anfifilo de predominio hidrófilo con otro de predominio lipófilo, el NLB se puede modificar a voluntad, variando las proporciones relativas de ambos anfifilos en el emulgente.

⁷ Si bien durante la formación de una emulsión no se pueden considerar sistemas totalmente equilibrados a la temperatura de elaboración del producto, debido a la rapidez con que varían las relaciones E/A y O/A al incrementarse la proporción de agua en el sistema, la experiencia demuestra que los datos reales de proporcionalidad de los componentes que se obtienen por conductimetría durante el proceso, son útiles y fehacientes para su estudio e interpretación.

El valor mínimo del CR (máxima hidrofilia del emulgente) se produce para $A/O = E/O$. En estas condiciones el emulgente se hidrata con la mínima cantidad de agua precisa para dar lugar a una fase laminar "condensada", con una relación mínima $E/A = 1$.

La cantidad de emulgente es la misma en A y en O, pero la concentración en la fase acuosa es mayor que en la fase oleosa ($E/A > E/O$), lo que da lugar a la transición $A/O \rightarrow O/A$, (inversión de fases), de acuerdo con la teoría de Winsor. En el diagrama, este punto de equilibrio se sitúa en I, sobre la línea de dilución de la fase binaria E + O.

Para un mayor valor del CR, decrece la hidrofilia y en consecuencia se precisa mayor cantidad de agua para constituir la fase laminar E/A; el punto de equilibrio se desplaza, en consecuencia, hacia la zona central del diagrama (I'). La densidad molecular de la mesofase laminar disminuye en el mismo sentido. El máximo desplazamiento se produce en I'', cuando la hidrofilia y la lipofilia del emulgente se equilibran cuando $CR = (E/O)/(E/A) = (A/O) = 1$, con la máxima cantidad de agua que da lugar a una fase laminar E/A de densidad mínima. En este caso, la concentración del emulgente en la fase acuosa se iguala con su concentración en la fase oleosa ($E/A = E/O$).

Evidentemente, por encima de este valor de CR, no se produce transición $A/O \rightarrow O/A$ y el sistema está constituido por emulsiones de tipo A/O inestables (predominio de la lipofilia).

En el tramo $\overline{I_s}$ de la línea de dilución del concentrado, tampoco se producen puntos de equilibrio, debido a la excesiva hidrofilia del emulgente.

3.3.4. EIP, EIP MINIMO Y HLB REQUERIDO

Marszall [70-73] denominó EIP (punto de inversión de la emulsión) a la relación A/O en que se produce la inversión de fase por adición progresiva de agua a un concentrado emulsionable de un aceite con 2-4% p/p de emulgente no iónico, a la temperatura de 20°C, lo que se pone

de manifiesto por un incremento brusco de la conductividad de la mezcla. El "EIP mínimo" es el de valor más bajo de los EIP obtenidos a diferentes HLB del emulgente que se ensaya en las mismas condiciones, y estableció que el HLB que da lugar al EIP mínimo puede considerarse como el HLB requerido en relación con la fase lipófila utilizada. El EIP mínimo está condicionado por la concentración del emulgente y con la presencia de aditivos a las fases acuosa y oleosa.

3.3.5. COEFICIENTE DE REPARTO Y TEMPERATURA. T_{HLB} Y HLB REQUERIDO (EIP (τ) MINIMO)

Shinoda [61-64] demostró que una emulsión de tipo O/A, elaborada con emulgentes no iónicos y estables a temperatura ambiente, se puede invertir a A/O si se calienta por encima de una temperatura crítica, debido a la influencia negativa de la temperatura sobre la capacidad de hidratación de los grupos hidrófilos que forman la fracción polar de los anfífilos asociados que constituyen el emulgente.

La temperatura crítica a que se produce la inversión, que es característica para cada sistema ternario, fué denominado inicialmente por Shinoda, PIT (Phase Inversión Temperature), que más tarde simbolizó como T_{HLB} ; temperatura a la que se iguala el equilibrio hidrófilo-lipófilo del emulgente con el de la interfase A/O en el punto de equilibrio del sistema en el que el CR del emulgente vale la unidad $(E/O)/(E/A) = A/O = 1$ (Figura 3-7).

En la elaboración de emulsiones de tipo O/A por inversión de fases, se opera siempre a temperaturas superiores a la media ambiental (por consideraciones tecnológicas, entre 60 y 80°C), empleando emulgentes de predominio hidrófilo, cuya T_{HLB} en el sistema debe ser siempre superior a la temperatura, τ , elegida para el proceso preparativo, puesto que si fuese inferior, predominaría la lipofilia en el emulgente y no se obtendrían emulsiones de tipo O/A a dicha temperatura ($\tau < T_{HLB}$; $CR > 1$)⁸.

⁸ La T_{HLB} está estrechamente relacionada con la hidrofilia del emulgente; su valor es tanto más alto, para una fase lipófila

3.3.6. ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/A QUE SE FORMAN POR INVERSION DE FASE A LA TEMPERATURA DE LA EXPERIENCIA ($\tau < T_{HLB}$) Y HLB DEL EMULGENTE

3.3.6.1. Emulsiones fluidas

a) Estabilidad máxima en el HLB requerido: agua libre

La resistencia a la coalescencia de una emulsión fluida depende de la densidad molecular de la mesofase laminar E/A que constituye la fase dispersante en el punto de transición A/O \rightarrow O/A que se origina con la mínima cantidad de agua (punto I_{τ} que da lugar a la inversión de fase con un EIP (τ) mínimo). En este punto, la densidad de la mesofase laminar condensada es la máxima posible puesto que contiene las cantidades máxima de emulgente y mínima de agua, para $CR = E/O$ ($E/A = 1$) (*Figura 3-8 (a)*) (EIP (τ) mínimo = $a_1\%$ en el sistema).

Si se continua la adición progresiva de agua, los incrementos de ésta son retenidos entre las superficies hidrófilas de la mesofase laminar, de manera que a su acción mecánica protectora inicial frente a la coalescencia de las gotículas de la fase oleosa, se suma la viscoelasticidad creciente de la mesofase en expansión. Este proceso de incorporación de agua se detiene cuando la porción hidrófila de la mesofase laminar expandida se satura en la relación $(E/O)/(E/A) = 1$ y $CR = A/O = 1$, lo que coincide con el punto de equilibrio E_{τ} , en el que la estabilidad de la emulsión es máxima (% de agua en el sistema: a_2).

Si a partir de este punto de equilibrio de la emulsión estabilizada (gotículas de aceite dispersas en la mesofase laminar expandida) se adicionan nuevos incrementos de agua, ésta da lugar a una fase continua progresivamente empobrecida en emulgente: en definitiva, originando un isotropo acuoso, que en las emulsiones diluidas puede considerarse como "agua libre" (y que en el HLB requerido sería $(a_3 - a_2\%)$, ver *Figura 3-8(a)*).

b) HLB menor que el requerido

Si la inversión de fase se produce en el punto I' , más próximo a E_T , debido a que el valor de CR aumenta, por ser un emulgente de menor hidrofilia, la densidad molecular de la mesofase es menor que en el caso anterior y en consecuencia el punto de equilibrio se desplaza hacia la izquierda de E_T (E'_T) tanto más cuanto I'_T se desplace a la izquierda de I_T , dando lugar a emulsiones en que $E/A < E/O$, de estabilidad tanto más precaria cuanto mas alto el valor del CR, en que $(E/A)/(E/O) < A/O$, hasta hacerse inestable.

En este último caso, la *Figura 3-3 (b)* muestra que los porcentajes de agua retenidos por la mesofase laminar E/A en los puntos I'_T y E'_T (a'_1 y a'_2) son más altos que los retenidos en I_T y E_T (a_1 y a_2 respectivamente) y, en consecuencia, el porcentaje de agua libre es mayor en el HLB requerido que en HLB más bajos (menos hidrófilos): $a_3 - a'_2 < a_3 - a_2$ y dan lugar a emulsiones diluidas de inferior estabilidad.

Fig. 3-8 Situación relativa de los puntos de equilibrio I y E y porcentaje de agua libre para una emulsión elaborada con un emulgente en el HLB requerido y en un HLB inferior al requerido.

a Emulsión elaborada en el HLB requerido

$$I_{\tau} \left\{ \begin{array}{l} EIP(\tau) \text{ mínimo} \\ CR \text{ mínimo: } A/O = E/O \\ \text{Mesofase laminar condensada: } E/A = 1 \\ \text{Fase oleosa : } E/O = A/O \\ \text{Agua libre: no existe} \end{array} \right.$$

$$E_{\tau} \left\{ \begin{array}{l} CR \text{ máximo: } A/O = 1 \\ \text{Mesofase laminar expandida: } E/A < 1 \\ \text{Fase oleosa : } E/O = E/A \\ \text{Agua libre: no existe} \end{array} \right.$$

F: Agua libre en la emulsión diluida formulada; $a_3 - a_2 > a_3 - a_2'$

b Emulsión elaborada en un HLB inferior al HLB requerido

$$I'_{\tau} \left\{ \begin{array}{l} EIP(\tau) > EIP(\tau) \text{ mínimo} \\ CR > CR \text{ mínimo: } A/O > E/O \\ \text{Mesofase laminar condensada: } E/A < 1 \\ \text{Fase oleosa : } E/O < A/O \\ \text{Agua libre: no existe} \end{array} \right.$$

$$E'_{\tau} \left\{ \begin{array}{l} CR \text{ máximo: } A/O > 1 \\ \text{Mesofase laminar expandida: } E/A < 1 \\ \text{Fase oleosa : } E/O > E/A \\ \text{Agua libre: no existe} \end{array} \right.$$

F: Agua libre en la emulsión diluida formulada; $a_3 - a_2' < a_3 - a_2$

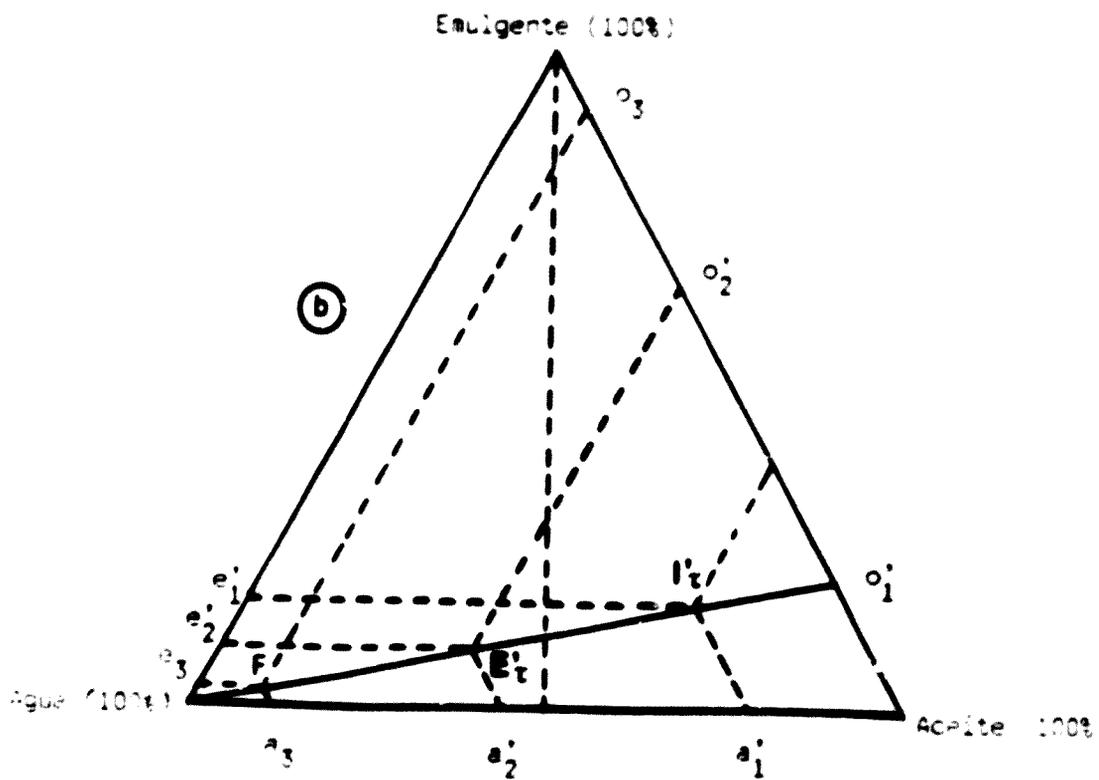
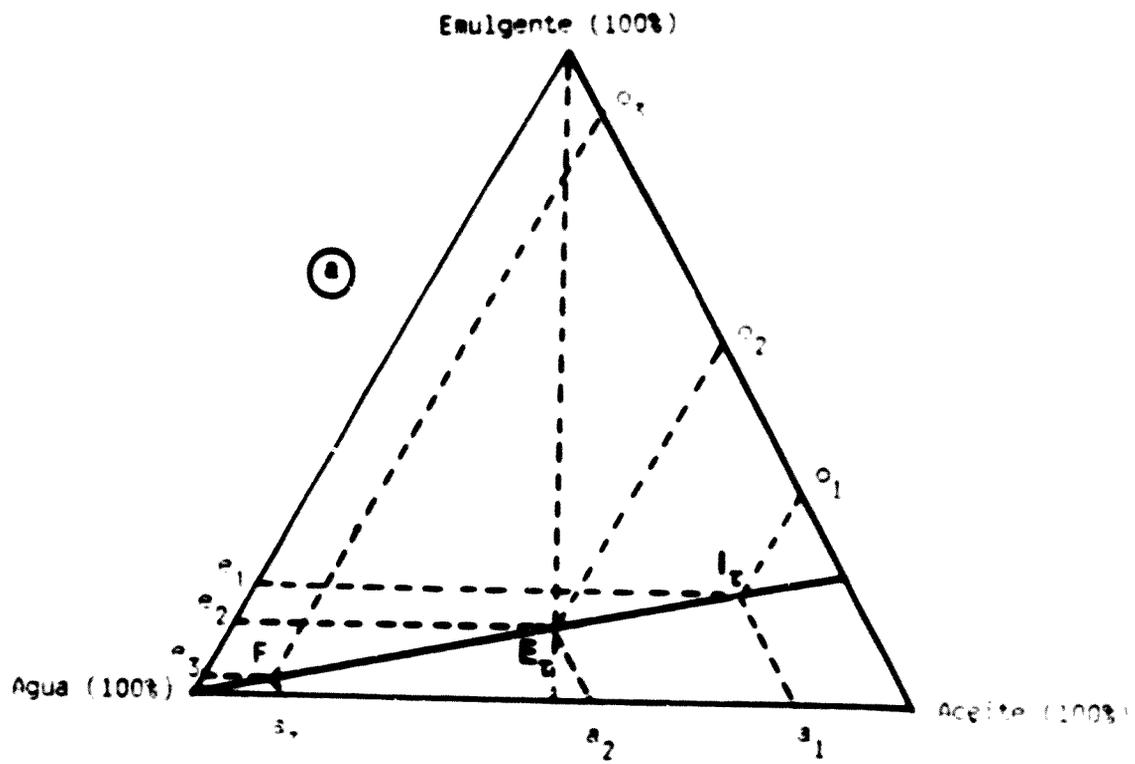


Fig. 3-8

3.3.6.2. Emulsiones espesadas

Como queda de manifiesto en 3.3.5, la resistencia a la coalescencia de una emulsión fluida diluida del tipo O/A, elaborada con emulgentes no iónicos adecuados, depende estrechamente de las relaciones entre la temperatura de elaboración y el HLB del emulgente. Sin embargo, en las emulsiones fluidas obtenidas en el HLB requerido, el fenómeno de cremado (separación densitaria, en reposo, de la emulsión estable y del "agua libre") se puede producir con cierta rapidez y favorece a la larga, la aparición del fenómeno de coalescencia.

Para retardarlo, se acude a espesar la fracción de agua libre de la emulsión diluida, mediante la incorporación de coloides hidrófilos o asociando al emulgente hidrófilo (constituído por un anfifilo de HLB adecuadamente elevado, o por mezcla de anfifilos de diferentes HLB) con un exceso de un anfifilo altamente lipófilo como el monoestearato de glicerilo o el alcohol cetosteárfilico, que se disuelven totalmente en caliente en la fase oleosa de la emulsión, pero que durante el proceso de enfriamiento de la emulsión fluida obtenida en caliente, se separan de la fase oleosa y se asocian parcialmente con un exceso del anfifilo hidrofílico del emulgente formador, dando lugar a geles estructurados, con alto contenido en agua (procedente del agua libre del sistema) (ver 2.3.1.5.). La alta viscosidad de estos geles introduce un nuevo e importante factor de estabilidad del producto frente al cremado y la coalescencia de la emulsión así espesada, siempre que durante su almacenamiento o durante el ensayo de estabilidad térmica no se sobrepase la temperatura a que se estructuró el gel en la etapa de enfriamiento del proceso preparativo. Es, precisamente, en este tipo de emulsiones en que las gráficas conductimétricas a temperatura decreciente presentan mayor interés y permiten conocer la temperatura de gelificación (τ_g) y su influencia en la estabilización global del producto.

3.3.7. RELACIÓN ENTRE LA GRAFICA CONDUCTIMETRICA DE DILUCION Y DE ENFRIAMIENTO Y LAS VARIACIONES DE LA ESTRUCTURA DE LAS EMULSIONES O/A SEGUN EL DIAGRAMA TERNARIO, DURANTE EL PROCESO DE ELABORACION POR INVERSION DE FASES EN CALIENTE

El soporte teórico desarrollado con anterioridad en la presente Memoria permite relacionar las variaciones de la estructura de una emulsión O/A, apreciables en el diagramas de fases, con la gráfica conductimétrica de dilución correspondiente durante un proceso preparativo por inversión de fases en caliente, a temperatura constante (τ), en el que sobre un concentrado emulsionable constituido por la solución de un mismo emulgente no iónico a diferentes HLB en un aceite determinado se adiciona progresivamente agua de baja conductividad.

Como se concluye en 3.3.6.1., el punto I de transición A/O \rightarrow O/A (inversión de fases) se produce con la cantidad mínima de agua (a_1) que da lugar a una mesofase laminar E/A condensada, en equilibrio con la fase oleosa, E/O (concentrado emulsionable).

Los incrementos de agua a partir de este punto de equilibrio son absorbidos por la mesofase laminar, hasta que se produce un nuevo punto de equilibrio, E, en que la mesofase alcanza su máxima expansión, que coincide con la estabilidad máxima de la emulsión (emulsión primaria), cuando la cantidad total de agua (a_2) satura la capacidad de hidratación del emulgente.

Por otra parte, la conductividad del sistema es prácticamente nula hasta que la cantidad de agua adicionada (t_1) es capaz de originar la transición A/O \rightarrow O/A, momento en el cual se produce la separación de la fase oleosa (E/O) en forma de gotículas dispersadas en el medio acuoso constituido por la mesofase laminar condensada (inversión de fase).

El progresivo incremento de agua provoca, a partir de este punto de transición un doble efecto. Por una parte, tiende a reducirse la

magnitud de la conductividad, al reducirse la concentración iónica en la fase acuosa, por dilución⁹, pero por otra parte, la viscosidad de la mesofase laminar disminuye en manera muy acusada al expandirse, con lo que se favorece la movilidad iónica y, en consecuencia, la conductividad tiende a aumentar. En principio, predomina el primer efecto, y la gráfica conductimétrica asciende con rapidez pero al aproximarse al punto de máxima expansión de la mesofase, los incrementos de conductividad se van reduciendo en función de los incrementos de agua, hasta llegar a anularse cuando el volumen de agua adicionada es igual a t_M . En este punto, la conductividad alcanza su valor máximo relativo (100%), lo que coincide con la estabilidad máxima de la emulsión.

Las emulsiones que por defecto de hidrofilia del emulgente no se han invertido durante el proceso de vertido de la fase acuosa, a la temperatura de trabajo (τ), pueden hacerlo durante el proceso de enfriamiento. En este caso, al final del proceso de vertido el producto resultante está constituido por dispersiones groseras de tipo A/O de baja o nula conductividad.

Durante el proceso de enfriamiento con agitación, cuando se alcanza una temperatura determinada (τ_1), el incremento de la hidrofilia del emulgente provocado por el descenso de la temperatura puede hacer que llegue a formarse sistema laminar E/A equilibrado con la relación E/O (A/O =1). Esta temperatura corresponde aproximadamente al inicio de la transición O → A (inversión de fase) y da lugar a un sistema emulsionado O/A que se pone de manifiesto porque se aprecia conductividad debido a la formación de un sistema trifásico en equilibrio, dispersado en un excedente de "agua libre", que alcanza su máximo valor conductimétrico en τ_M , punto de transición a partir del cual la conductividad desciende debido a la disminución progresiva de la temperatura.

⁹ La concentración iónica en la fase acuosa se debe a la aportación de electrolitos por los componentes del sistema y, principalmente (salvo aditivos no considerados aquí), por el emulgente. Cuando se utiliza agua de baja conductividad su aporte de iones es mínimo y puede considerarse prácticamente despreciable.

PARTE EXPERIMENTAL

En esta parte de la Memoria, y de acuerdo con los objetivos que se establecen en el apartado 3-2, se han estudiado diferentes modelos reales de gráficas conductimétricas obtenidas experimentalmente durante el proceso de elaboración por inversión de fase en caliente, de emulsiones de tipo O/A de parafina líquida , tanto fluidas como espesadas (cremas).

En el capítulo 4 se comprueba la validez práctica de los parámetros conductimétricos t_1 y t_M para establecer el HLB requerido de un emulgente no iónico determinado, a una temperatura previamente elegida, para la elaboración de una emulsión fluida de tipo O/A.

Si estos parámetros ponen de manifiesto que la lipofilia del emulgente es demasiado acusada para proporcionar el HLB requerido por el sistema, o en cualquier caso, cuando se pretende obtener una emulsión O/A espesada mediante anfifilos lipófilos, es preciso complementar la gráfica de mezclado en caliente de los componentes, con la correspondiente gráfica conductimétrica a temperatura decreciente (hasta temperatura ambiente) a la que se hace referencia en los capítulos 5 (dispositivo de trabajo y calidad de componentes del sistema) y 6 (obtención e interpretación de las gráficas y parámetros conductimétricos del proceso completo de elaboración de emulsiones).

4. DEMOSTRACION DE LA VALIDEZ DE LAS GRAFICAS Y PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS t_1 Y t_M DE UNA EMULSION FLUIDA O/A AL 20% DE PARAFINA LIQUIDA PREPARADA CON EMULGENTES NO IONICOS A DISTINTOS HLB. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL HLB REQUERIDO A LA TEMPERATURA DE LA EXPERIENCIA¹

4.1. PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS t_1 Y t_M

Los valores t_1 y t_M , convenientemente transformados, si se trasladan al diagrama ternario de equilibrio de fases permiten establecer, sobre la línea de dilución del sistema binario E/O los puntos de equilibrio del sistema trifásico E/A, E/O, O/A que constituyen, respectivamente, el punto I_t , de inversión A/O \leftrightarrow O/A, y el punto E_t a que se produce la emulsión primaria, de máxima estabilidad, a partir del cual, la emulsión estable se dispersa en un medio isotrópico E/A constituido por micelas normales hidratadas en gran exceso de agua (isótropo acuoso), que en las emulsiones diluidas puede considerarse

¹ Este apartado se ha desarrollado sobre la base de datos publicados previamente por del Pezo Carrascosa [120-123], obtenidos mediante las experiencias que se resumen someramente en el apartado 3.1.2.2. Agradecemos cordialmente su permiso expreso para la utilización de los mismos a los fines de la presente Memoria

prácticamente como agua libre, que no interviene en la estructura básica de la emulsión constituida por una dispersión de gotículas oleosas (fase binaria E/O) en una mesofase laminar E/A, viscoelástica, equilibrada con la película interfacial de emulgente adsorbida en la interfase O/A.

4.1.1. TRANSFORMACION DE t_1 y t_M (EXPRESADOS COMO VOLUMEN O PESO DE AGUA) EN VALORES APLICABLES A LA LOCALIZACION DE LOS PUNTOS I_T y E_T EN EL SISTEMA TRIFASICO E/A, E/O, A/O

Teniendo en cuenta que la experiencia se efectúa adicionando el agua sobre un concentrado emulsionable constituido por O gramos de fase oleosa y E gramos de emulgente² y que t_1 (o t_M , en su caso) proporciona el volumen de agua en el respectivo punto de equilibrio de fases, se pueden obtener las coordenadas de los puntos I_T y E_T en el diagrama ternario, como sigue:

	I_T (% O,E,A)	E_T (% O,E,A)
O (%)	$\frac{100 \cdot O}{O + E + t_1}$	$\frac{100 \cdot O}{O + E + t_M}$
E (%)	$\frac{100 \cdot E}{O + E + t_1}$	$\frac{100 \cdot E}{O + E + t_M}$
A (%)	$\frac{100 \cdot t_1}{O + E + t_1}$	$\frac{100 \cdot t_M}{O + E + t_M}$

Si se prescinde de la representación gráfica, los valores de las relaciones E/A, E/O y A/O se pueden calcular directamente:

Para I_T : E/t_1 , E/O y t_1/O Para E_T : E/t_M , E/O y t_M/O

² En la experiencia se elaboran 500 gramos de emulsión de una fórmula centesimal compuesta por 20% de parafina líquida, 4% de emulgente y c.s. de agua de baja conductividad. Por lo tanto los valores de O y de E son $20 \times 5 = 100$ g de parafina líquida y $4 \times 5 = 20$ gramos de emulgente.

De las emulsiones elaboradas a $\tau = 60^{\circ}\text{C}$ con 100 gramos de parafina líquida y 20 gramos de emulgente no iónico que figuran en el apartado 3.1.2.2., el Cuadro 4-1 recoge, a título de ejemplo los valores de t_1 y t_M y de estabilidad a 30 y 60°C de los productos obtenidos con emulgentes constituidos por mezclas de Tw 20/Sp 80 y Tw 20/Sp 60, a diferentes HLB, comprendidos entre 8 y 13.

En este cuadro se observa que los t_1 y t_M mínimos correspondientes pueden ser análogos para distintos HLB de cada emulgente, pero el HLB que proporciona la emulsión más estable (HLB requerido) es el más bajo de todos: es decir, el emulgente que contiene la mayor proporción de anfifilo lipófilo en relación con el hidrófilo. Esto se debe a que el grado de lipofilia de la parafina líquida es alto: con una fase oleosa menos lipófila la situación sería diferente, y, en consecuencia el HLB requerido sería más alto para el mismo emulgente.

4.2. SIGNIFICADO DEL VALOR t_1

En el Cuadro 4-2 se recoge la estabilidad térmica a 30°C de las emulsiones más estables para cada pareja de tensioactivos. Puede observarse que para todas ellas (exceptuando la mezcla Tween 20/Span 20, excesivamente hidrófila), el valor mínimo de t_1 es análogo: $0,4 \text{ min}^3$ (20 ml de agua para 100 g de parafina líquida + 20 g de emulgente, en todos los casos). Esto corresponde, (a $\tau = 60^{\circ}\text{C}$) a la formulación porcentual de los componentes A, O y E que se indica a continuación, que permite localizar el punto I_{τ} en el diagrama ternario del sistema AOE, sobre la línea de dilución de la mezcla E + O en el HLB requerido:

$$\underline{100 (O) + 20 (E) + 20 (A) = 140}$$

$$O: 71,5\% \quad E: 14,3\% \quad A: 14,2\%$$

En la que:

$$E/O = 14,3/71,5 = 0,2 \quad ; \quad A/O = 14,2/71,5 = 0,2 \quad ; \quad E/A = 14,3/14,2 = 1$$

3 Velocidad de vertido: 49,8 ml de agua/ min.

Emul- gente	HLB	t_i		t_M		Estabilidad a la coalescencia ^a	
		min.	agua ^b	min.	agua ^c	(60°C)	(30°C)
Tw 20 Sp 80	8-8,5	No se aprecia conductancia (No inversión)					
	9	1,1	55	2,4	120	4 días	6 semanas
	10 ^d	0,4	20	1,8	90	8 días	19 semanas
	10,5	0,4	20	1,8	90	4 días	16 semanas
	11	0,4	20	1,8	90	inestable	13 semanas
	12-13	3,0	149	5,0	249	inestable	
Tw 20 Sp 60	8-10	No se aprecia conductancia (No inversión)					
	10,5	0,7	35	2,0	100	4 días	15 semanas
	11 ^d	0,4	20	1,5	75	4 días	16 semanas
	11,5	0,4	20	1,5	75	inestable	4 semanas
	12-13	1,0	50	5,4	369	inestable	

^a Indicios de separación de fase oleosa a la temperatura que se indica.

^b Volumen de agua adicionado a la mezcla de 100 g de aceite + 20 g de emulgente en el momento en que se produce la inversión (inicio de la curva conductimétrica).

^c Id. id. en el momento en que se produce el máximo de conductancia.

^d HLB requerido por la fase oleosa (t_i y t_M mínimos y estabilidad máxima de la emulsión en su fórmula final, que da lugar a los I_c y E_c mínimos en el diagrama ternario)($\tau = 60^\circ\text{C}$).

Cuadro 4-1. Parámetros conductimétricos de formación a 60°C de emulsiones O/A al 20% de parafina líquida y 4% de emulgente. Valores de t_i y t_M y estabilidad de las mismas a la coalescencia, determinados a 30°C y 60°C.

Emulgentes: Tween 20/Span 80 y Tween 20/Span 60 (sobre datos que figuran en [120]).

Emul- gente	HLB	t_1		Componentes (%)	Relación componentes			Estabilidad coalescencia (30°)
		min	ml ^a		E/O ^b	A/O	E/A	
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 20}$	12	3,2	159	O - 35,8 E - 7,2 A - 57	0,2	1,6	0,13	2 semanas
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 60}$	11	0,4	20	O - 71,5 E - 14,3 A - 14,2	0,2	0,2	1	16 semanas
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 80}$	10							19 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 20}$	12							2 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 60}$	11							12 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 80}$	10							16 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 20}$	12							2 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 60}$	11							10 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 80}$	10							16 semanas

^a Volumen de agua para la mezcla de 100 g fase oleosa + 20 g emulgente

^b Relación que se mantiene constante durante todo el proceso de dilución. Idéntica para todas las emulsiones que figuran en el cuadro.

Cuadro 4-2. Valores de t_1 y estabilidad a la coalescencia de las emulsiones elaboradas con 100 g de fase oleosa (parafina líquida) y 20 g de emulgente con diferentes mezclas de Tween y Span a distintos HLB.

En el cuadro sólo figuran las emulsiones más estables para cada mezcla binaria de los tensioactivos utilizados (HLB requerido).

Estas proporciones son las mismas para todos los emulgentes referenciados, pero la inversión se produce a diferente HLB, y la estabilidad térmica es también distinta, según la naturaleza y proporción de la mezcla de los tensiactivos que constituyen el emulgente.

En el Cuadro 4-3, elaborado con datos del Cuadro 4-2, se compara el efecto de cada emulgente mixto sobre la estabilidad térmica a 30°C de cada emulsión preparada a $\tau = 60^\circ$ en el HLB requerido en cada caso. Asimismo, se incluye en ese cuadro el HLB del emulgente en el que se produce el t_1 para las relaciones $E/A = 1$ y $A/O = E/O$

En el Cuadro 4-3 (a) se pone de manifiesto la importancia del tensiactivo lipófilo en el emulgente mixto, por cuanto que el HLB requerido es idéntico para las tres series de emulgentes que contienen el mismo tensiactivo lipófilo. Análogamente, en el Cuadro 4-3 b) se observa el papel predominante de dicho tensiactivo en el emulgente mixto en cuanto a la estabilidad de la emulsión, toda vez que cuanto mayor es la lipofilia del tensiactivo lipófilo (HLB más bajo) y con independencia de la hidrofilia del tensiactivo hidrófilo presente en la mezcla, la estabilidad de la emulsión es mayor.⁴

4.2.1. CONCENTRACION DE EMULGENTE Y VALOR t_1

Debe advertirse que emulsiones elaboradas con el mismo porcentaje de fase oleosa pero con cantidades diferentes de emulgente, el valor de t_1 varía en proporción a la cantidad de emulgente presente en el concentrado emulsionable ($E + O$) inicial. Ello está de acuerdo con el hecho mencionado por Shinoda [61,106,] de que la T_{HLB} crece al decrecer la concentración del emulgente [106] disminuyendo, en consecuencia, la t_1 (Ver más adelante el valor T_M).

Este hecho se pone de manifiesto en el Cuadro 4-4 en el que se aprecia que para concentraciones de emulgente de 1 y 2 % la baja proporción de E/A señala insuficiencia de emulgente para la formulación de

⁴ Como se ha indicado, este hecho está en relación con la alta lipofilia de la fase oleosa.

Tensiactivo hidrófilo	Tensiactivo lipófilo	HLB requerido	Estabilidad (30°C)
Tw 20	Sp 20	12	2 semanas
Tw 60		12	2 semanas
Tw 80		12	2 semanas
Tw 20	Sp 60	11	16 semanas
Tw 60		11	12 semanas
Tw 80		11	10 semanas
Tw 20	Sp 80	10	19 semanas
Tw 60		10	12 semanas
Tw 80		10	16 semanas

(a)

Tensiactivo hidrófilo	Tensiactivo lipófilo	HLB requerido	Estabilidad (30°C)
Tw 20	Sp 20	12	2 semanas
	Sp 60	11	16 semanas
	Sp 80	10	19 semanas
Tw 60	Sp 20	12	2 semanas
	Sp 60	11	12 semanas
	Sp 80	10	16 semanas
Tw 80	Sp 20	12	2 semanas
	Sp 60	11	10 semanas
	Sp 80	10	16 semanas

(b)

Cuadro 4-3. Relación de las estabilidades a 30°C expuestas en el Cuadro 3-2 comparativamente con la composición de la mezcla emulgente y el HLB que corresponde, en cada caso al HLB requerido (a $\tau = 60^\circ\text{C}$)

emulsiones estables; entre 3 y 8% , la proporción E/A vale la unidad, pero con 10 a 20% se precisa mayor cantidad de agua ($E/A = 0,84$ y $0,86$ respectivamente) para producir emulsiones O/A cremosas. Con 30% se obtienen masas semisólidas y no se aprecia transición en el diagrama ternario debido a insuficiencia de fase acuosa para producirlo.

En el diagrama ternario de la *Figura 4-1* elaborado con los datos del *Cuadro 4-4*, se observa que, al incrementarse la proporción de emulgente, el I_{τ} se va desplazando hacia la región central del diagrama, lo que equivale a una disminución progresiva de la T_{HLB} del emulgente en el sistema. En el caso que se considera, los resultados experimentales ponen de manifiesto que para un 20 % de emulgente, el I_{τ} coincide aproximadamente con el E_{τ} , por lo que, con cantidades superiores de emulgente no se produce inversión de fases a $\tau = 60^{\circ}\text{C}$, por defecto de agua en la formulación.⁵

De todo lo que antecede se deriva (como se deduce del *Cuadro 4-4* y *Figura 4-1*), que la formación de la emulsión O/A en el HLB requerido a $\tau = 60^{\circ}$ se produce en dependencia con las relaciones mutuas entre los componentes del sistema, que deben originar la fase laminar E/A ($E/A = 1$) equilibrada con la fase E/O. Ello depende de las relaciones, también equilibradas, E/O y A/O, lo que sucede cuando $E/O = A/O$, en lo que influye tanto el HLB del emulgente en relación con la fase oleosa, como su concentración en la fórmula. El valor t_1 permite determinar la situación de I_{τ} en el sistema en formación y, en consecuencia, discernir acerca de la viabilidad de la emulsión formulada, toda vez que dicho valor, averiguado experimentalmente a τ puede confrontarse con los valores de E y de O sin necesidad de acudir al diagrama ternario. El proceso de inversión a τ se hará tanto más favorable cuanto más próximo a la unidad sea el valor de la relación emulgente/ t_1 . El caso óptimo se da cuando $E/A = 1$ y $A/O = E/O$ ⁶ (HLB requerido a τ).

⁵ Es evidente que cuanto mayor sea la cantidad de emulgente en la mezcla E+O, más alta es la cantidad de agua precisa para provocar la inversión, puesto que debe cumplirse la relación ($E/A=1$) en el I_{τ} .

⁶ Debe recordarse que la relación A/O corresponde al CR en las condiciones de la experiencia

Emul- gente (%)	t_i		Componentes (%)	Relación componentes		
	min	ml ^a		E/O	A/O	E/A
1	6,3	314	O - 23,9 E - 1,2 A - 74,9	0,05	3,13	0,016
2	0,3	15	O - 80,1 E - 8 A - 11,9	0,10	0,15	0,7
3	0,3	15	O - 76,9 E - 11,5 A - 11,5	0,15	0,15	1
4	0,4	20	O - 71,5 E - 14,3 A - 14,2	0,20	0,20	1
5	0,5	25	O - 66,7 E - 16,7 A - 16,6	0,25	0,25	1
6	0,6	30	O - 62,5 E - 18,8 A - 18,7	0,30	0,30	1
8	0,8	40	O - 55,6 E - 22,3 A - 22,1	0,40	0,40	1
10	1,2	60	O - 47,7 E - 23,8 A - 28,5	0,50	0,60	0,84
12	1,4	70	O - 43,5 E - 26,1 A - 30,3	0,60	0,70	0,86
20	1,8	90	O - 34,5 E - 34,5 A - 30,9	1	0,90	1,12
30	-	-		1,5	-	-

^a ml de agua precisos para invertir una mezcla de 100 g de parafina líquida + p gramos de emulgente

Cuadro 4-4 Características, en el punto de inversión, a 60°C, de emulsiones preparadas al 20% de parafina líquida con diferentes concentraciones de emulgentes constituidos por mezcla de Tween 20/Span 80 (HLB 10)

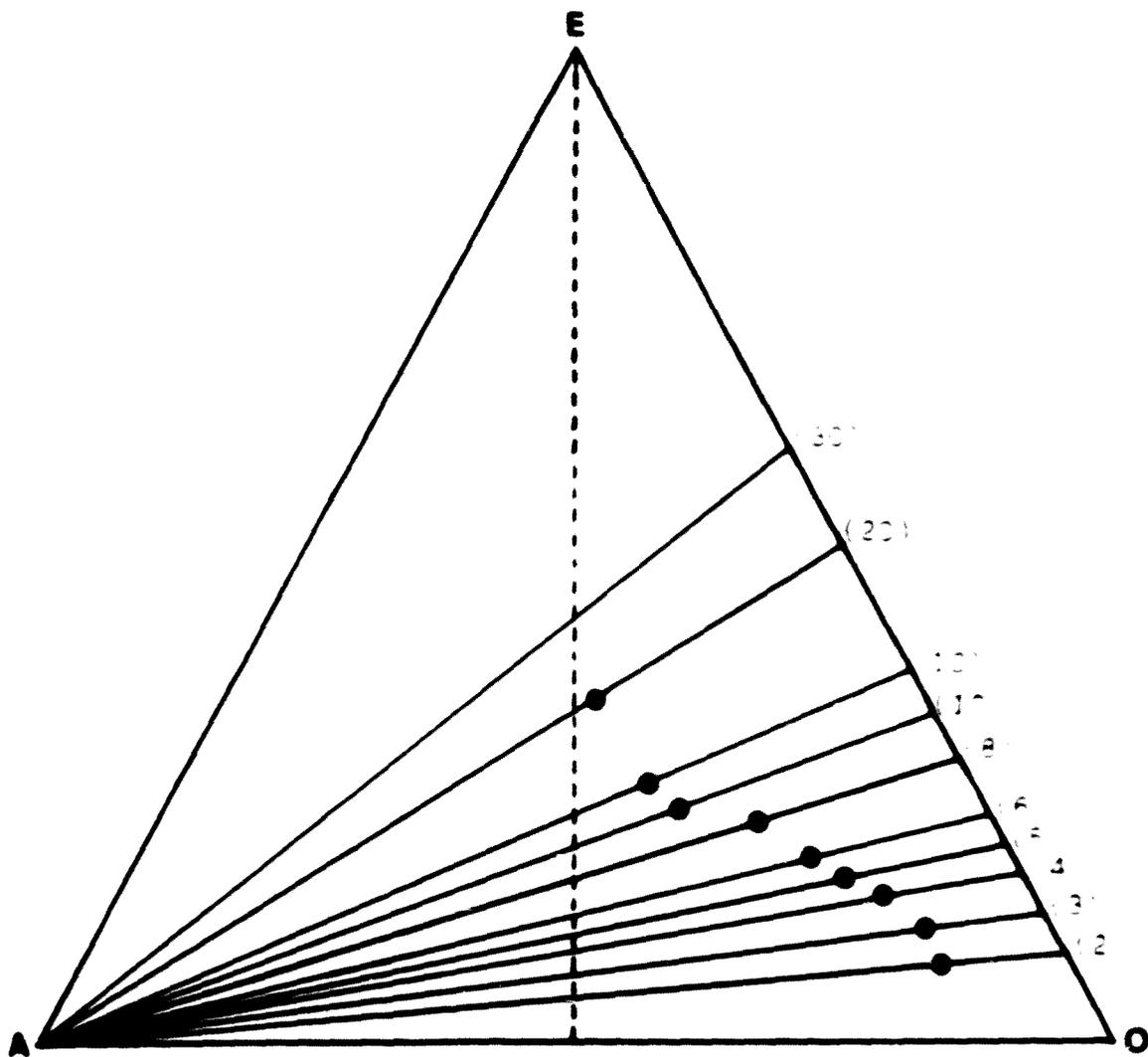


Fig. 4-1. Situación de los puntos de transición I_t ($\tau = 60^\circ\text{C}$) en el diagrama ternario de emulsiones al 20% de parafina líquida elaboradas con cantidades crecientes de Tween 20/Span 80, al HLB requerido (HLB 10). Entre paréntesis: concentración del emulgente en la emulsión formulada.

4.2.2. t_1 Y HLB REQUERIDO

En el diagrama ternario AOE (Figura 4-2) de las emulsiones del Cuadro 4-5, elaboradas con 20 % de parafina líquida, y 4 % de un emulgente constituido por mezclas de Tw 20/Sp 80, se localizan los I_T ($\tau = 60^\circ$) determinados experimentalmente sobre la línea de dilución del sistema binario E/O en función del HLB del emulgente.

Emul- gente	HLB	t_1		Componentes						Estabilidad a coalescen- cia (30°)	
		min	ml	(%)			Relaciones				
				A	E	O	A/O	E/A	E/O		
Tw 20 Sp 80	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	9	1.1	55	31,3	11,4	57,2	0,55	0,37	0,20	6 semanas	
	10									19 semanas ^a	
		0,4	20	14,2	14,3	71,5	0,20	1	0,20	13 semanas ^a	
	11										
	12	3,0	149	55,4	7,4	37,2	1,49	0,13	0,20	inestable	

^a Para valores análogos de t_1 a diferentes HLB, el sistema más estable corresponde siempre al HLB más bajo

Cuadro 4-5. Emulsiones elaboradas con 20% de parafina líquida y 4% de un emulgente constituido por mezclas de Tween 20/Span 80 a distintos HLB. Relaciones en t_1 y estabilidad a la coalescencia a $30^\circ C$.

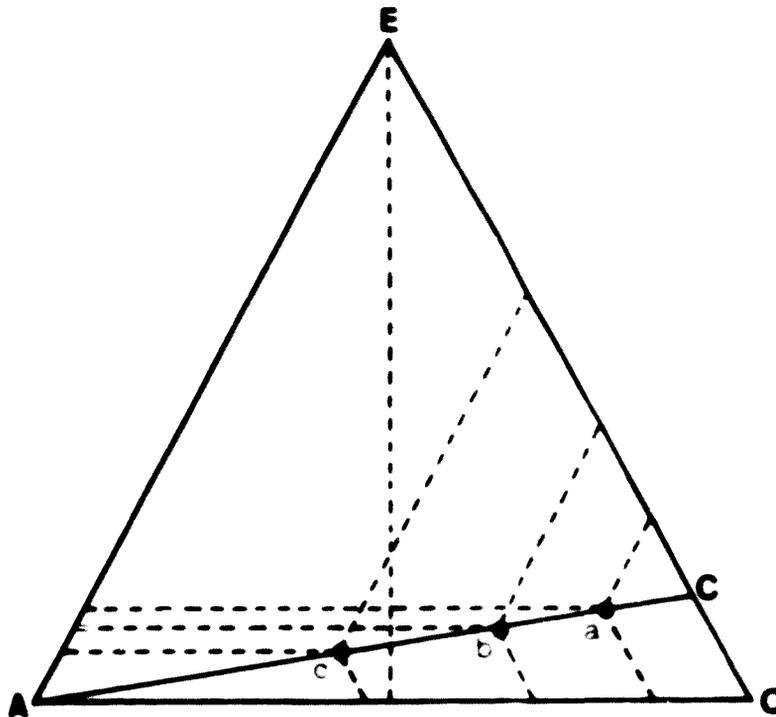


Fig. 4-2. Diagrama ternario de sistemas AOE, elaborados a $\tau = 60^{\circ}\text{C}$, con 100 g de parafina líquida + 20 g de emulgente (Tween 20/Span 80) a diferentes HLB (explicación en el texto). Situación de los I_{τ} sobre la línea de dilución \overline{CA} .

- a: HLB 10 y 11 (HLB requerido) $E/A = 1$ $A/O = E/O$
 b: HLB 9 (HLB inferior al requerido) $E/A > E/O$ $A/O > E/O$
 c: HLB 12 y 13 (HLB superior al requerido)
 $E/A < E/O$ $A/O > 1$

El punto "a" es el I_{τ} que corresponde a los HLB 10 y 11 del emulgente (zona del HLB requerido): Coincide con la relación ponderal $E/A = 1$, que condiciona que las relaciones ponderales A/O y E/O son iguales.

El punto "b" es el I_T producido por un emulgente cuyo HLB = 9 es inferior al requerido a τ , por lo que a esta temperatura su hidrofilia es menor de la precisa para provocar la inversión en las condiciones óptimas de emulsionamiento, el CR es más alto que en "a". En consecuencia, la estabilidad a τ es más baja que en el caso anterior.

El punto "c" corresponde a un falso I_T producido por un emulgente más soluble en la fase hidrófila que en la lipófila ($E/A < E/O$). La emulsión O/A que se forma en este I_T no resiste a la coalescencia a τ porque en dicho punto el emulgente está menos concentrado en la fase acuosa que en la oleosa ($CR > 1$): por lo tanto no se cumplen las condiciones de transición A/O \rightarrow O/A debiéndose a un fenómeno de relación volumen/fase. En consecuencia, la emulsión es inestable a esta temperatura, lo que significa que la inestabilidad a temperatura ambiente será más acusada puesto que la hidrofilia del emulgente es aún más elevada que a τ .

Como puede apreciarse en el Cuadro 4-5, la estabilidad máxima se consigue a los HLB 10 y 11. Dada la lipofilia elevada de la fase oleosa, de ambos HLB, el que da lugar a emulsión más estable es el más bajo (HLB requerido)

4.3 t_M y HLB REQUERIDO

Quando se utilizan emulgentes no iónicos en el HLB requerido a una temperatura determinada (τ), el punto de transición I_T corresponde a las relaciones $E/A = 1$ y $E/O = A/O$. Por ulterior adición de agua a la emulsión O/A que se forma en esta transición, se llega al E_T equilibrado en el centro de la región trifásica del diagrama ternario de equilibrio de fases, en que las relaciones son $A/O \approx 1$, $E/A \approx E/O$ ($CR \approx 1$)(ver Cuadro 4-6).

Emul- gente	HLB reque- rido	t_M		Componentes en t_M			Estabilidad a la coalescencia (30°)	
				Componentes (%)	Relación componentes			
		min	ml ^a			E/O		A/O
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 20}$	12	5	249	O - 27,1 E - 5,4 A - 67,5	0,20	2,49	0,08	2 semanas
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 60}$	11	1,5	75	O - 51,3 E - 10,3 A - 38,5	0,20	0,75	0,27	16 semanas
$\frac{Tw\ 20}{Sp\ 80}$	10	1,8	90	O - 47,6 E - 9,5 A - 42,9	0,20	0,90	0,22	19 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 20}$	12	2,4	120	O - 41,7 E - 8,3 A - 50,0	0,20	1,20	0,17	2 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 60}$	11	1,5	75	O - 51,5 E - 10,3 A - 38,5	0,20	0,75	0,27	12 semanas
$\frac{Tw\ 60}{Sp\ 80}$	10	1,5	75	O - 51,3 E - 10,3 A - 38,5	0,20	0,75	0,27	16 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 20}$	12	2,4	120	O - 41,7 E - 8,3 A - 50,0	0,20	1,20	0,17	2 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 60}$	11	1,6	80	O - 50,0 E - 10,0 A - 40,0	0,20	0,80	0,25	10 semanas
$\frac{Tw\ 80}{Sp\ 80}$	10	1,7	85	O - 48,8 E - 9,8 A - 41,5	0,20	0,85	0,24	16 semanas

* Volumen de agua preciso para dar lugar al máximo valor de t_M en la mezcla de 100 g de agua + 20 g de emulgente (relación E/O = 0,2 que se mantiene durante todo el proceso de formación de la emulsión).

Cuadro 4-6 Valores de t_M y de estabilidad a la coalescencia de las emulsiones al 20% de parafina líquida y 4% de emulgente, preparadas a distintos HLB, a $\tau = 60^\circ C$ con diferentes mezclas de tensioactivos. En el cuadro figuran las emulsiones más estables para cada mezcla binaria posible de los tensioactivos utilizados (Tween 20, 60 y 80 y Span 20, 60 y 80).

Desde el punto de vista conductimétrico durante el proceso de dilución de la mezcla E + O a partir del punto I_{τ} , la gráfica de conductancia asciende hasta un máximo (G_m) que corresponde a un volumen de agua t_M que trasladado al sistema ternario determina el punto E_{τ} de estabilidad máxima de la emulsión en el límite de hidratación del emulgente, que corresponde a la transición del sistema laminar E/A equilibrado en la fase acuosa a otros sistemas más hidratados (y en definitiva a la formación de un isotropo diluido de micelas hidratadas del emulgente que se produce en emulsiones O/A diluidas)

Cuando a una temperatura determinada (τ) se utilizan emulgentes de diversos HLB, la emulsión más estable corresponde a aquel que, a τ , presenta el HLB más próximo al HLB requerido por la fase lipófila a dicha temperatura, cuyos valores de t_1 y t_M transformados y aplicados al diagrama ternario permiten fijar en éste los valores de I_{τ} y E_{τ} obtenidos con ellos y que corresponden a las relaciones de fases ya indicadas

Desviaciones de estos valores ponen de manifiesto emulsiones de menor estabilidad. Todo ello queda reflejado en el Cuadro 4-7 y la Figura 4-3, relativos a emulsiones al 20% de parafina líquida y 4% de emulgente (Tw 20/Sp 80) a diferentes HLB, elaboradas a 60°C (τ). En ellos no se incluyen emulgentes con HLB inferior a 9 porque, debido a su excesiva lipofilia no presentan I_{τ} ni E_{τ} y en consecuencia no dan lugar a valores t_1 y t_M en la gráfica conductimétrica de vertido. El emulgente de HLB = 12 produce emulsiones poco estables.

Desde el punto de vista práctico, el valor de t_M señala emulsiones estables a τ (y por lo tanto también a temperaturas más bajas) cuando la relación t_M/O ligeramente inferior a 1. Relaciones t_M/O ligeramente superiores a la unidad corresponden a emulsiones relativamente estables, pero tanto menos cuanto más se separan de dicho valor.

HLB ^a	t ₁ ^a		Componentes						Estabilidad a coalescencia (30°C)
	min.	ml	(&)			Relaciones			
			A	E	O	A/O	E/A	E/O	
9	1,1	55	31,3	11,4	57,2	0,55	0,37	0,20	6 semanas ^b
10	0,4	20	14,2	14,3	71,5	0,2	1	0,20	19 semanas
11									13 semanas ^b
12	3,0	149	55,4	7,4	37,2	1,49	0,13	0,20	inestable

HLB ^a	t _M ^a		Componentes						Estabilidad a coalescencia (30°C)
	min.	ml	(&)			Relaciones			
			A	E	O	A/O	E/A	E/O	
9	2,4	120	50,0	8,3	41,7	1,20	0,17	0,20	6 semanas ^b
10	1,8	90	42,9	9,5	47,6	0,90	0,22	0,20	19 semanas
11									13 semanas ^b
12	5,0	249	67,5	5,4	27,1	2,49	0,08	0,20	inestable

Cuadro 4-7. Emulsiones elaboradas a $\tau = 60^\circ\text{C}$ con 100 g de parafina líquida + 20 g de emulgente (Tween 20/Span 80) a diferentes HLB. Relaciones en t_1 y t_M y estabilidad a la coalescencia a 30°C .

^a HLB inferiores a 9 no ocasionan conductancia a $\tau = 60^\circ\text{C}$.

^b Para valores análogos de t_1 y t_M a diferentes HLB, el sistema más estable (HLB requerido) corresponde siempre al HLB más bajo, debido a la alta lipofilia de la parafina líquida

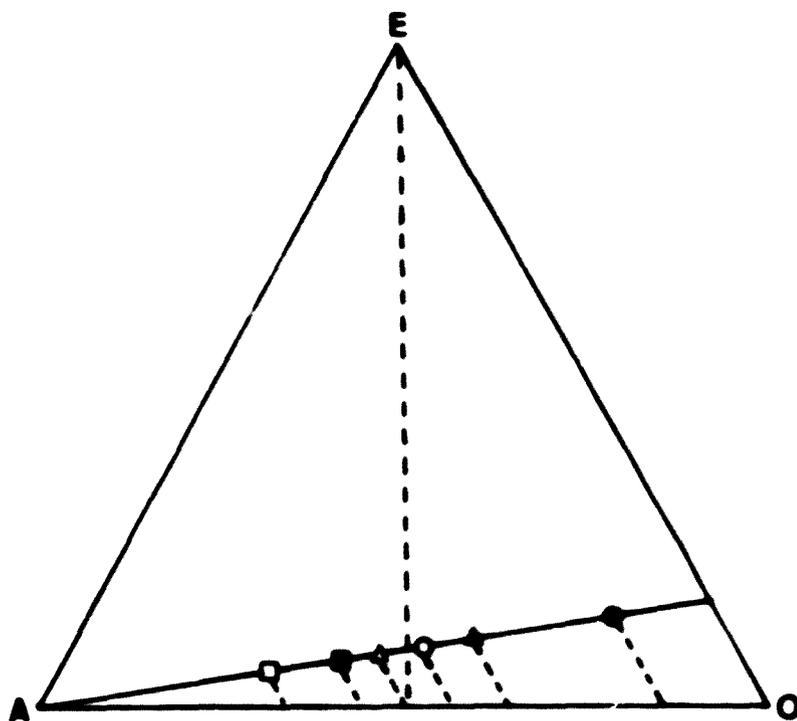


Fig. 4-3. Diagrama ternario de sistemas elaborados a $\tau = 60^{\circ}\text{C}$ con 100 g de parafina líquida + 20 g de emulgente (Tween 20/Span 80) a diferentes HLB. Situación de los puntos I_{τ} y E_{τ} sobre la línea de dilución de la mezcla E + O (datos numéricos en el cuadro 3-7 y explicación en el texto).

- | | |
|---|----------------------|
| ● I_{τ} a HLB 10 y 11 (HLB requerido) | } estabilidad máxima |
| ○ E_{τ} a HLB 10 y 11 (HLB requerido) | |
| ▲ I_{τ} a HLB 9 (HLB < HLB requerido) | } menos estable |
| △ E_{τ} a HLB 9 (HLB < HLB requerido) | |
| ■ I_{τ} a HLB 12 (HLB > HLB requerido) | } inestable |
| □ E_{τ} a HLB 12 (HLB > HLB requerido) | |

4.3.1. CONCENTRACION DE EMULGENTE Y VALOR t_M

Análogamente a como se ha puesto de manifiesto al considerar el valor t_1 , cuando en una formulación se mantiene constante la concentración de la fase oleosa y se incrementa la del emulgente, el valor de T_{HLB} varía en proporción inversa de su concentración en emulgente.

En estas condiciones, el t_M crece también desplazándose el punto E_t más hacia la izquierda sobre la línea de dilución de la mezcla $E + O$, es decir, hacia zonas más ricas en agua. Ello queda patente en el Cuadro 4-8 y Figura 4-4 para la emulsión al 20% de parafina líquida elaborada a $\tau = 60^\circ\text{C}$ con cantidades crecientes de emulgente constituido por Tw 20/Sp 80 a $HLB = 10$ (HLB requerido).

En ellos se pone de manifiesto que únicamente se produce un E_t equilibrado ($A/O \approx 1$; $E/A \approx E/O$) entre concentraciones de 3 a 8% de emulgente y más ajustadamente, entre 3 y 5%. Concentraciones comprendidas entre 10 y 20% precisan de cantidades de agua desproporcionadamente altas, para equilibrar la hidrofilia/lipofilia del emulgente (A/O entre 2,3 y 2,8). Con 20% de emulgente la I_t coincide prácticamente con la E_t teórica ($A/O = 1$; $E/A = E/O$). Con 30% de emulgente no se producen ni I_t ni E_t : no se origina por lo tanto inversión de fases debido al exceso de emulgente en relación con el agua en la formulación.

Emul- gente (%)	t_M		Formulación (%)	Relación componentes		
	min	ml ^a		E/O	A/O	E/A
2	4,0	199	O - 32,3 E - 3,2 A - 64,4	0,10	1,99	0,05
3	1,7	85	O - 50,0 E - 7,5 A - 42,4	0,15	0,85	0,18
4	1,8	90	O - 47,7 E - 9,5 A - 42,8	0,20	0,90	0,22
5	2,0	100	O - 44,5 E - 11,1 A - 44,4	0,25	1,00	0,25
6	2,1	105	O - 42,6 E - 12,8 A - 44,6	0,30	1,05	0,29
7	2,3	115	O - 40,1 E - 14,0 A - 45,9	0,35	1,15	0,31
8	2,4	120	O - 38,5 E - 15,4 A - 46,1	0,40	1,20	0,33
10	4,6	229	O - 26,4 E - 13,2 A - 60,4	0,50	2,29	0,22
12	5,6	279	O - 22,8 E - 13,7 A - 63,5	0,60	2,79	0,22
20 ^b	-	-	-	1,00	-	-
30 ^b	-	-	-	1,50	-	-

^a ml de agua precisos para producir el punto de transición E_T en una mezcla de 100 g de parafina líquida + p gramos de emulgente

^b No se alcanza el punto E_T por defecto de fase acuosa, a $\tau = 60^\circ$

Cuadro 4-8. Características en el punto E_T de emulsiones preparadas a $\tau = 60^\circ$, con 20% de parafina líquida y diferentes concentraciones de emulgente constituido por mezclas de Tween 20/Span 80. (HLB 10).

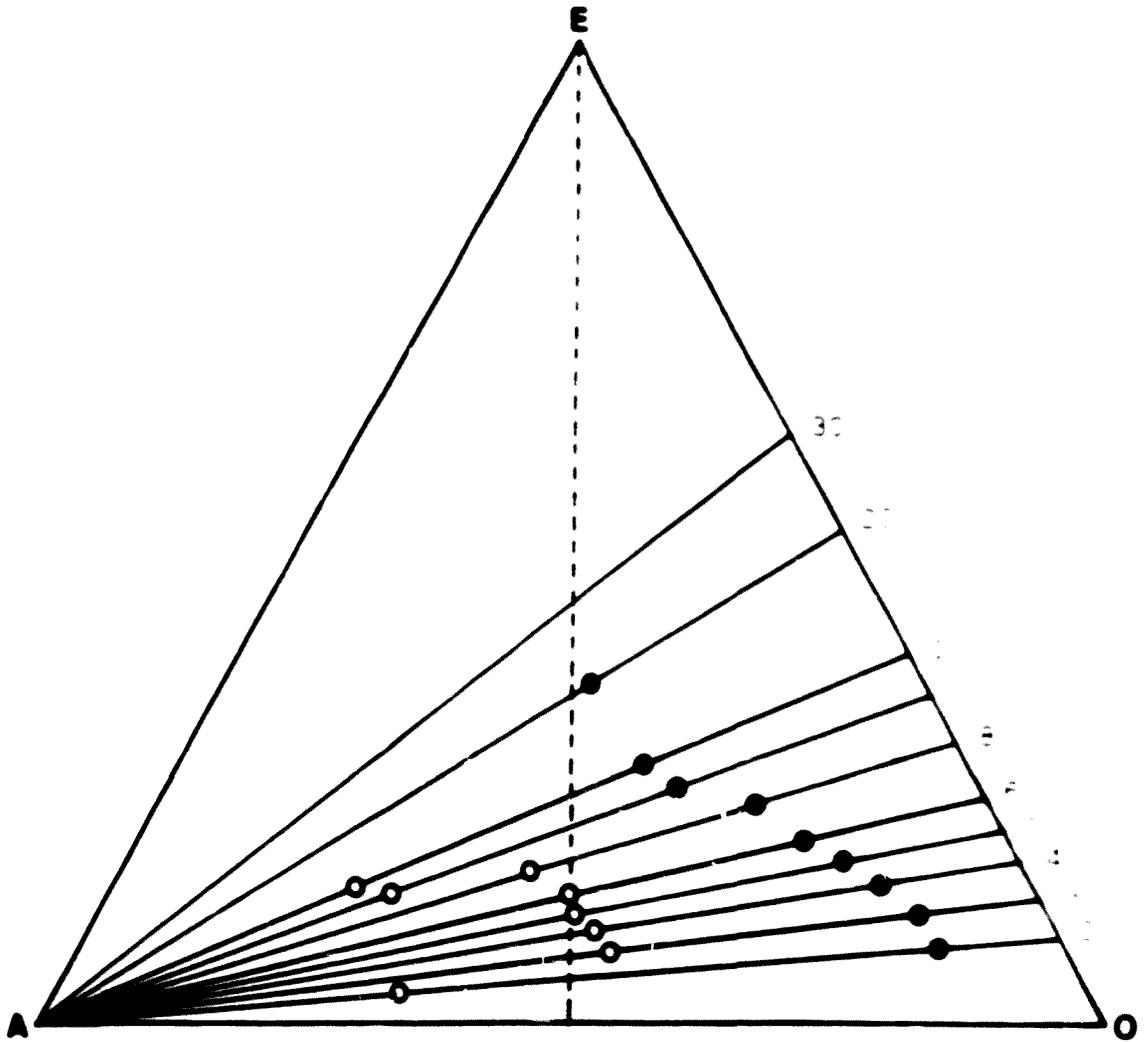


Fig. 4-4. Situación de los puntos de transición I_t y E_t ($\tau = 60^\circ C$) en el diagrama ternario de emulsiones al 20% de parafina líquida elaboradas con cantidades crecientes de Tween 20/Span 80, al HLB requerido (HLB 10).

Entre parentesis: concentración del emulgente en la emulsión formulada.

I_t : ●

E_t : ○

4.4. RESUMEN

a) Del análisis conjunto de los valores de los parámetros conductimétricos t_i y t_M en el modelo estudiado, se deduce:

- t_i : Señala el punto de transición en que se produce la formación de la emulsión de tipo O/A.

- t_M : Señala el límite de hidratación máxima del emulgente en la mesofase laminar. Esta transición corresponde a la máxima estabilidad de la emulsión primaria que puede diluirse con el resto de la fase acuosa de la formulación.

- Los valores de t_i y t_M , transformados adecuadamente, permiten fijar la situación de los puntos de transición I_T y E_T sobre la línea de dilución de la fase binaria E/O en el diagrama triangular de equilibrio de fases a la temperatura de la experiencia.

b) En dicho modelo, la zona de emulsiones aceptablemente estables se producen en formulaciones con 3-8 % de emulgente (más ajustadamente, 3-6%) que son las que se hallan más próximas a las condiciones del HLB requerido:

1- La I_T se produce con un valor mínimo de t_i . En el caso considerado, cuando el coeficiente de reparto expresado como relación ponderal t_i/O (A/O) es igual o próximo a la relación E/O, $(A/O)/(E/O) = 1$.

2- La E_T se produce con un valor mínimo de t_M , que da lugar a la hidratación máxima de la película interfacial, es decir cuando el coeficiente de reparto expresado como relación ponderal t_M/O es igual o próximo a la unidad.

El HLB requerido para el emulgente utilizado en una formulación determinada de tipo O/A depende de la naturaleza y concentración del emulgente y de la fase lipófila y de la temperatura. Para una temperatura dada (por ejemplo 60-80°C), la conductimetría en continuo del proceso de vertido de la fase acuosa en caliente permite encontrar, para cada emulgente en estudio, el HLB requerido: condición indispensable para ello es que la temperatura sea inferior a la T_{HLB} del emulgente en el sistema.

En los casos en que durante el proceso de vertido en caliente no tenga lugar la inversión A/O \rightarrow O/A (ausencia de valor t_1 y/o t_M), debido a que la temperatura τ es superior a la T_{HLB} , se puede aplicar al producto obtenido una técnica que permite establecer las gráficas conductimétricas que se producen durante el proceso de enfriamiento, como se indica en el Capítulo 5, en las que se puede determinar la temperatura de transición A/O \rightarrow O/A en el momento en que se igualan las temperaturas τ y T_{HLB} . Esta técnica es también útil para determinar la temperatura a que se produce el espesamiento de las formulaciones de emulsiones cremosas espesadas mediante anfifilos no iónicos de bajo HLB y alto T_c (en la presente Memoria se ha utilizado el alcohol cetosteárico a estos efectos).

En el Capítulo 5 se detallan los dispositivos y normas utilizables para estos propósitos y en el Capítulo 6 se exponen y comentan ejemplos y resultados experimentales obtenidos con diferentes sistemas A E O.

5. GRAFICAS Y PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO COMPLETO DE ELABORACION DE EMULSIONES FLUIDAS Y CREMAS DE PARAFINA LIQUIDA (MEZCLADO EN CALIENTE Y ENFRIAMIENTO). DISPOSITIVOS Y PRODUCTOS.

5.1. INTRODUCCION

En el capítulo 4 se ha establecido teóricamente, y ratificado con datos experimentales, la significación de los parámetros conductimétricos t_1 y t_M durante la formación de emulsiones fluidas de parafina líquida elaboradas con emulgentes no iónicos por inversión de fases en caliente (60°C).

A continuación se estudian experimentalmente algunos casos no considerados hasta ahora. Emulsiones elaboradas con asociaciones de emulgentes iónicos y no iónicos asociados, tanto en emulsiones fluidas como espesadas con ACE.

Tanto en el caso de las emulsiones fluidas que no se forman durante la fase de adición de agua a temperatura elevada debido a la lipofilia del emulgente a dicha temperatura, y en todos los casos de emulsiones espesadas mediante anfífilos lipófilos, además de la gráfica conducti-

métrica de formación en caliente es preciso considerar también el proceso subsiguiente de enfriamiento, habida cuenta de la influencia de la temperatura en cuanto a las características de dispersión y la estabilidad del producto.

Para este estudio se ha diseñado un utillaje adecuado, aplicable tanto a emulsiones fluidas como espesadas, para la obtención de las gráficas de vertido en caliente y de enfriamiento en las condiciones que se establecen a continuación.

5.1.1. PROCESO DE VERTIDO DE LA FASE ACUOSA

Hemos considerado de interés emplear el método de obtención de gráficas conductimétricas durante el vertido de la fase acuosa propuesto por A. del Pozo Carrascosa [119] puesto que el sistema de bombeo del producto hacia la célula conductimétrica a medida que se va vertiendo el agua permite determinar los valores t_1 y t_M a medida que va cambiando la composición porcentual de la mezcla. Este tipo de bombeo puede considerarse como una toma sucesiva de sistemas de distinta composición, que permite apreciar a qué volumen de agua vertida (t_1) corresponde la inversión de fases, si se produce en las condiciones y temperatura del proceso, y el volumen t_M que corresponde al E_T del sistema O/A que se origina en I_T .

5.1.2. PROCESO DE ENFRIAMIENTO

En esta fase del trabajo, el bombeo de la muestra no es aconsejable si se tiene en cuenta la viscosidad que adquieren las cremas a temperaturas bajas y la imposibilidad de controlar la temperatura exacta de lectura al paso por la célula, puesto que el producto se está enfriando progresivamente.

Por ello, resulta más adecuado medir las variaciones conductimétricas introduciendo directamente los electrodos en la masa de la emulsión, de acuerdo con la idea básica de Brandau y Bold, adaptada a nuestras posibilidades experimentales.

Las gráficas conductimétricas obtenidas en este proceso frente a la temperatura, darán idea de los cambios estructurales que experimenta el producto en estudio durante el enfriamiento.

De la consideración de ambos procesos se obtiene una idea global, que ayuda a interpretar los fenómenos físico-químicos que ocurren durante la elaboración de emulsiones fluidas y cremas, que se ponen de manifiesto en cambios de conductividad eléctrica.

Con esta metodología, los valores de conductancia de las gráficas de vertido y las de enfriamiento no pueden compararse cuantitativamente, debido a las distintas condiciones en que se efectúa la medida de las variaciones conductimétricas en ambos procesos, lo que no es óbice, sin embargo, para el estudio comparativo de distintas formulaciones entre sí, debido a la estandarización de cada proceso, considerando los parámetros t_1 y t_M (tiempos) para el vertido, y los valores de τ_1 , τ_M y τ_0 (temperaturas) para el enfriamiento, que se indican en el texto.

Por esta razón, en lugar de expresar las variaciones conductimétricas en conductividades, lo hacemos en conductancias, puesto que para el presente estudio no tienen interés los valores absolutos de conductividad sino las variaciones conductimétricas en ambos procesos, determinados por los correspondientes parámetros conductimétricos específicos para los mismos.

5.2. DISPOSITIVOS DE TRABAJO

En este apartado se describen los dispositivos de trabajo que permiten estudiar las variaciones de conductancia que experimentan las emulsiones fluidas y cremas O/A, preparadas por inversión de fases, durante el proceso de vertido de la fase acuosa, y durante el subsiguiente de enfriamiento del producto obtenido en caliente hasta temperatura ambiente.

Las emulsiones fluidas y cremas se preparan en recipientes de emulsión diseñados a tal fin. Las variaciones de conductancia/tiempo, durante el proceso isotérmico del vertido de la fase acuosa y de conductancia/temperatura durante el enfriamiento, se reflejan en sendas gráficas. Además, en este último caso se registra paralelamente la gráfica de enfriamiento en función del tiempo.

El dispositivo de trabajo consta de dos unidades funcionales:

"A". Dispositivo en que se realiza el vertido isotérmico de la fase acuosa. (Figura 5-1).

"B". Dispositivo en que se realiza el enfriamiento de la emulsión. (Figura 5-4).

Ambas se describen detalladamente en los apartados 5.2.1. y 5.2.2. En ellos, para el estudio de las variaciones de conductancia y temperatura, se dispone de conductímetro, teletermómetro y dos registradores, cuyas características se describen a continuación. y que corresponden respectivamente a las letras C, D, E y F, en las Figuras 5-1, 5-2, 5-4 y 5-5.

Conductímetro. Radiometer, Mod. CDM 3, que trabaja en corriente alterna a 250 mV y 10 kHz, equipado con célula conductimétrica de inmersión Radiometer, mod. PP 1042 (C en las Figuras 5-1, 5-2, 5-4 y 5-5).

Teletermómetro. YSI, mod. 42SC, equipado con termómetro sonda YSI, mod. BD17, yale 17. (D en las Figuras 5-4 y 5-5).

Registrador. Riken Denshi, mod. f 43 P (x, y, t). (E en las Figuras 5-1, 5-2, 5-4 y 5-5). La amplitud de la escala permite una precisión de 0,1 minutos en las lecturas de tiempo y 1°C en las de temperatura.

Registrador. Servograph pen Drive, mod. REA 310. (F en las Figuras 5-4 y 5-5). La amplitud de la escala permite una precisión de 0,25 minutos en las lecturas de tiempo y 1°C en las de temperatura.

5.2.1. GRAFICA CONDUCTIMETRICA DEL PROCESO DE VERTIDO ISOTERMICO DE LA FASE ACUOSA

Se realiza en el dispositivo A (ver *Figs. 5-1 y 5-2*), que consiste en un recipiente de emulsionamiento provisto de un agitador movido por un motor sincrónico. Solidario al recipiente, se halla un dispositivo para la medida continua de la conductancia del líquido en proceso de emulsionamiento, constituido por una célula de medida acoplada a un registrador de conductancia. Un sistema de reciclado permite que el líquido fluya a través de la célula de medida y revierta al recipiente de emulsionamiento.

La fase acuosa se va añadiendo progresivamente a la mezcla de la fase lipófila + emulgente desde un depósito, en flujo constante, a velocidad previamente regulada.

Mediante un sistema termostático se mantiene constante la temperatura de la fase dispersa y la dispersante.

5.2.1.1. Utillaje

El utillaje está constituido por los elementos que se describen a continuación (ver *Figs. 5-1 y 5-2*).

- a. Baño termostatado.
- b. Vaso de emulsionamiento.
- c. Agitador de áncora, solidario del motor sincrónico (d).
- d. Motor sincrónico Heidolph mod. RZR1.
- e. Bomba peristáltica Heidolph mod. RZR2, cabezal tipo 4221, conectada al sistema de reciclado (k).
- f. Célula conductimétrica de inmersión Radiometer mod. PP1042.
- g. Dispositivo de vertido de la fase acuosa.
- h. Pipeta reguladora de flujo de vertido.
- i. Regulador de temperatura HETO.
- j. Conductos de entrada y salida del agua caliente a la camisa calefactora del dispositivo de vertido de la fase acuosa.

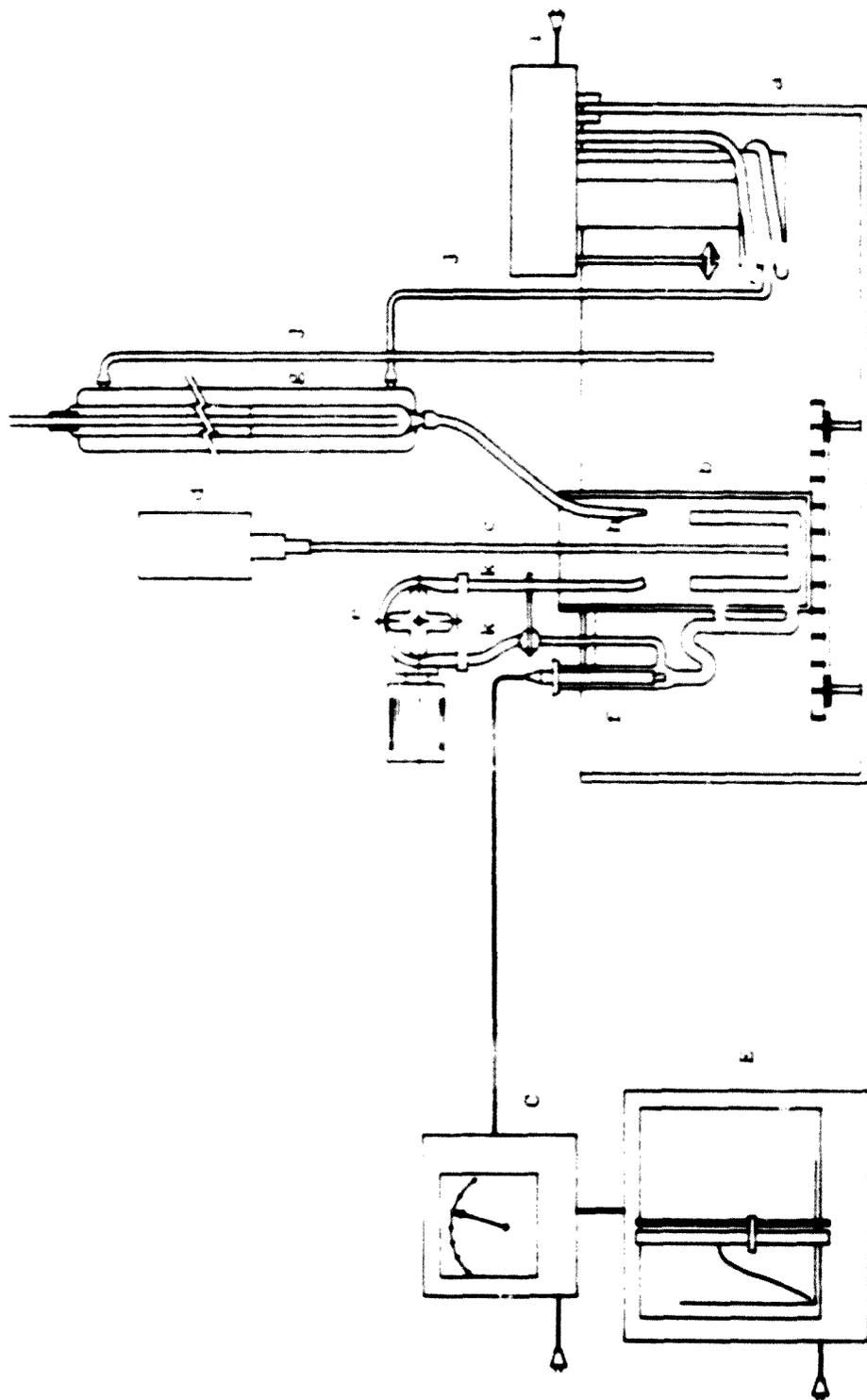


FIGURE 5-1

Fig. 5-1.

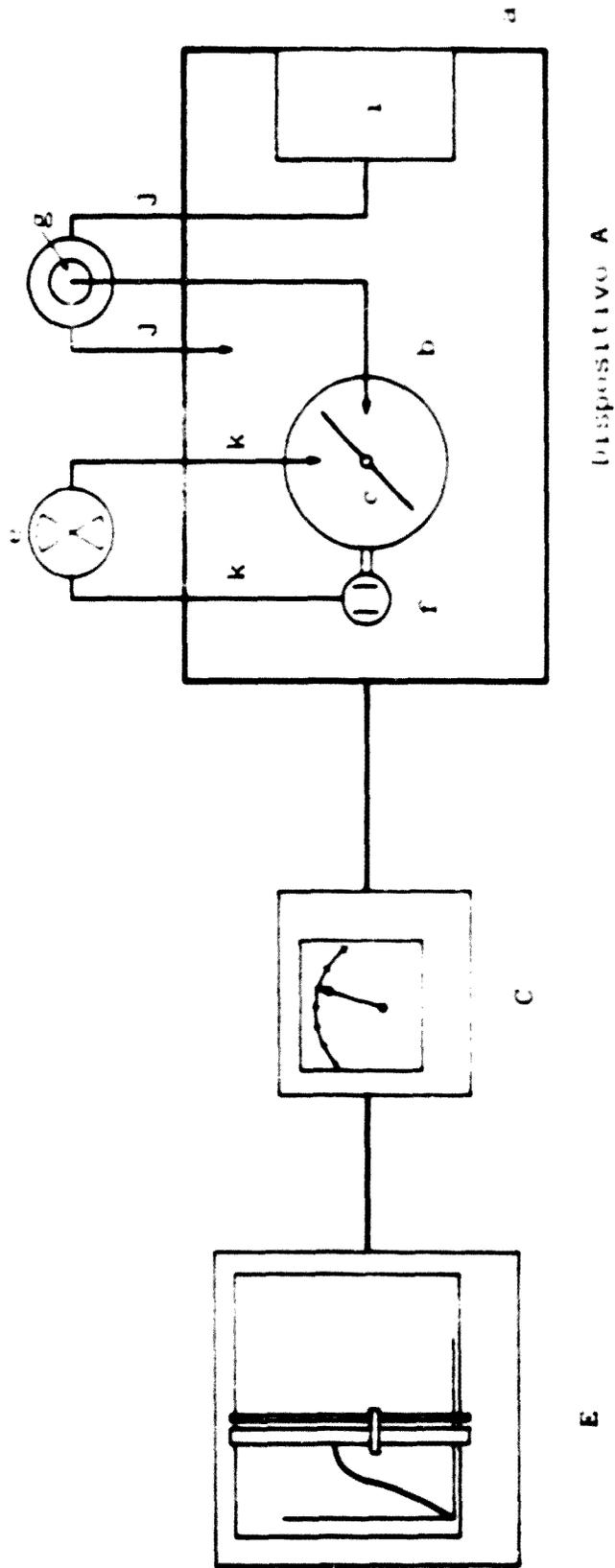


Fig. 5-2.

A continuación se describe en detalle el funcionamiento del sistema termostático y los dispositivos de vertido del agua, recipiente de emulsiónamiento y medida de la conductancia, unidades que constituyen el conjunto dispositivo A para el vertido isotérmico de la fase acuosa, objeto del presente estudio.

5.2.1.2. Sistema termostático

El baño termostático (a) se mantiene a la temperatura adecuada mediante el regulador de temperatura (1).

Dicho baño calienta el vaso que contiene la fase grasa adicionada del emulgente (b) y mediante una derivación a un circuito exterior, mantiene idéntica temperatura en la camisa calefactora del dispositivo Torricelli de vertido a velocidad constante de la fase acuosa (g).

5.2.1.3. Dispositivo de vertido del agua

El agua, calentada a 70°C se vierte en el recipiente de emulsiónamiento. Dicha temperatura la alcanza en el dispositivo de Torricelli mencionado (g) en el cual aquella se halla en un cilindro Pyrex de 550 x 50 mm, rodeado por una camisa envolvente de agua a 70°C.

Mediante la pipeta calibrada (h), que se sitúa siempre de idéntica forma en el vaso de emulsificación, se logra una velocidad de vertido normalizada de 0,737 ml/seg (44,2 ml/min).

5.2.1.4. Recipiente de emulsiónamiento

Consiste en un vaso de vidrio Pyrex (Fig. 5-3) de 82 mm de diámetro interior y 200 mm de altura. Conecta en su base con un tubo de 7 mm de diámetro interno que conduce el producto en formación (previo paso por



Fig. 5-3. Recipiente de emulsionamiento

un codo para eliminar las posibles burbujas de aire y obtener un flujo laminar) a la célula conductimétrica situada en un dispositivo constituido por un tubo de 12 mm de diámetro interno y 16 mm de diámetro externo, al que se ajusta perfectamente dicha célula conductimétrica. El caudal de líquido pasa a continuación por un tubo paralelo al anterior de 5 mm de diámetro interno. Mediante una unión tipo Rotulex (Pyrex 5091) (ver Fig.5-3) conecta con un tubo de silicona de 6 mm de diámetro interno y 9 mm de diámetro externo (k), que pasa por la bomba peristáltica (e), a cuyo través el líquido revierte al recipiente de emulsiónamiento.

En este diseño, tanto el tubo de captación de la emulsión, solidario con el vaso en que se realiza ésta, como el que conduce a la bomba peristáltica, se encuentran en contacto directo con el agua del baño termostático, lo cual evita que durante el bombeo se produzcan, en el interior del tubo, solidificaciones de componentes lipófilos de bajo punto de solidificación, incorporados eventualmente en la fase oleosa (ACE).

5.2.1.5. Dispositivo de medida de la conductancia

El conductímetro (C en las Figuras 5-1 y 5-2) se halla conectado, por una parte, a la célula de medida conductimétrica, y por otra al registrador (E en las Figuras 5-1 y 5-2) empleándose un sólo canal, con el fin de establecer las gráficas de conductancia en función del tiempo de vertido de la fase acuosa.

Como se ha indicado, la célula conductimétrica está comunicada con el recipiente de emulsiónamiento a través de la bomba peristáltica intercalada (e), que envía hacia dicha célula un flujo laminar constante de la emulsión que se está formando y que después se recicla al recipiente de emulsiónamiento. El caudal de líquido para las experiencias realizadas en la presente Memoria, se ha fijado en 135 ml/min (ver Figura 5-1).

5.2.1.6. Sistema de agitación

La agitación se realiza mediante un ánora de base recta, adaptada a la forma del vaso, con objeto de permitir una óptima efectividad en la interposición de fases (*Figura 5-3*). Velocidad de giro 210 rpm.

5.2.1.7. Técnica operatoria

En el recipiente emulsionador se dispone la fase grasa. Cuando el conjunto adquiere la temperatura que le confiere el baño termostático (70°C), se pone en marcha el ánora y posteriormente la bomba, en cuyo momento se inicia el registro para comprobar la línea de base de la gráfica conductancia/temperatura. A continuación se añaden los emulgentes. Se mantiene la agitación durante 5 minutos y seguidamente se inicia la adición de la fase acuosa a 70°C a un caudal constante de 0,737 ml/seg (44,2 ml/min) hasta completar la formulación, lo que se controla cronométricamente mediante el tiempo de vertido.

Se tiene especial cuidado en anotar en el papel registrador cada uno de los períodos citados para disponer en el registro de la señal exacta que indica el inicio del vertido de la fase acuosa.

Para su enjuiciamiento, los parámetros conductimétricos temporales (t_i , t_M) se transformen en volumen de fase acuosa (ml).

5.2.2. GRAFICA CONDUCTIMETRICA DEL PROCESO DE ENFRIAMIENTO

Se obtiene en el dispositivo B (*Figura 5-4 y 5-5*) que consiste en un reactor de Pyrex de base semiesférica, al que se acopla un agitador de áncora. Mediante un sistema fijo de sujeción se sitúan la célula conductimétrica y el termómetro sonda.

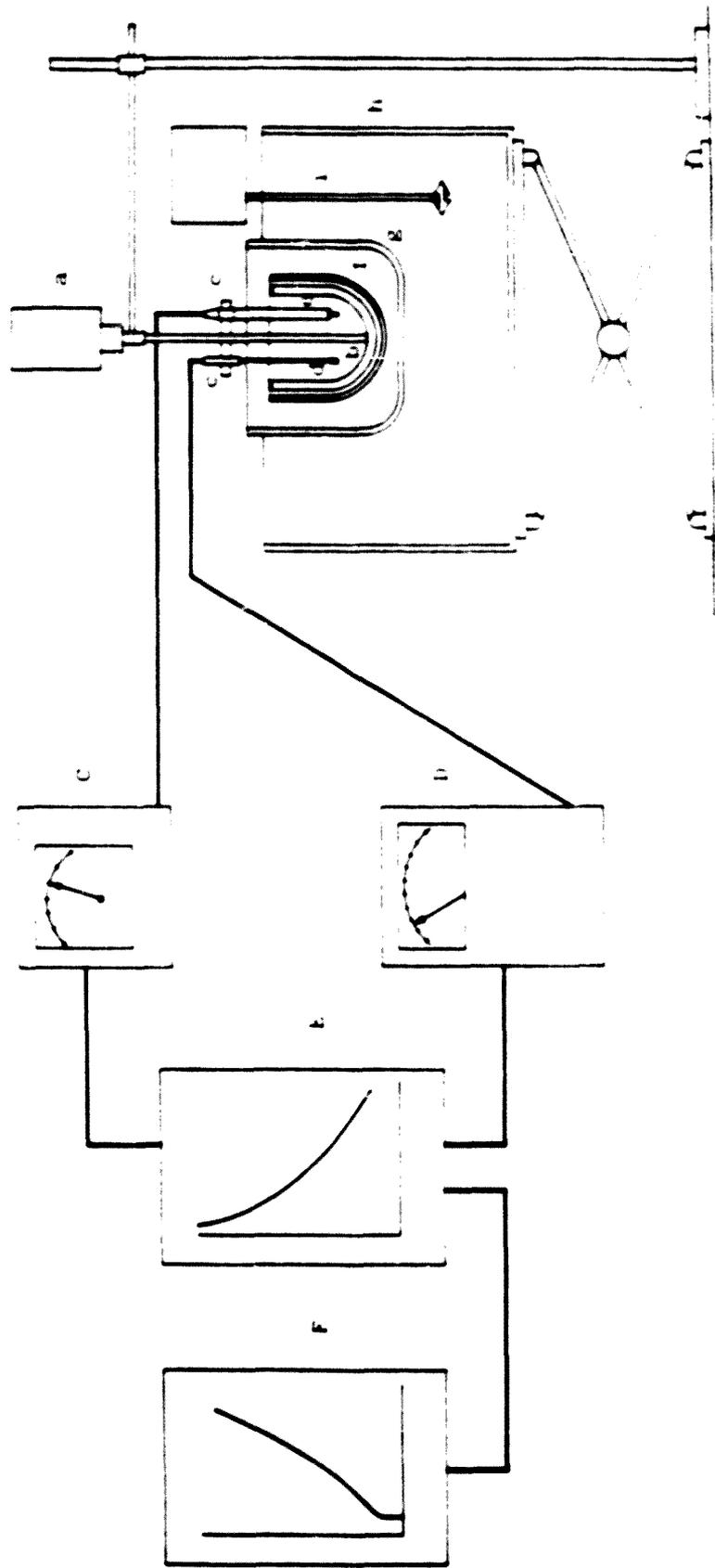
El reactor está termostatzado inicialmente a 70°C mediante un baño de agua. Para el proceso de enfriamiento se sustituye dicho baño por otro con agua a temperatura ambiente, al que posteriormente se añade hielo en condiciones determinadas a fin de que se realice una refrigeración progresiva de la muestra. Se registran las variaciones de conductancia en función de la temperatura y las de temperatura en función del tiempo de enfriamiento.

5.2.2.1. Utillaje

El utillaje está constituido por los elementos siguientes (*ver Figuras 5-4 y 5-5*):

- a. Motor sincrónico Heidolph mod. RZR1, solidario de un agitador de áncora (b).
- c. Dispositivo de sujeción del termómetro y la célula.
- d. Termómetro sonda YSI mod. BD17 Yale 17.
- e. Célula conductimétrica de inmersión Radiometer PP 1042.
- f. Reactor.
- g. Baño termostático a temperatura constante de 73°C.
- h. Baño para enfriamiento a temperatura ambiente.
- i. Agitador.

A continuación se describe detalladamente el reactor, sistema de agitación, calibrado de aparatos y en conjunto, todas las unidades que constituyen el dispositivo B para el estudio del proceso de enfriamiento.



Dispositivo B

Fig. 5-4.

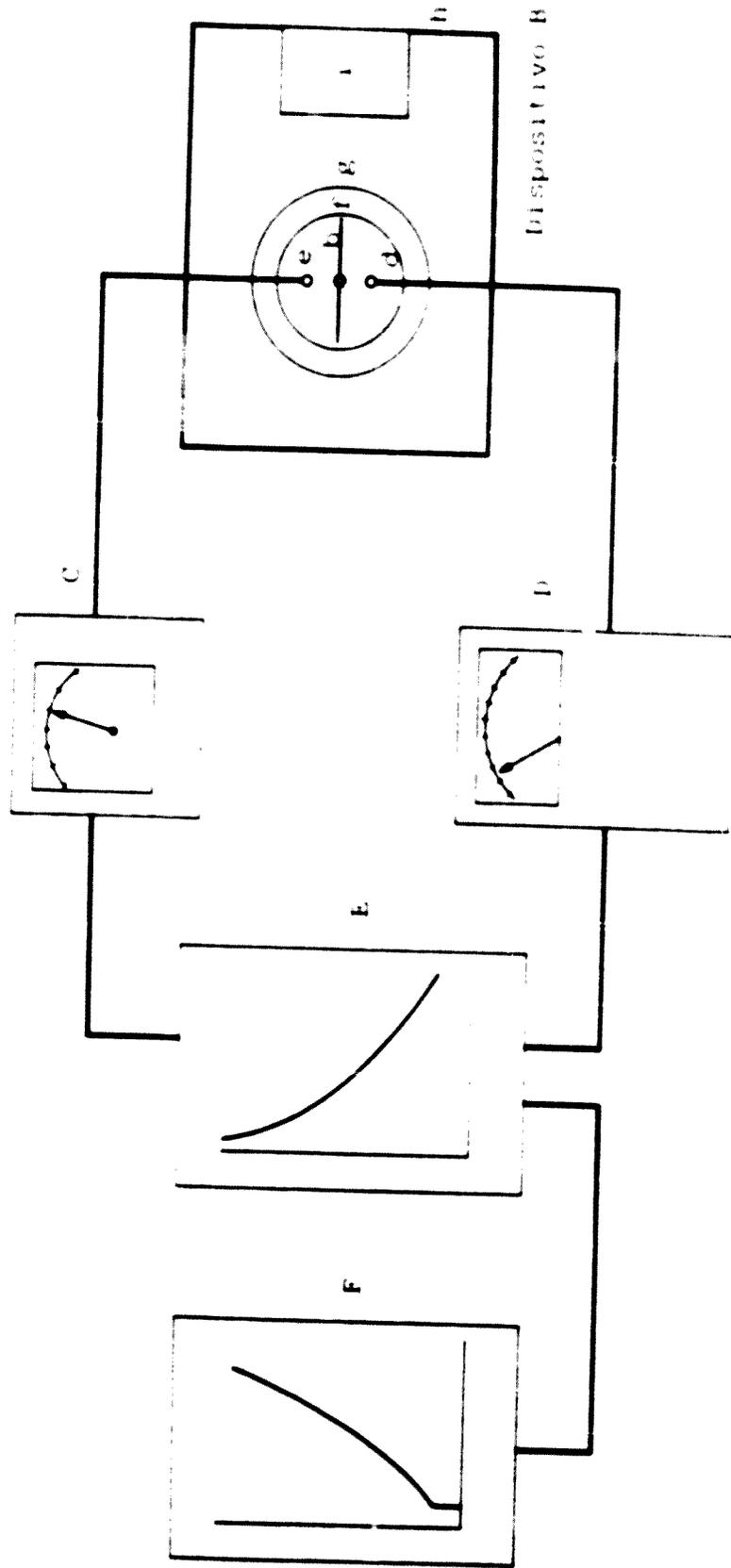


Fig. 5-5.

5.2.2.2. Reactor

Se ha utilizado un reactor de vidrio Pyrex de 4 mm de grosor, de base semiesférica, cuyas dimensiones externas son 11 cm de alto por 11,5 de ancho (*Figura 5-6*). La base del mismo es semiesférica, para obtener mayor homogeneidad de los intercambios térmicos en la masa del contenido.

Dicho reactor se sujeta mediante una pinza de 2 cm de altura, solidaria con un eje vertical que sostiene la estructura¹.

La sujeción se realiza en el borde superior a fin de que la situación de los dispositivos de medida y del agitador con respecto al recipiente sea siempre idéntica.

5.2.2.3. Sistema de agitación

Motor sincrónico Heidolph mod. RZR1 cuya velocidad de giro se controla mediante taquímetro y se estandariza para el presente estudio a 125 rpm.

Para la agitación se emplea un ánora de tamaño y diseño adecuados (base semicircular, de 95 mm de ancho por 100 mm de alto), adaptado a la forma y dimensiones del reactor, de manera que permite un proceso de enfriamiento progresivo y homogéneo (ver *Figura 5-6*).

La varilla que sostiene el ánora está cubierta con un material aislante (Teflón), para evitar posibles interferencias originadas por el contacto con el motor.

¹ El sistema de sujeción no se representa en los dibujos esquemáticos, a fin de simplificarlos.

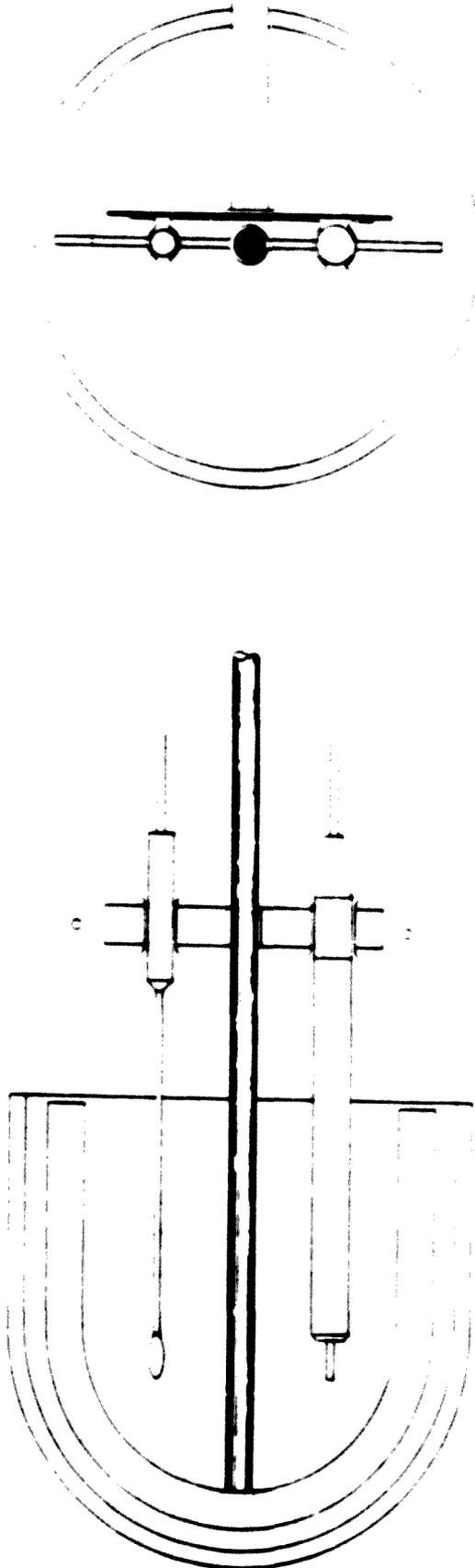


Fig. 5-6. Detalle del reactor y sistema de agitación en el proceso de enfriamiento

5.2.2.4. Dispositivos de medida y conexión con los registradores

El termómetro sonda y la célula conductimétrica se colocan en los soportes diseñados a tal fin (c), que permiten que sus posiciones respectivas dentro del reactor (altura y distancia al ánora y a las paredes del mismo) sean siempre idénticas (ver *Figura 5-6*).

Como se especifica en las *Figuras 5-4* y *5-5*, la célula conductimétrica se conecta al conductímetro C y éste, a su vez, al registrador E.

El termómetro sonda se conecta al teletermómetro (D), que envía señal a los registradores E y F. Todo ello para que, una vez puesto en marcha el proceso de enfriamiento, se obtenga:

-En el registrador E (que se utiliza en sus dos canales de entrada), la gráfica temperatura/conductancia, que permite observar los cambios de conductancia en función de la temperatura en las distintas formulaciones estudiadas durante el proceso de enfriamiento.

-Simultáneamente, en el registrador (F) el registro temperatura/tiempo de enfriamiento, que permite establecer comparaciones entre los procesos de enfriamiento de las distintas cremas en estudio.

5.2.2.5. Calibrado de los registros en temperatura

En el termómetro D se selecciona la escala de temperaturas entre 20°C y 70°C. Ahora bien, sus respuestas no son lineales y, entre los límites de temperatura considerados, obedecen a la ecuación

$$y = 2604 (70 - x) + 4917 \cdot 10^{-2} (70 - x)^2 - 4291 \cdot 10^{-4} (70 - x)^3$$

siendo

y: desviación de la aguja sobre la escala en mm

x: temperatura en °C.

Dicha ecuación se ha determinado experimentalmente de la manera siguiente:

Se procedió al enfriamiento lento, con agitación suave de dos litros de agua, calentada a 75°C , en cuyo seno se hallaba inmerso el termómetro sonda, conectado con el teletermómetro y éste, a su vez, en serie, con los registradores E y F.

La observación directa de la temperatura del agua durante el proceso de enfriamiento, permitió señalar la situación real de los valores de las abscisas ($^{\circ}\text{C}$) en intervalos conocidos de temperatura.

Para ello, a partir de 70°C se anotan las respuestas obtenidas en el registrador F, en intervalos de dos grados centígrados, hasta llegar a 20°C . Con los datos obtenidos se dedujo matemáticamente la ecuación mencionada, que permite relacionar cada temperatura en grados centígrados con la correspondiente distancia en mm, al origen, en el papel registrador.

Dicha ecuación ha permitido dibujar una escala de calibrado de los valores de temperatura, que se han trasladado a las abscisas de las gráficas de temperatura/conductancia y de temperatura/tiempo de enfriamiento que figuran en nuestra Memoria.

5.2.2.6. Técnica operatoria

1. Una vez preparado el dispositivo B (con el reactor f, termostatizado a 70°C mediante el baño g), se vierte en éste la emulsión o mezcla preparada en A.
2. Se inicia la agitación mediante el áncora b, a 125 rpm.
3. Se conectan inmediatamente los registradores E (temperatura/conductancia) y F (temperatura/tiempo).

4. Transcurridos aproximadamente 3 minutos, y una vez estabilizadas las señales, se sustituye el baño termostático g por otro h, con 5,6 l. de agua a $16 \pm 3^{\circ}\text{C}$.
5. Cuando la temperatura de la emulsión es de 35°C se adicionan al baño de agua 960 g de hielo, en cubos de 20 cc cada uno. La operación termina cuando la emulsión alcanza los 25°C .

En las gráficas se señalan algunos valores de temperatura que luego se completarán con la ayuda de la escala de calibrado preparada al efecto.

La aplicación sucesiva de las metódicas descritas para el estudio de las variaciones de conductancia durante el proceso de vertido de la fase acuosa (conductancia/tiempo)² y durante el proceso de enfriamiento (conductancia/temperatura), junto con la gráfica temperatura/tiempo que se obtiene paralelamente a la segunda, constituyen un conjunto de datos de interés para los fines descritos en los objetivos de la presente Memoria.

5.2.3. COMPROBACION DE LA METODICA

La metódica propuesta se ha aplicado a la preparación de 500 g de una emulsión al 20% de parafina líquida elaborada por inversión de fases a $\tau = 70^{\circ}\text{C}$, utilizando 4% de emulgente mezcla de Tween 20 y Span 80, a un HLB próximo al requerido (HLB = 10), en las condiciones indicadas en el presente capítulo, en 5.2.1.7. y 5.2.2.6..

Fórmula porcentual:

Tween 20	1,84 g
Span 80	2,16 g
Parafina líquida	20,00 g
Agua	76,00 g

² Expresable también como conductancia/volumen de la fase acuosa

5.2.3.1. Gráfica conductimétrica del proceso de vertido

La curva conductimétrica de vertido de la fase acuosa corresponde a la gráfica de la *Figura 5-7*, cuyos parámetros son los siguientes:

$$t_i = 0,5 \text{ min} = 0,5 \times 44,2 = 22,1 \text{ ml de agua}$$

$$t_M = 2,5 \text{ min} = 2,5 \times 44,2 = 110,5 \text{ ml de agua}$$

Relaciones paramétricas:

$$E/O = 0,2$$

$$\text{En } t_i: E/A = 0,9 \text{ (peso emulgente}/t_i)$$

$$\text{En } t_M: A/O = 1,1 \text{ (} t_M/\text{peso fase oleosa)}$$

Las relaciones en t_i corresponden al punto de transición en el que se forma la emulsión O/A a 70°C.

La segunda expresión (t_M) corresponde al punto de máxima estabilidad de la emulsión obtenida (coeficiente de reparto 1).

conductancia G (mS)

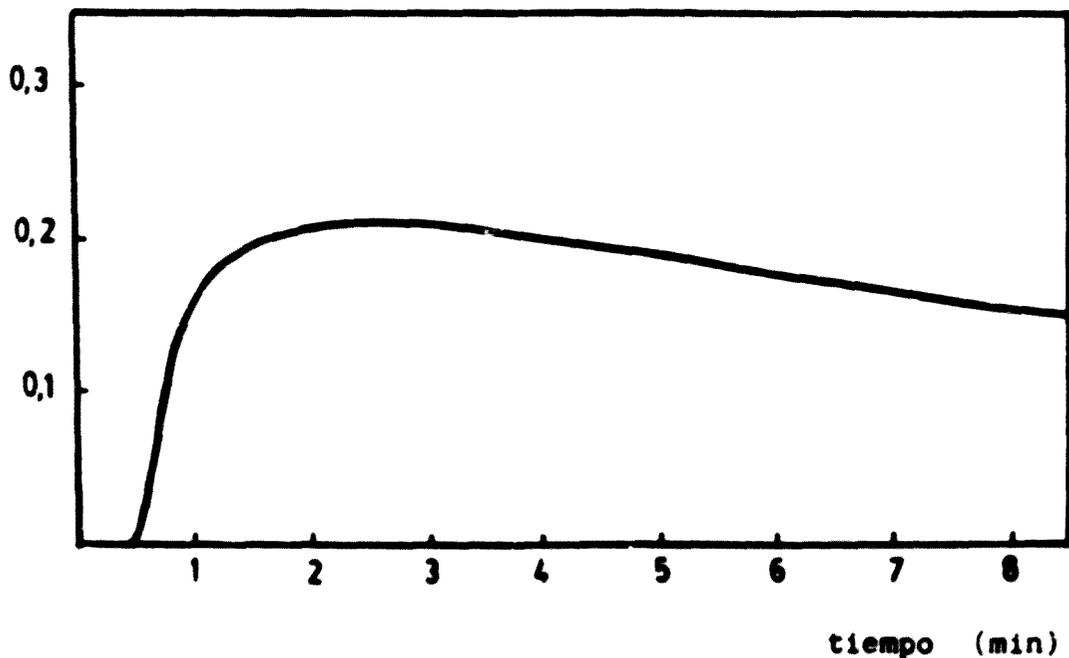


Fig.5-7. Proceso de vertido a 70°C de la fórmula n° 17

5.2.3.2. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento

La gráfica de este proceso de enfriamiento, que corresponde a una emulsión fluida, sin espesantes y perfectamente formada en el proceso de vertido, se presenta como una línea descendente (*Figura 5-8 (I)*), relacionada exclusivamente con el descenso progresivo de la temperatura, obtenida como se indica en el apartado 5.2.2. La *Figura 5-8 (II)* representa la misma gráfica pero rectificadas, cuando se expresan los valores de las conductancias frente a una escala termométrica lineal (ver ecuación en el *Cuadro 5-1*), de manera análoga a lo que le sucede en estas condiciones a una solución acuosa de electrolito³.

°C (x)	mS (y)
65	0,334
60	0,310
55	0,288
50	0,266
45	0,246
40	0,224
35	0,200
30	0,184
25	0,162

$y = 0,00428 x + 0,0534$ $r = 0,9995$
--

Cuadro 5-1. Ecuación representativa del proceso de enfriamiento en la fórmula n° 17, correspondiente a la gráfica rectificadas de la Fig. 5-8 (II)

³ Ver apartado 5.2.4.3.

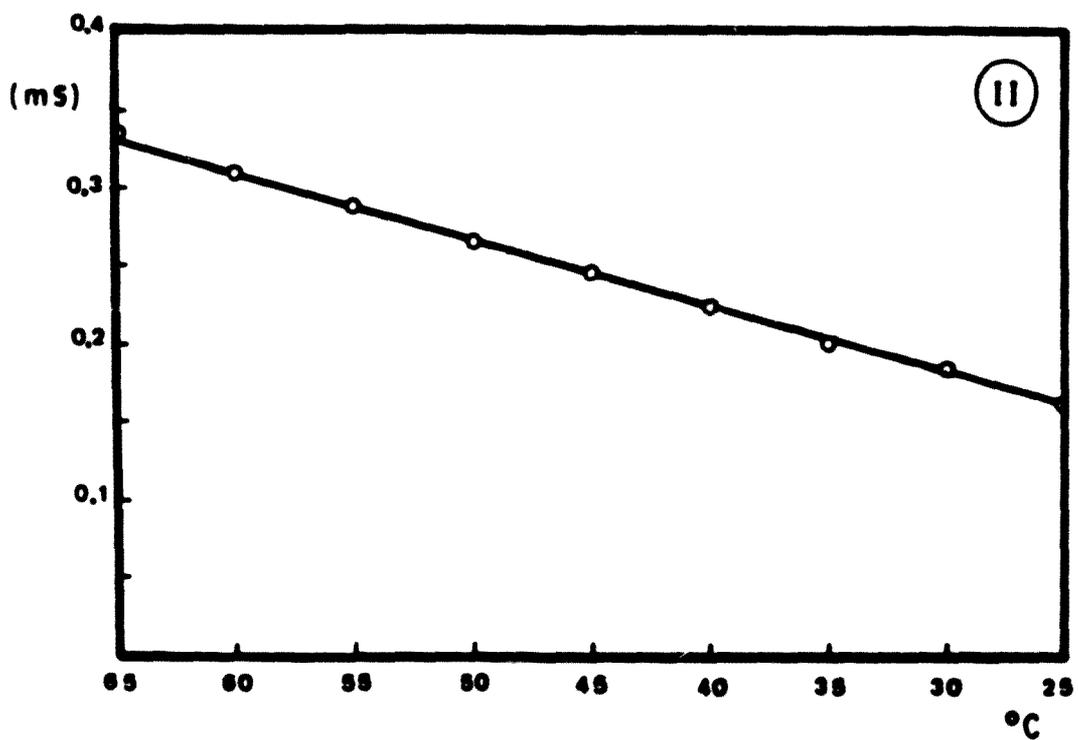
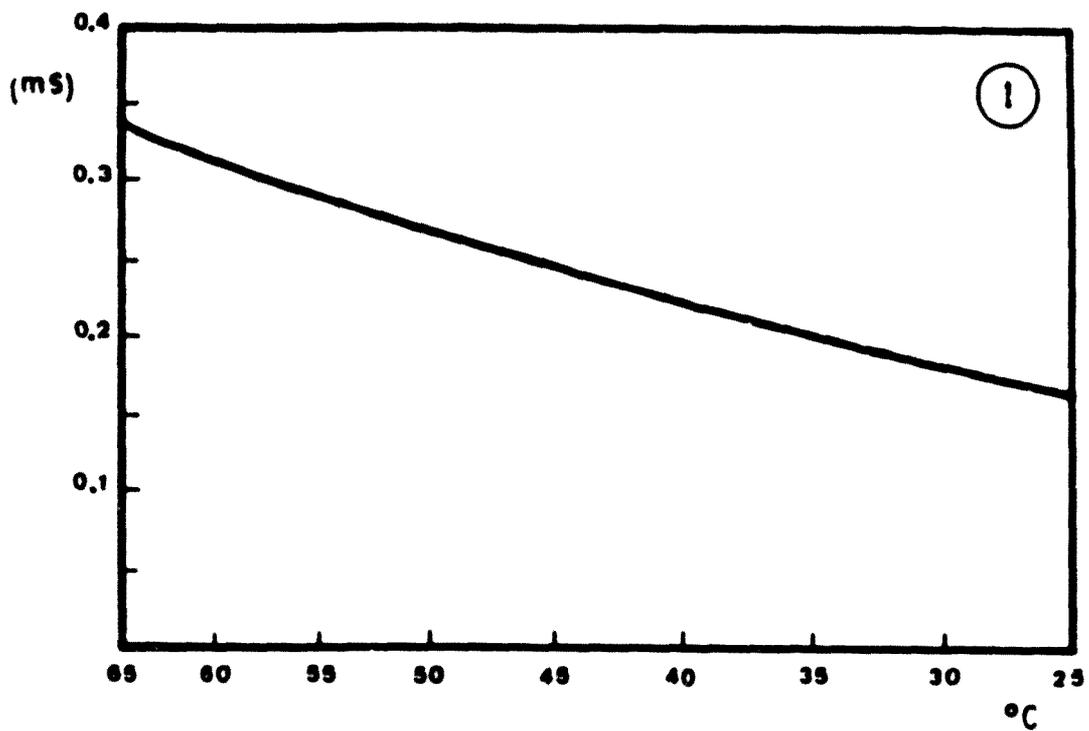


Fig.5-8. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento de la fórmula n° 17 (Gráfica tipo A)

(I) Sin rectificar (II) Rectificada

Lo que antecede, pone de manifiesto, que en el caso considerado, la emulsión queda ya constituida durante el proceso isotérmico de vertido a 70°C y que no experimenta modificaciones sustanciales por cambios de temperatura durante el proceso de enfriamiento.

En la *Figura 5-9* se representa la gráfica correspondiente a temperatura/tiempo de enfriamiento obtenido paralelamente durante el mismo proceso.

El aspecto microscópico y grado de dispersión de la emulsión después del proceso de enfriamiento son idénticos a los que se observan después del proceso de vertido.

temperatura (°C)

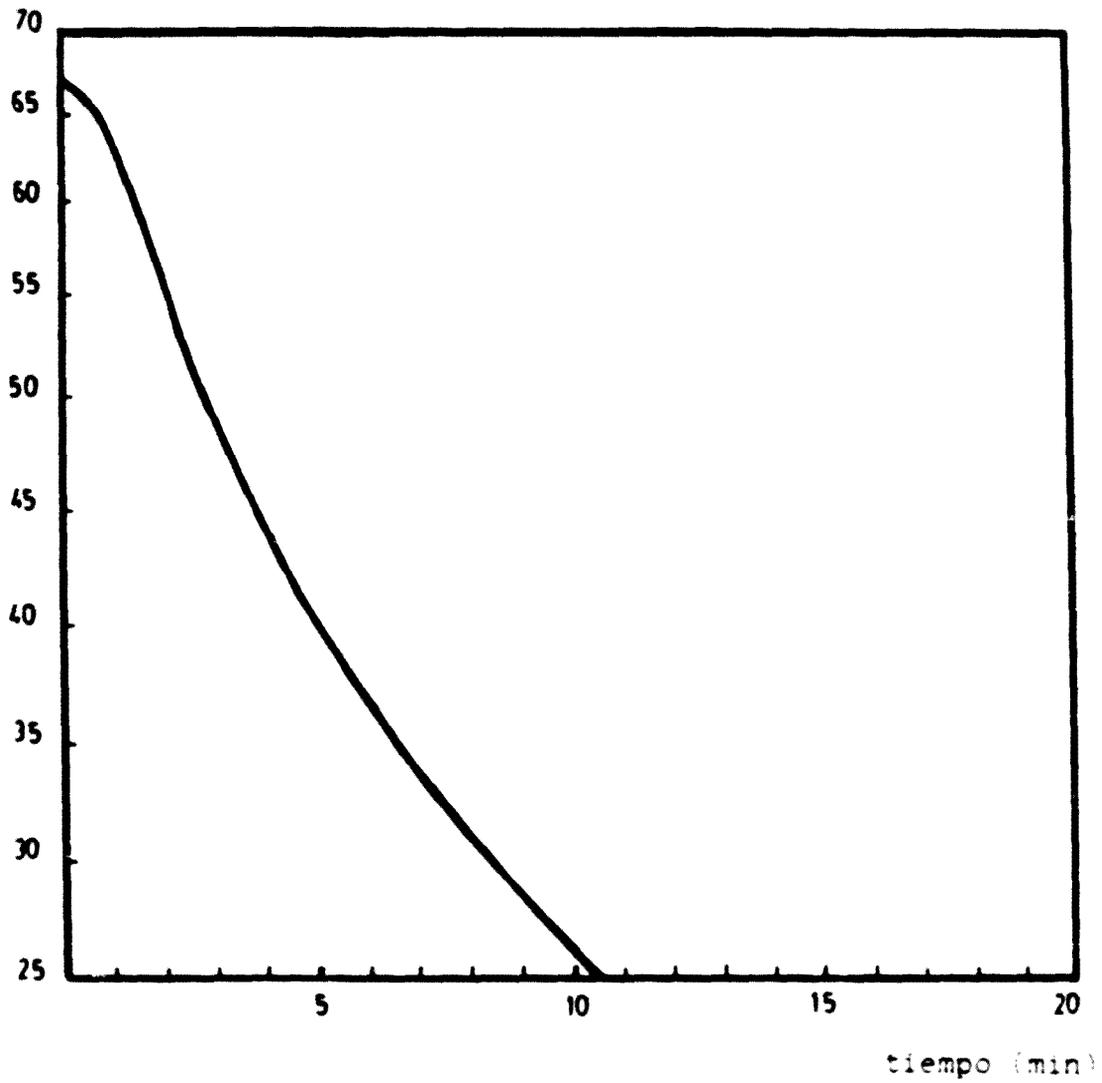


Fig. 5-9. Variación de la temperatura durante el proceso de enfriamiento de la formula n° 17.

5.2.3.3. Linealidad de la gráfica conductancia/temperatura de soluciones acuosas de un electrolito (LSS) en el intervalo 65-25°C

Para determinar la relación de la conductancia frente a la temperatura de un electrolito entre los límites determinados por el proceso de enfriamiento, se han utilizado soluciones de lauril sulfato sódico (LSS), en las proporciones de 0,01, 0,03, 0,06, 0,09 y 0,12% p/p, en agua de la misma calidad conductimétrica que la empleada en la preparación de las emulsiones descritas en esta Memoria.

Las soluciones calentadas inicialmente a 70°C se enfriaron progresivamente, utilizando los mismos dispositivos y técnica seguidas para las emulsiones. Las pérdidas de agua por evaporación durante el proceso no fueron significativas (inferiores al 2%). Los resultados de la experiencia se recogen en el Cuadro 5-2. La representación gráfica de los mismos corresponde a las rectas que se muestran en la Figura 5-10 y cuyas ecuaciones se indican en el Cuadro 5-3.

Temperaturas (°C)	Concentración de LSS (% p/p)				
	0,01	0,03	0,06	0,09	0,12
65	0,266	0,764	1,537	2,230	2,94
60	0,252	0,736	1,436	2,085	2,76
55	0,234	0,688	1,335	1,940	2,56
50	0,222	0,64	1,228	1,801	2,38
45	0,204	0,59	1,134	1,630	2,2
40	0,19	0,542	1,033	1,512	2,0
35	0,174	0,492	0,945	1,386	1,82
30	0,158	0,446	0,850	1,241	1,66
25	0,142	0,40	0,762	1,115	1,48

Cuadro 5-2. Conductancia en mS, a distintas temperaturas, de soluciones acuosas de LSS en concentraciones crecientes, en las condiciones de la experiencia.

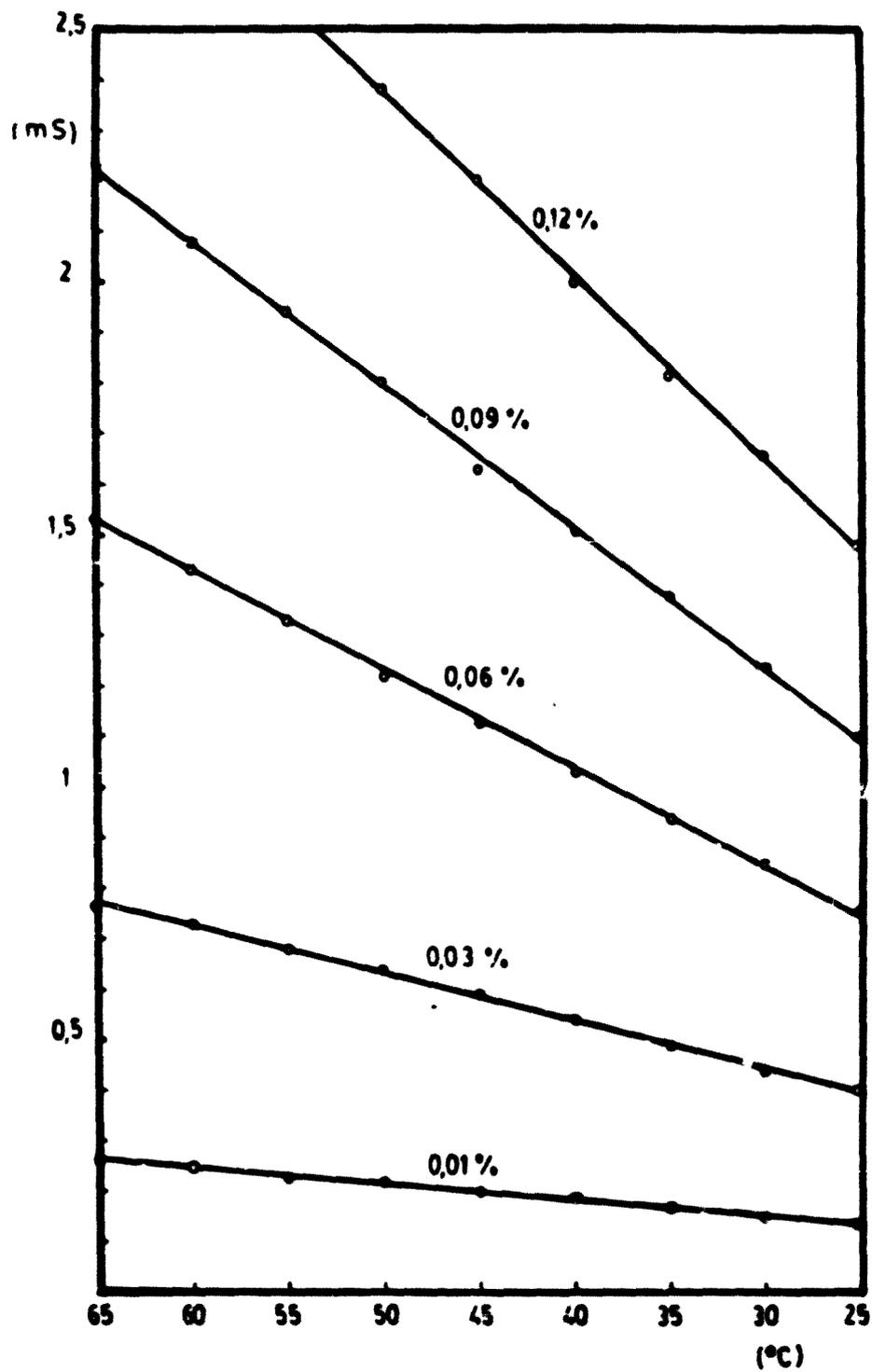


Fig. 5-10. Rectas de enfriamiento de soluciones de LSS a distintas concentraciones. Gráfica linealizada (en abscisas, temperaturas equidimensionales)

Los procesos de enfriamiento de las soluciones de LSS responden a rectas con las siguientes características:

$$x = ^\circ\text{C} \quad y = \text{mS}$$

Sol. al 0,12% de LSS p/p

$$y = 0,55 + 0,036 x \quad r = 0,9998$$

Sol. al 0,09% de LSS p/p

$$y = 0,385 + 0,02826 x \quad r = 0,9994$$

Sol. al 0,06% de LSS p/p

$$y = 0,265 + 0,01944 x \quad r = 0,9996$$

Sol. al 0,03% de LSS p/p

$$y = 0,1662 + 0,00938 x \quad r = 0,999$$

Sol. al 0,01% de LSS p/p

$$y = 0,065 + 0,00310 x \quad r = 0,9996$$

Cuadro 5-3. Ecuación de las rectas de regresión correspondientes a los datos del Cuadro 3-2

5.3. ENSAYOS COMPLEMENTARIOS

5.3.1. EXTENSIBILIDAD

En algunas series de formulaciones de cremas O/A se ha considerado interesante cuantificar objetivamente los cambios apreciados en su consistencia. En estos casos, se ha considerado la extensibilidad.

Entendemos por extensibilidad el incremento de la superficie que experimenta una cierta cantidad de crema cuando se la somete a pesos crecientes, a intervalos fijos de tiempo, en condiciones normalizadas. [125].

Para ello se utiliza un dispositivo que consiste en una platina metálica pulida, en cuya región central se halla excavada una matriz cilíndrica de 15 mm de diámetro y 2 mm de profundidad, cuyo fondo, plano, puede ascender hasta enrasar exactamente con la superficie de la platina (*Figura 5-11*).

En la matriz se introduce la muestra de producto, que se alisa mediante espátula. Elevando el fondo de la matriz hasta dicho nivel, se obtiene un cilindro de muestra de 2 mm de altura, y $175,8 \text{ mm}^2$ de base, sobre el que se dispone, perfectamente centrada una lámina rígida de plástico cuadrada de 9 cm de lado y 26 g de peso, que lleve grabada una retícula milimetrada y dos diámetros perpendiculares, que permiten determinar la superficie de las muestras que corresponde a los diferentes pesos que progresivamente se colocan en el centro de la retícula.

En la práctica, y dado que la superficie extendida es prácticamente circular, se miden dos diámetros perpendiculares y se calcula la superficie media del círculo.

En nuestro caso, la experiencia se ha efectuado a 25°C, dejando 5 minutos de intervalo entre las aplicaciones de dos pesas consecutivas de 10, 20, 50 y 100 g. (Resultados: media de 5 determinaciones).

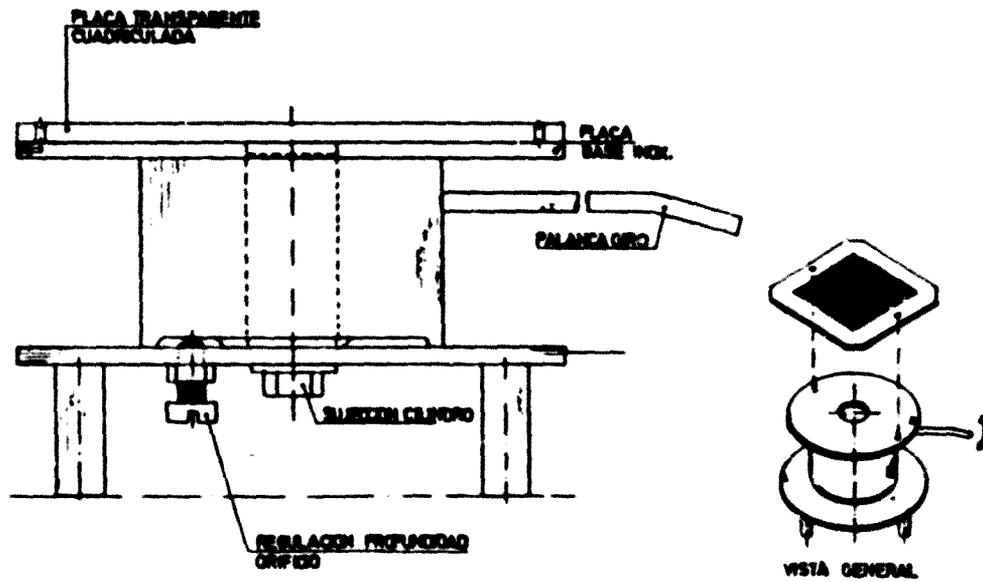


Fig. 5-11. Dispositivo para la determinación de la extensibilidad

5.3.2. ESTUDIO MICROFOTOGRAFICO

Se han obtenido microfotografías de todas las emulsiones recién preparadas.

5.3.2.1. Utillaje

Microscopio Zeiss Jenamed Variant al que se ha adaptado un equipo de microfotografía Nikon equipado con cámara modelo H-35 S.

5.3.2.2. Condiciones de la medida

Las microfotografías reproducidas en esta Memoria corresponden, por lo general, a 520 aumentos. En algunas ocasiones se han utilizado 260 aumentos. En cada microfotografía se indica la escala correspondiente.

5.3.3. CARACTERISTICAS MACROSCOPICAS DE LAEMULSIONES

Atendiendo a la consistencia creciente del producto, las emulsiones se califican como sigue:

- Emulsiones fluidas (leches)
- Emulsiones espesas
- Cremas blandas
- Cremas espesas

Además, se distinguen su textura y aspecto como sigue:

- Homogéneas (lisas) o heterogéneas (grumosas)
- Blancas o amarillentas
- Brillantes o mates

5.3.4. ESTABILIDAD

Los ensayos de estabilidad se efectúan en los dos estadios siguientes:

- a) Después del proceso de vertido, a 70°C, en muestras de la emulsión, que se dejan enfriar a temperatura ambiente sin agitación (Muestras V).
- b) Se toman también muestras después del proceso de enfriamiento, cuando la emulsión ha alcanzado la temperatura de 25°C (Muestras E).

En ambos casos se anotan las características de la emulsión bajo el epígrafe "Aspecto".

5.3.4.1. Toma y acondicionamiento de las muestras

Las muestras (aproximadamente 15 ml) se toman con una jeringa de boca ancha (2mm de diámetro de la boquilla de vertido para las leches y 6 mm para las cremas) y se depositan en viales transparentes de vidrio fino de 30 mm de diámetro de la base y 40 mm de altura útil. De esta manera se puede observar, a través de sus paredes, tanto la superficie libre de la emulsión como el aspecto global de la misma (por ejemplo, la aparición de cremado).

A fin de disminuir los problemas de contaminación, tanto los viales como los tapones de caucho se esterilizan previamente.

5.3.4.2. Temperaturas empleadas para el estudio de la estabilidad

De cada emulsión se colocan muestras V y muestras E en las estufas, a las temperaturas de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

5.3.4.3. Utillaje

Estufa Heareus Mod. B 5042 E (muestras a 30°C)

Estufa Heareus Mod. I 42 (a 40°C)

Estufa Heareus Mod. BT 5042 E (a 50°C)

5.3.4.4. Lectura de los resultados

Las muestras en estudio se observan como mínimo cada semana, durante los primeros tiempos de estabilidad, espaciándose algo más las lecturas, a temperaturas bajas, cuando se trata de emulsiones comprobadamente estables (por ejemplo, lectura cada 15 días de las muestras mantenidas a 30°C, que han permanecido estables durante más de tres meses).

A fin de simplificar las notaciones, se consignan en los cuadros-resumen de estabilidad las siguientes abreviaturas:

Cremado (Cre.). Cuando se observa separación en dos zonas: la inferior, traslúcida, acuosa y la superior, opaca y concentrada en fase grasa dispersa. Como es sabido, cuando se presenta dicho fenómeno, la homogeneidad de la emulsión es todavía recuperable por agitación sencilla.

Exudado (Ex.). Corresponde al inicio de la ruptura de la emulsión, cuando se hace patente la coalescencia por exudación de gotas de fase grasa en la superficie del producto. En este caso, se da por terminada la experiencia de estabilidad.

En los casos en que se considera necesario, se añade el comentario oportuno a las notaciones anteriores.

El periodo de estabilidad máximo considerado en nuestra Memoria es de un año. Cuando finalizado éste, las muestras se mantienen todavía inalteradas o solamente cremadas, antes de retirarlas se observan individualmente al microscopio.

5.4. PRODUCTOS

5.4.1. AGUA

Para elaborar las formulaciones de la presente Memoria se ha utilizado agua de Grado Analítico, de 1 megohmio.cm mínimo a 25°C. Las partidas de la misma se han preparado extemporáneamente.

A continuación se indican las demás materias primas empleadas, su función según la bibliografía, fórmula, características físico-químicas, nombres comerciales y denominaciones según la CTFA⁴ y/o Farmacopeas.

5.4.2. COMPONENTES LIPOFILOS

Parafina líquida, constituida por cadenas alifáticas y vaselina blanca, mezcla purificada de hidrocarburos semisólidos obtenidos del petróleo.

Parfina líquida (PL)

"White oil Vestan A80B (Fina)", de calidad farmacéutica, cuyas características se exponen a continuación:

$$D_4^{15} : 0,8450 \qquad D_4^{20} : 0,8430$$

$$P. eb. : 273^{\circ}C$$

Viscosidad cinemática a 100°C: 10 cstk

$$\eta_D^{20} : 1,4654$$

Pureza: Cumple las especificaciones de *F. Eur.*

Denominación CTFA y USP: Mineral oil

⁴ CTFA: Cosmetic, Toiletory and Fragrance Association

Vaselina blanca

"Perfecoil Z-1300" cuyas características cumplen las condiciones de la BP:

Densidad a 70°C.....0,820/0,825

Punto de gota.....49/50°C

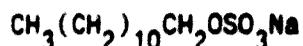
Viscosidad a 200°F52/58

Pureza: Cumple las especificaciones de la BP.

Denominaciones: White Soft Paraffin (BP); CTFA: Petroiatum.

5.4.3. TENSIATIVOS IONICOS

Lauril sulfato sódico (LSS)



Se usa habitualmente como tensiactivo primario y como emulsionante hidrófilo asociado con alcoholes grasos. El producto utilizado corresponde a una mezcla de alquilsulfatos sódicos, principalmente dodecil sulfato sódico, con un contenido mínimo del 85% de producto puro (F. Eur.). HLB atribuido:40.

"Texapon K-1296" (Henkel), cuyas características se exponen a continuación:

Sustancia activa detergente.....	aprox. 96%
No sulfatado.....	inf. 1%
Cloruro sódico.....	inf. 1%
Sulfato sódico.....	inf. 2%
Agua.....	inf. 1%
pH (sol. al 1%).....	6 a 9
Densidad (20°C).....	230-240 g/l
Tensiactivo aniónico.....	min 3,252 mval/g

Pureza: Cumple las prescripciones de F. Eur.

Denominación CTFA y NF XVI: Sodium Lauryl Sulfate

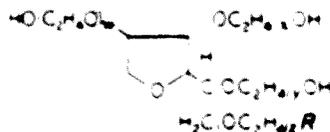
5.4.4. TENSIATIVOS NO IONICOS

Monoésteres de sorbitano, monoésteres de sorbitano etoxilados, sesquiestearato de metilglucósido condensado con 20 moles de óxido de etileno, éter polipropilen-polietilenglicólico del alcohol láurico, y alcohol cetoestearílico.

Las características y especificaciones de estos productos se describen a continuación:

Esteres de polioxietilen-sorbitano (Polisorbatos)

Corresponden a la fórmula general (USP XXI).



Polisorbato 20

Es el éster láurico del sorbitol y sus anhidridos copolimerizado con aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por cada mol de sorbitol y anhidridos de sorbitol. En este caso, en la fórmula general:

$$w + x + y + z = 20$$

$$R = (\text{C}_{11}\text{H}_{23})\text{COO}^-$$

HLB: 16,7

Denominación CTFA y NF XVI: Polisorbate 20.

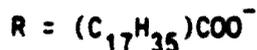
Se ha utilizado el producto "Tween 20" de ICI-Atlas⁵ (Tw 20), cuyas características y especificaciones se recogen en el Cuadro 5-4.

⁵ Agradecemos al representante en España, Comercial Química Masó, S.A. el desinteresado suministro de Tween y Spano.

Polisorbato 60

Es una mezcla de ésteres palmítico y esteárico de sorbitol y sus anhídridos, copolimerizados con aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por cada mol de sorbitol y anhídridos de sorbitol. En este caso, en la fórmula general:

$$w + x + y + z = 20$$



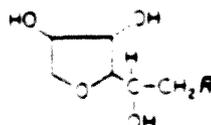
HLP: 14,9

Denominación CTFA y NF XVI: Polisorbato 60.

Se ha utilizado el producto "Tween 60" de ICI-Atlas (Tw 60), cuyas características y especificaciones se recogen en el Cuadro 5-4.

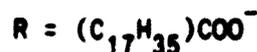
Esteres de sorbitano

Corresponden a la fórmula general (USP XXI)



Monoestearato de sorbitano

Ester parcial del ácido esteárico con sorbitol y sus mono y di anhídridos. Por saponificación no debe dar más del 68% ni menos del 76% de ácidos grasos, y no más del 27% ni menos del 34% de polioles (p/p). En este caso, en la fórmula general:



HLB: 4,7

Denominación CTFA: Sorbitan Stearate

NF XVI: Sorbitan Monoestearate

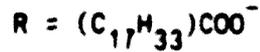
Se ha utilizado el producto "Span 60" de ICI-Atlas (Sp 60), cuyas características y especificaciones se recogen en el Cuadro 5-4.

PRODUCTO	CARACTERISTICAS GENERALES				ESPECIFICACIONES		
	Estado (25°C)	D ₂₅	Viscosidad	HLB	Indice de acidez	Indice de saponificación	Indice de Hidroxilo
Monolaurato de POE-Sorbitano (20) Tween 20	Líquido amarillo oleoso	apr. 1,1	apr. 400 cps	16,7	0 - 2,0	40 - 50	96 - 108
Monosteato de POE-Sorbitano (20) Tween 60	Líquido amarillo oleoso. Puede gelificar durante el almacenamiento	apr. 1,1	—	14,9	0 - 2,0	45 - 55	81 - 96
Monosteato de Sorbitano Span 60	Sólido céreo granular, color crema	apr. 1	—	4,7	5 - 10	147 - 157	235 - 260
Monoleato de Sorbitano Tween 80	Líquido oleoso, color ambar	apr. 1	apr. 1000 cps	4,3	5,5 - 7,5	149 - 160	193 - 209

Cuadro 5-4. Características generales y especificaciones del Tween 20 y 60 y del Span 60 y 80

Monoleato de sorbitano

Es un éster parcial de ácido oléico y sorbitol y sus mono y dianhidridos. Por saponificación no debe dar menos del 72% y no más del 78% de ácidos grasos y no menos del 25% y no más del 31% de polioles (p/p). En este caso, en la fórmula general:



HLB: 4,3

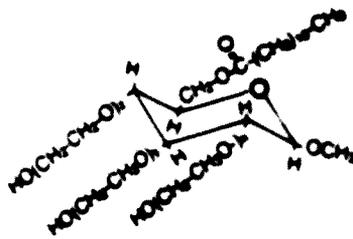
Denominación CIFA: Sorbitan Oleate

NF XVI: Sorbitan Monoleate

Se ha utilizado el producto "Span 80" de ICI-Atlas (Sp 80), cuyas características y especificaciones se recogen en el Cuadro 5-4.

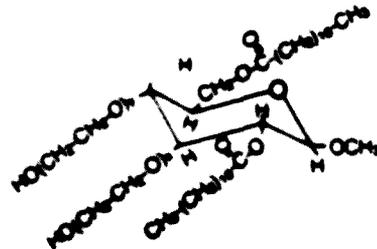
Sesquiestearato de metilglucósido condensado con 20 moles de óxido de etileno

"Glucamate S.S.E. 20" de Amerchol. Responde a la fórmula⁶:



$$(x+y+z=20)$$

monoestearato



$$(x+y=20)$$

diestearato

⁶ Cosmetic Formulary 1978

Características del producto ⁷

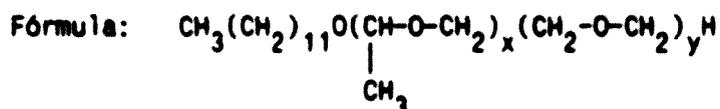
Sólido blanco, soluble en agua, de color amarillo pálido y olor suave. Se recomienda su uso como emulgente primario O/A, emulgente auxiliar en algunos casos y como fluidificante.

Especificaciones:

Indice de acidez.....	máx. 1,5
Indice de saponificación.....	.40-50
Indice de hidroxilo.....	..95-110
Indice de yodo.....	máx. 1
Arsénico.....	máx. 2 ppm
Metales pesados.....	máx.20 ppm
Solubilidad.....	soluble en agua
HLB atribuido:	15

Denominación CTFA: Methyl Gluceth 20-Stearate

Eter polipropilen-poli(etilenglicólico) del alcohol láurico



x e y tienen un valor medio de 25

"ADF-Oleille" (Vevy)[®]

Características del producto: líquido transparente o blanco-opaco, viscoso e hidrosoluble.

Se utiliza como detixotropante y fluidificante para emulsiones fluidas O/A con acción coemulsionante auxiliar.

⁷ Información de Amerchel. Agradecemos al representante en España, Ricervi S.A. el desinteresado suministro de dicho producto e información sobre el mismo.

[®] Doc. Técnica Vevy. Agradecemos al representante en España, Chemir S.A. el desinteresado suministro de dicho producto e información sobre el mismo.

Especificaciones:

Punto de enturbamiento a 20°C: 16
Densidad (20°C): 1,040 a 1,060
pH (solución al 10% a 20°C): 6-8
Solubilidad: Soluble en agua y alcohol
Tensión superficial: 38-42 dinas/cm
Concentración.....60%
Indice de acidez.....máx.1
HLB atribuido.....17,7

Denominación CTFA: PPG 25 laureth-25

Alcohol cetosteárico (ACE)

Mezcla de alcoholes alifáticos sólidos constituidos principalmente por alcohol estearílico y alcohol cetílico. "Lanette O" Henkel, que cumple las características de *BP*.

Especificaciones:

Aspecto: masa cerosa, granular o en escamas
blancas liposolubles.
Contenido en materia grasa 100%
Intervalo de solidificación 48 - 52°C
Indice de acidez < 0,1
Indice de saponificación < 1
Indice de yodo < 0,5
Indice de hidroxilo 215 - 220
Densidad (g/cm³) 0,81 (60°C)
HLB 4,7

Denominación CTFA: Cetearyl Alcohol

" *BP*: Cetostearyl Alcohol

5.4.5. CERA AUTOEMULGENTE

"Lanette SX" (Henkel)⁹

Mezcla de 90 p de Lanette O y 10 p de alquilsulfato sódico.

Forma de presentación: granulado.

Características del producto:

Contenido en materia grasa	95%
Intervalo de solidificación (°C)	50 - 54
Agua %	< 1
Sales inorgánicas	< 1,4
pH	6,5 - 8

Denominación CTFA: Cetearyl Alcohol and Sodium Lauryl Sulfate

⁹ Agradecemos a Henkel el desinteresado suministro de las "ceras Lanette"

6. GRAFICAS Y PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS DEL PROCESO COMPLETO DE ELABORACION EN EMULSIONES FLUIDAS Y CREMAS O/A DE PARAFINA LIQUIDA. ESTUDIO E INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1. FORMULACION DE EMULSIONES NO IONICAS ADICIONADAS DE CANTIDADES CRECIENTES DE EMULGENTE IONICO (LSS)

Es conocido el hecho de que la adición de pequeñas cantidades (próximas a 0,1%) de tensioactivos iónicos hidrofílicos a emulsiones elaboradas con emulgentes no iónicos, puede contribuir a incrementar su estabilidad, aunque en la literatura no se encuentran hasta el momento explicaciones del porqué de este hecho.

Con objeto de estudiar cómo se reflejan estas situaciones en las gráficas conductimétricas del proceso completo de elaboración de una emulsión de parafina líquida O/A por inversión de fases en caliente, se han seleccionado dos fórmulas de la bibliografía [120], que en la presente memoria se les asigna los números 17 y 47 cuyas características son las siguientes:

Fórmula n°17: 20% de parafina líquida, 4% de mezcla Tw 20/Sp 80 + 76% de agua. HLB teórico de la mezcla emulgente: 10, que hemos comprobado que corresponde a un HLB próximo al requerido a 70°C por la parafina líquida empleada.

Fórmula n°47: 20% de parafina líquida, 4% de mezcla Tw 60/Sp 60 + 76% de agua. HLB teórico de la mezcla emulgente: 9,8. Con esta mezcla emulgente, el HLB requerido por la parafina líquida a 70°C es prácticamente 11, según nuestros datos experimentales. Por lo tanto, en este caso, el emulgente utilizado no es el adecuado para elaborar la emulsión formulada.

A partir de las formulaciones mencionadas se han elaborado emulsiones con cantidades crecientes de LSS y se han estudiado sus gráficas conductimétricas así como las características organolépticas microfotográficas y de estabilidad térmica de las emulsiones obtenidas.

En todos los casos la proporcionalidad de los componentes se expresa en p/p .

6.1.1. ADICION DE LSS A LA FORMULA BASICA N° 17, ELABORADA CON EMULGENTES ADECUADOS A UN HLB PROXIMO AL REQUERIDO

Las fórmulas de las emulsiones preparadas, se incluyen en el Cuadro 6-1 y abarcan adiciones de LSS comprendidas entre 0,025 y 0,2% con respecto a la fórmula total. No se han considerado adiciones superiores a 0,2% de LSS debido a que la excesiva hidrofilia del emulgente mixto no iónico/iónico no permite la existencia de los puntos de transición I_T y E_T sobre la línea de dilución E + O en el diagrama ternario de equilibrio de fases, lo que significa que durante el proceso de vertido ($\tau = 70^\circ\text{C}$) no se produce sistema laminar equilibrado entre las fases E/A y E/O a lo largo de la línea de dilución E + O, por exceso de hidrofilia del emulgente.

Fórmula n°	Emulgentes			PL	Agua c.s.p.	HLB teórico de la mezcla emulgente *
	Tw 20	Span 80	LSS			
17	1,84	2,16		20	100	10
886			0,025			10,2
887			0,050			10,4
889			0,100			10,7
891			0,200			11,4
* Suma algébrica de los HLB de los tensioactivos iónicos y no iónicos que integran la fórmula (HLB de los anfifilos, Tw 20: 16,7; Span 80: 4,3; LSS: 40)						

Cuadro 6-1. Formulaciones derivadas de la n° 17 con concentraciones crecientes de LSS.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

En el Cuadro 6-2 se exponen los datos del proceso de vertido de la fase acuosa, a 70°C de las formulaciones n°17 y derivadas, cuyas gráficas conductimétricas representativas se reflejan en la Figura 6-1.

Fórmula n°	%	t _i		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
17	0	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
886	0,025	0,3	13	1,5	0,13	2,0	88	0,23	0,88	0,20
887	0,05	0,3	13	1,5	0,13	1,8	80	0,25	0,80	0,20
889	0,1	0,3	13	1,5	0,13	2,5	111	0,19	1,11	0,21
891	0,2	0,3	13	1,6	0,13	2,5	111	0,19	1,11	0,21

Cuadro 6-2. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmula 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS.

Como se aprecia en el Cuadro 6-2, la fórmula básica (n°17), elaborada con 4% de una mezcla emulgente no iónica, ocasiona el primer punto de transición a $\tau = 70^\circ\text{C}$, en el que se produce la inversión A/O \rightarrow O/A en las condiciones siguientes:

$$I_{\tau}: \quad E/A = 0,9 \quad E/O = 0,20 \quad A/O = 0,22 \quad (\text{para } t_i = 22,1 \text{ ml})$$

y el segundo punto de transición:

$$E_{\tau}: \quad E/A = 0,18 \quad E/O = 0,20 \quad A/O = 1,11 \quad (\text{para } t_M = 110,5 \text{ ml})$$

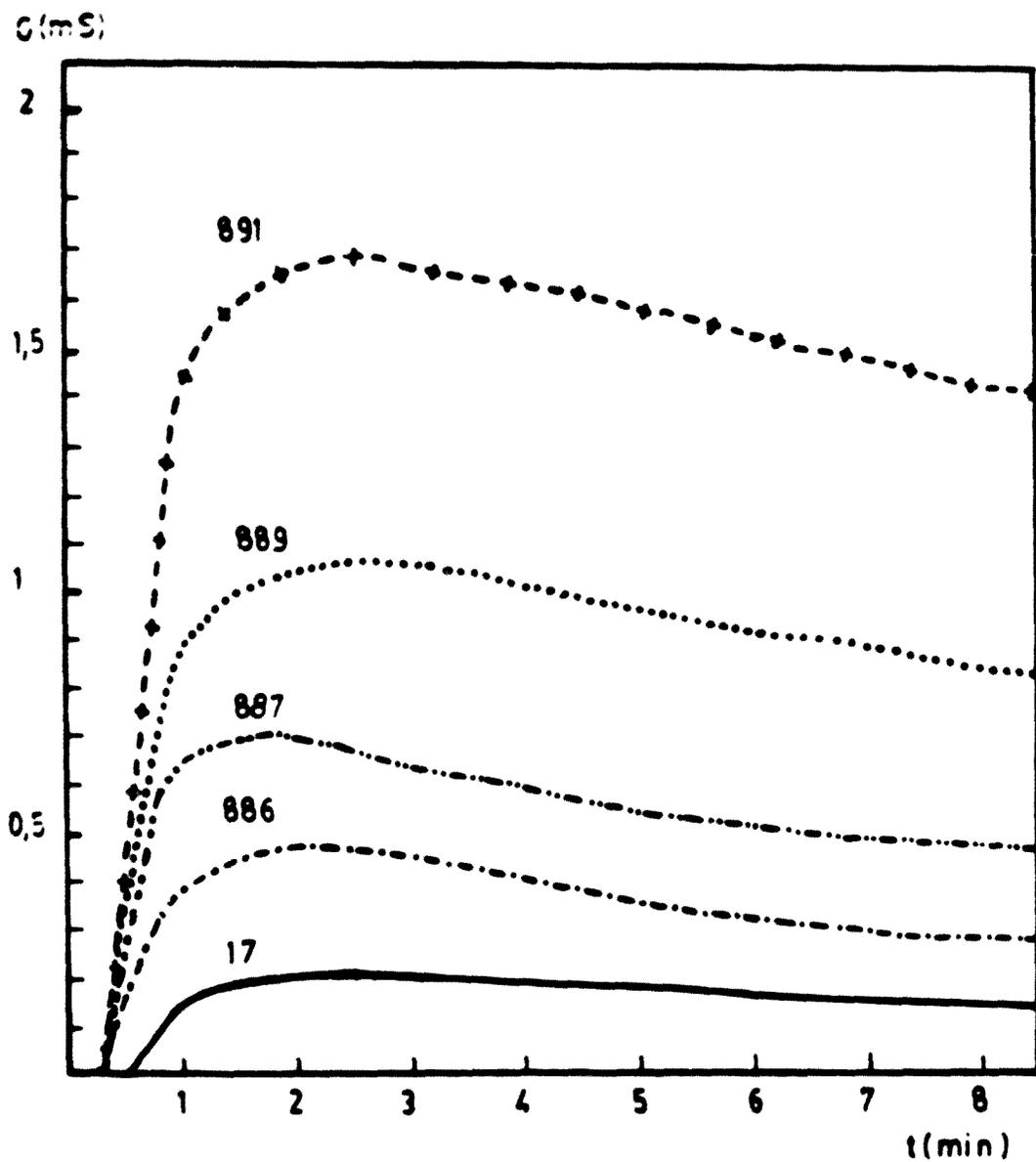


Fig. 6-1. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico correspondiente a la fórmula 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS

por lo tanto, a la temperatura de elaboración de la emulsión ($t = 70^{\circ}\text{C}$), los puntos I_{τ} y E_{τ} están ligeramente desplazados hacia la izquierda de los puntos de transición teóricos para el HLB requerido:

$$I_{\tau}: \quad E/A = 1 \quad E/O = 0,2 \quad A/O = 0,2$$

$$E_{\tau}: \quad E/A = E/O \quad A/O = 1$$

En el mismo cuadro se aprecia que al adicionar a esta formulación cantidades crecientes, entre 0,025 y 0,2% de LSS, el punto I_{τ} se desplaza idénticamente en todos los casos hacia la derecha sobre la línea de dilución del diagrama ternario, y queda determinado por las relaciones:

$$I_{\tau}: \quad E/A \approx 1,5 \quad E/O = 0,1-0,2 \quad A/O = 0,13 \quad (\text{para } t_{\tau} = 13 \text{ ml})$$

Esto parece indicar que se produce una asociación entre el emulgente no iónico y el LSS con un fuerte incremento de la hidrofilia del emulgente mixto no iónico-iónico, en proporciones estequiométricas determinadas (4% de no iónico/0,025 - 0,2% de LSS), de manera que en todos los casos el excedente de LSS debe quedar disuelto en la fase acuosa, en el I_{τ} .

En cuanto al E_{τ} se aprecia un valor mínimo A/O en presencia de 0,05% de LSS (fórmula 887), que corresponde a la relación:

$$E_{\tau}: \quad E/A = 0,25 \quad E/O = 0,20 \quad A/O = 0,80 \quad (\text{para } t_M = 80 \text{ ml})$$

y que coincide con la estabilidad térmica máxima a la coalescencia a 30, 40 y 50°C de la serie de emulsiones ensayadas. Con 0,1 - 0,2% de LSS, la relación A/O se iguala con la de la fórmula n°17, sin LSS, pero la estabilidad térmica a 50°C , aunque inferior a la de la fórmula 887 es superior a la de la fórmula 886 (0,025% de LSS) y muy superior a la fórmula n°17 (sin LSS). (ver Cuadro 6-4)

Si bien no hemos profundizado en el estudio de la explicación teórica de estos resultados, por exceder de los límites de los propósitos de nuestra Memoria, es evidente que la asociación de LSS con los emulgentes no iónicos, al incrementar la hidrofilia del emulgente, la ha equilibrado con la precisa a $\tau = 70^{\circ}\text{C}$, de manera que ha dado lugar a emulsiones de mayor estabilidad térmica que las obtenidas solamente con emulgentes no iónicos. Ello se pone de manifiesto en la buena correlación existente entre la segunda transición del sistema y la estabilidad frente a la coalescencia a 50°C de las formulaciones en estudio.

En el caso considerado, existe una relación óptima emulgente no iónico/LSS que conduce a la estabilidad térmica máxima. En general esta asociación da lugar a productos más estables en tanto que la curva conductimétrica ponga de manifiesto la existencia de transición en I_{τ} : en este caso, la emulsión más estable es la que muestra un valor mínimo de t_M .

Con exceso de LSS (porcentajes superiores a 0,1% en la fórmula originaria), la estabilidad de la emulsión decrece, aún siendo muy superior a sin LSS, probablemente debido a la acción iónica sobre la hidrofilia del emulgente no iónico. La influencia de este producto en las emulsiones se pone de manifiesto en las microfotografías correspondiente (Figs. 6-4 y 6-5).

La concentración de LSS se ve limitada por un excesivo aumento de la hidrofilia del emulgente mixto, que difumina el I_{τ} sobre la línea de dilución correspondiente del diagrama ternario, y en consecuencia, también el E_{τ} , al no producirse fase laminar E/A. En el caso que consideramos ésto sucede con adiciones superiores a 0,2% de LSS.

Proceso de enfriamiento

Las gráficas conductimétricas del proceso de enfriamiento entre 65 y 25°C de todas las fórmulas de la serie son similares a la de la n°17, que como se ha indicado en 5.2.3.2. está constituida por un tramo descendente, del cual si se trasladan los valores puntuales de la conductancia a un sistema ortogonal frente a una escala térmica uniforme, la gráfica conductancia/ temperatura se rectifica, de manera que la conductancia depende linealmente del descenso progresivo de la temperatura (*Figura 5-8, Cuadro 5-1*). Las gráficas conductimétricas representativas se exponen en la *Figura 6-2* y los datos en el *Cuadro 6-3*.

Fórmula n°	% LSS	Tipo de curva	Conductancias (mS)	
			a 65°	a 25°
17	0	A	0,34	0,16
886	0,025		0,79	0,40
887	0,05		1,08	0,53
889	0,1		1,83	0,89
891	0,2		2,80	1,34

*Cuadro 6-3. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento.
Fórmula n° 17 y derivadas con concentraciones crecientes de LSS.*

Corresponden, por tanto, a emulsiones formadas previamente durante el proceso de vertido a 70°C con un I_c bajo y un grado de dispersión adecuado al correcto equilibrio del sistema A/E/O, en una fase dispersante homogénea, no estructurada.

A este tipo de gráfica del proceso de enfriamiento le asignamos la denominación de Gráfica tipo A (ver *Figura 6-3*).

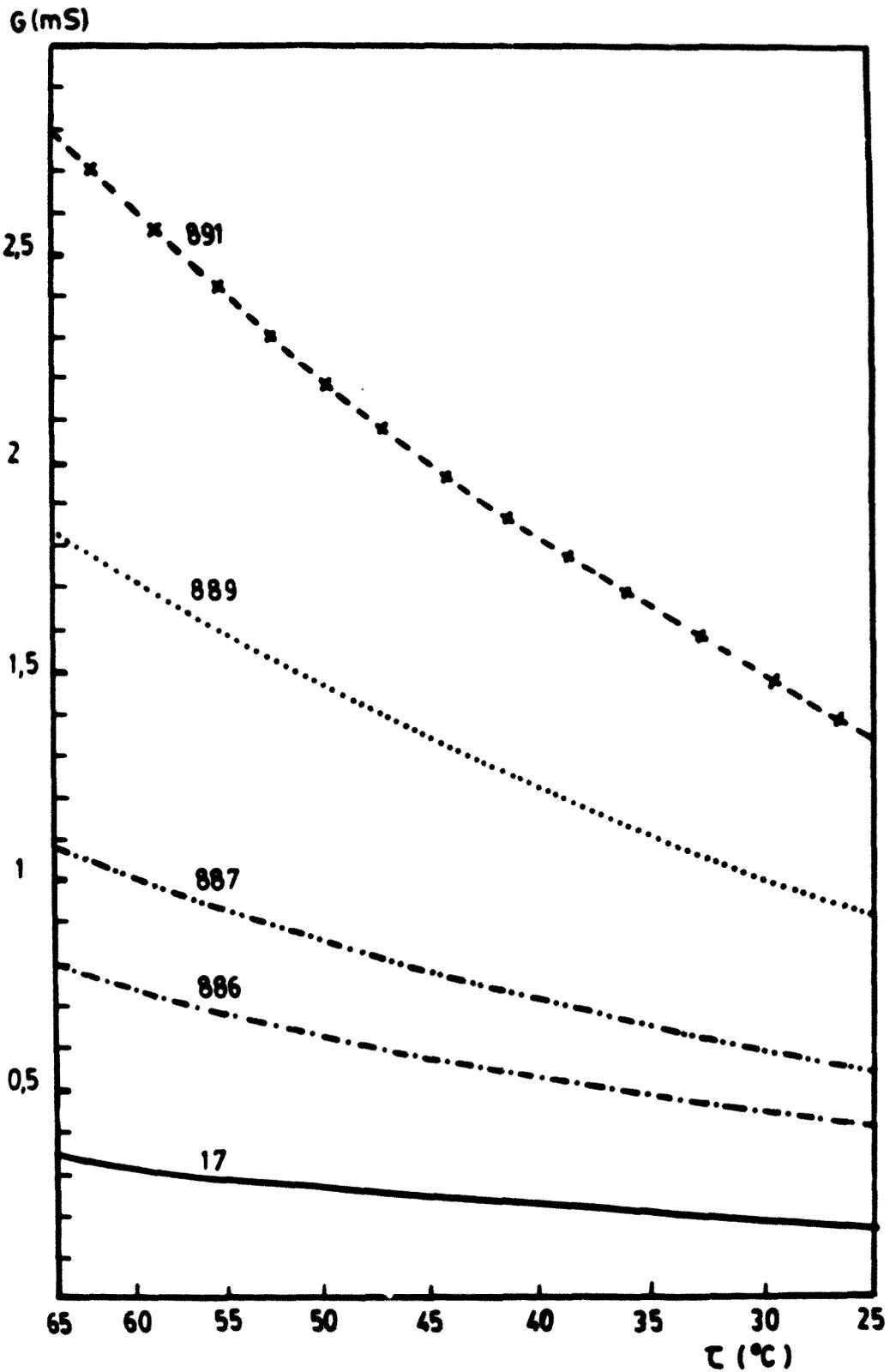


Fig. 6-2. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la formula 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS

conductancia G (mS)

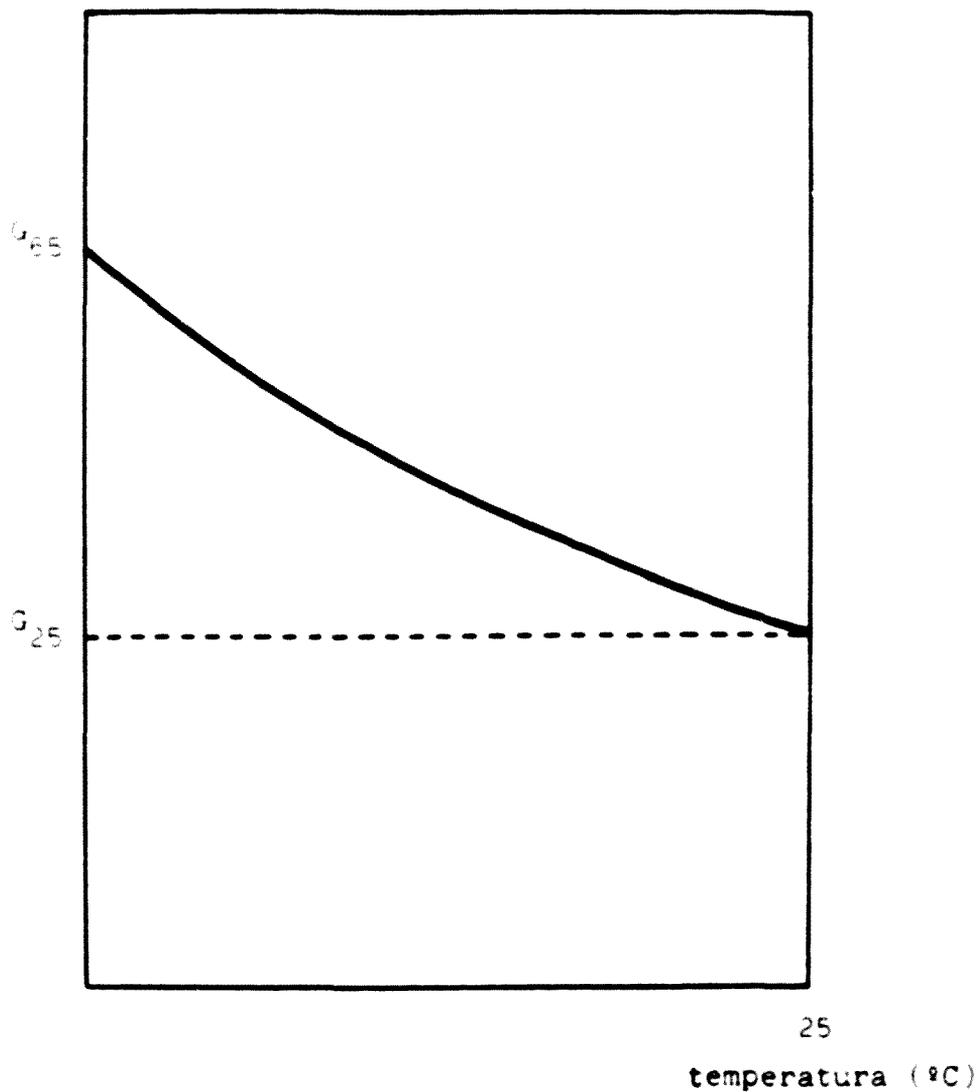


Fig. 6-3. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento entre 65 y 25°C, denominada tipo A. Corresponde a emulsiones de estabilidad aceptable, producidas durante el proceso de vertido en caliente a 70°C

Las características macroscópicas de las emulsiones al final de este proceso, no difieren de las de los productos obtenidos al final del proceso de vertido a 70°C.

Se trata en todos los casos de emulsiones fluidas de tipo O/A con pequeña estabilidad al cremado, pero con relativamente alta resistencia a la exudación, como corresponde a emulsiones elaboradas con emulgentes adecuados a una zona de HLB que incluye el requerido por la fase dispersa, que prácticamente coincide con el de la fórmula 887 (4% de emulgente no iónico Tw 20/Sp 80 + 0.05% de LSS), HLB = 10,4.

En este tipo de emulsiones fluidas, las características globales de estabilidad vienen determinadas por el proceso de formación en caliente (en este caso, $\tau = 70^\circ$) (resistencia a la coalescencia), y por las características viscoelásticas del medio dispersante, a la temperatura de almacenamiento (resistencia al cremado) como se pone de manifiesto más adelante.

Evidentemente, los parámetros conductimétricos de la gráfica del proceso de formación en caliente señalan que todas las emulsiones de la serie son cualitativamente viables y de estabilidad aceptable.

En términos cuantitativos, el valor de τ_M pone de manifiesto un valor mínimo de la relación A/O para la emulsión n°887, que coincide con el producto más estable.

Estabilidad térmica

Resistencia al cremado.- La estabilidad térmica de la fórmula n°17 a 30, 40 y 50°C (Cuadro 6-4) tanto en las muestras V como en las E, es débil al cremado, debido a su baja viscosidad, pero resiste a la coalescencia durante periodos de tiempo apreciables, lo que da idea de una buena calidad de la película interfacial, característica que puede deducirse ya de la gráfica del proceso de vertido. En este tipo de emulsiones el proceso complementario de enfriamiento con agitación no

es realmente operante en cuanto a mejorar la estabilidad térmica, toda vez que no aporta variaciones sustanciales en las características de la emulsión después del proceso de vertido (magnitud y homogeneidad de las gotículas, calidad de la película interfacial y características de la fase laminar E/A).

En el resto de las formulaciones, adicionadas de cantidades crecientes de LSS (Cuadro 6-4), la estabilidad al cremado a las tres temperaturas de ensayo es semejante a la anterior, muy limitada en todos los casos, y también análoga en las pruebas V y E, lo que corresponde a la baja viscosidad del sistema y a la carencia de una fase dispersa estructurada.

Resistencia a la coalescencia.- La estabilidad al exudado que en este caso depende directamente de la hidratación de la película interfacial, en equilibrio con las multicapas laminares que rodean a las gotículas oleosas en el punto de transición E_t , es bastante análoga a 30 y 40°C para las emulsiones sin LSS y con 0,025% de LSS, incrementándose sustancialmente al aumentar la concentración del tensioactivo aniónico, hasta el límite máximo que se ha establecido para estos ensayos.

A 50°C, sin embargo, se aprecia que la máxima estabilidad se produce con 0,05% de LSS (fórmula 887) y disminuye con concentraciones más altas en LSS, pero en todo caso siempre es muy superior a la de las fórmulas sin LSS o con 0,025% de LSS. Puesto que la resistencia al cremado es análoga debe admitirse que la asociación de emulgentes es favorable a la integridad y resistencia mecánica de la película interfacial. A esta asociación corresponde un HLB de 10,4 que puede representar al HLB requerido por la fase lipofílica en relación con la asociación de anfífilos iónico-no iónico utilizada.

Fórmula n°	LSS %	Muestra ²	Aspecto ¹	Estabilidad térmica					
				30°C		40°C		50°C	
				Cre.	Ex.	Cre.	Ex.	Cre.	Ex.
17	-	V	Emulsiones fluidas homogéneas	0,5 sem.	40 sem.	2 días	26 sem.	1 día	3 sem.
		E		0,5 sem.	40 sem.	2 días	26 sem.	1 día	3 sem.
886	0,025	V		0,5 sem.	30 sem.	0,5 sem.	26 sem.	1 día	5 sem.
		E		0,5 sem.	36 sem.	0,5 sem.	26 sem.	1 día	5 sem.
887	0,050	V		0,5 sem.	35 sem.	0,5 sem.	? 2 sem.	1 día	21 sem.
		E		0,5 sem.	> 1 año	0,5 sem.	> 1 año	1 día	26 sem.
889	0,100	V		0,5 sem.	> 1 año	0,5 sem.	> 1 año	1 día	12 sem.
		E		0,5 sem.	> 1 año	0,5 sem.	> 1 año	1 día	18 sem.
891	0,200	V		0,5 sem.	> 1 año	0,5 sem.	> 1 año	1 día.	16 sem.
		E		0,5 sem.	> 1 año	0,5 sem.	> 1 año	1 día.	18 sem.

¹ Aspecto del producto a temperatura ambiente, después de los procesos de vertido y enfriamiento.

² V: Muestras tomadas inmediatamente después del proceso de vertido.

E: Muestras tomadas inmediatamente después del proceso de enfriamiento.

Cuadro 6-4. Estabilidad térmica de la fórmula n° 17 y derivadas de la fórmula n° 17, elaboradas con concentraciones crecientes de LSS

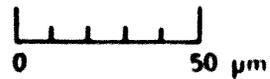
Aspecto microfotográfico

La microfotografía de la emulsión n°17, *Figura 5-6 (A)*, a 520 aumentos, muestra un sistema emulsionado de alto grado de dispersión, apenas resoluble al microscopio. Estas características corresponden indistintamente tanto al producto observado tanto al final del proceso de vertido como después del subsiguiente proceso de enfriamiento con agitación.

Analogamente se aprecia un alto grado de dispersión en las fórmulas n°887 y 889 con 0,05 y 0,1% de LSS. La fórmula n°891, que contiene 0,2% de LSS es más grosera y polidispersa. En los porcentajes de 0,1 a 0,2% se observa tendencia a la floculación, lo que no impide en estos casos que las emulsiones presenten una buena estabilidad global a la exudación. Por otra parte, para tratarse de emulsiones no homogeneizadas, el grado de dispersión es satisfactorio también para las fórmulas 887 y 889 (ver *Figura 6-4 (B)* y 6-5) como corresponde a las características ya comentadas de las curvas conductimétricas.



A.- Emulsión 17



B.- Emulsión 887

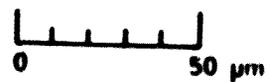
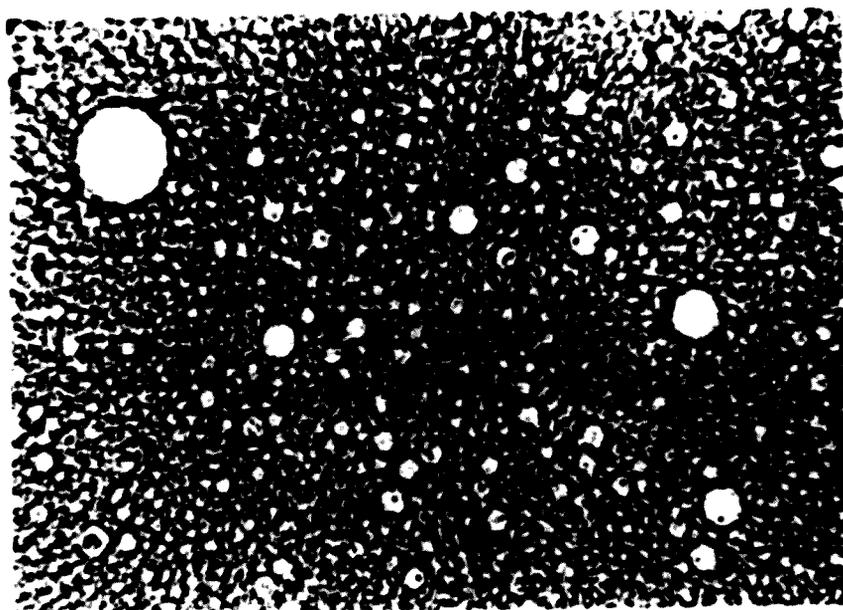
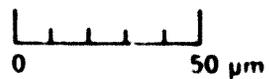


Fig. 6-4. Microfotografías (× 520) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 889



B.- Emulsión 891

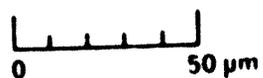


Fig. 6-5 Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento