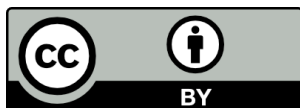




UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Aplicación de la conductimetría al estudio de emulsiones: parámetros conductimétricos en emulsiones fluidas O-A elaboradas con emulgentes no iónicos

Alfonso del Pozo Carrascosa



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

R. 441. 713

APLICACION DE LA CONDUCTIMETRIA AL ESTUDIO
DE EMULSIONES. PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS
EN EMULSIONES FLUIDAS O/A, ELABORADAS CON
EMULGENTES NO IONICOS

Memoria que, para optar al
Grado de Doctor en Farma-
cia, presenta
ALFONSO DEL POZO CARRASCOSA

Tesis doctoral dirigida por el Prof. A. del Pozo Ojeda, Catedrático de Farmacia Galénica, Técnica Profesional y Legislación comparada, de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona.

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. A. del Pozo Ojeda, Director de la Tesis, a los Profs. J. Cemeli Pons y R. Salazar Macián, así como a los Dres. R. Franquesa Graner y F. Carrascosa Fontañá, por su inapreciable orientación y consejo durante la elaboración y redacción de la presente Memoria.

Y también a los demás componentes del Departamento, por su grato sentido del compañerismo.

A mis padres, en reconocimiento de su constante estímulo y ayuda durante mi trabajo para optar a lo que ellos, por su vocación farmacéutica y universitaria, estiman más como fin que como medio: el título de Doctor en Farmacia.

I N D I C E
=====

1.-OBJETIVO DE LA MEMORIA.....	1
2.-PREAMBULO.....	3
2.1.-Emulsiones y anfifilos	4
2.2.-La película interfacial.....	7
2.3.-Película interfacial y mesofases.....	12
2.4.-Inestabilidad física de las emulsiones.	21
2.4.1.-Cremado o sedimentación.....	22
2.4.2.-Floculación.....	23
2.4.3.-Coalescencia.....	29
2.4.4.-Casos particulares de inestabi lidad.....	30
2.4.4.1.-Difusión molecular...	30
2.4.4.2.-Inversión de fase....	31
2.5.-La inversión de fase como método de elaboración de emulsiones.....	33
2.5.1.-Influencia de la temperatura..	34
2.5.2.-Influencia de la agitación....	35
2.6.-Aspectos prácticos de la formación de emulsiones:elección del emulgente y concentración óptima.....	37
2.6.1.-HLB.....	38
2.6.2.-HLB y HLB requerido.....	40
3.- LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN LIQUIDOS.....	43
3.1.-Condiciones de la medida.....	45

3.1.1.-Calibrado de las células conductimétricas.....	45
3.1.2.-Precauciones a tomar en las <u>mediciones</u>	46
3.2.-La conductividad eléctrica en el <u>terreno</u> de las emulsiones.....	47
3.3.-Aplicación de la conductividad a la fijación del HLB requerido.....	49
3.3.1.-Punto de inversión de las <u>emulsiones</u>	56
3.4.-Curva conductimétrica de formación de las emulsiones.....	58
4.-PARTE EXPERIMENTAL.....	66
4.1.-Antecedentes próximos.....	67
4.1.1.-Plan de trabajo.....	69
4.2.-Dispositivo de trabajo.....	72
4.2.1.-Recipiente de emulsionamiento.	72
4.2.2.-Célula conductimétrica y <u>registro</u> de la conductividad.....	78
4.2.3.-Dispositivo de vertido de la fase acuosa.....	80
4.2.4.-Agitador.....	80
4.2.5.-Regulación de la temperatura..	82
4.3.-Técnica operatoria.....	83
4.4.-Productos empleados.....	84

4.4.1.- Fases lipófilas.....	84
4.4.2.- Emulgentes.....	87
4.5.-Características conductimétricas y es- tabilidad comparativa de emulsiones preparadas con parafina líquida.....	90
4.5.1.-Condiciones de trabajo.....	90
4.5.2.-Evaluación de los resultados..	92
4.5.2.1.-Parámetros conducti- métricos.....	97
4.5.2.1.1.-Valor t_i	97
4.5.2.1.2.-Valor t_M	98
4.5.2.1.3.-Valores k_M y k_m	98
4.5.2.1.4.-Valor k_M/k_m ...	99
4.5.3.-Interpretación de la gráfica con- ductimétrica.....	106
4.5.3.1.-Proceso de dilución del sistema O/A formado..	115
4.5.4.-Influencia de las velocidades de agitación y flujo del agua so- bre los parámetros conductimétricos.	127
4.5.4.1.-Estabilidad a 30°C y 50°C.....	130
4.5.5.-Influencia de los electrolitos sobre la curva conductimétrica...	131
4.5.6.-Influencia de la concentración del emulgente sobre el parámetro k_M/k_m , en el HLB idóneo y zonas próximas.....	138

4.6.-Comportamiento conductimétrico de diferentes tipos de fase lipófila.....	143
4.6.1.-Influencia de la calidad del emulgente sobre los parámetros conductimétricos.....	156
4.6.1.1.-Valor de los parámetros conductimétricos con diferentes lotes de tensiactivos.....	159
4.6.1.2.-Validez del parámetro k_M/k_m para la fijación del HLB con diferentes lotes de anfifilos.....	159
4.6.2.-Estudio estadístico de los parámetros conductimétricos.....	161
4.6.3.-Influencia de la concentración de la fase lipófila sobre los parámetros conductimétricos...	174
4.7.-Parámetros conductimétricos y diagramas ternarios.....	178
4.7.1.-Diagramas ternarios de equilibrio de fase.....	178
4.7.2.-Determinación conductimétrica del punto P en el diagrama ternario.....	186
4.7.2.1.-Perfil de las curvas conductimétricas de las dispersiones micelares del emulgente..	189
4.7.2.2.-Influencia de la calidad del emulgente en las curvas conductimétricas.....	200

4.7.3.-Diagramas ternarios en el HLB idóneo.....	211
4.7.4.-Análisis de los diagramas ter- narios.....	212
4.7.4.1.-Cociente k_M/k_m supe- rior a 1.5.....	233
4.7.4.2.-Cociente k_M/k_m compren- dido entre 1 y 1.50..	233
4.7.4.3.-Cociente k_M/k_m igual o inferior a 1.....	236
5.-CONCLUSIONES.....	240
6.-BIBLIOGRAFIA.....	249

1. OBJETIVO DE LA MEMORIA
=====

El objetivo de la presente Memoria consiste en aplicar la conductimetría al estudio de la formación de emulsiones flúidas de tipo O/A, empleando como emulgentes mezclas de anfifilos no iónicos de los tipos de ésteres de sorbitano y ésteres de sorbitano etoxilados, concretamente, Tweens^R y Spans^R.

Las emulsiones se elaboran por el procedimiento de inversión de fase, en condiciones isotérmicas (60°C) y la curva de conductividad, determinada en continuo durante el proceso, se expresa en conductividades (k en μS) frente a un volumen de agua de baja conductividad (15-30 μS , a 60°C), que se va añadiendo sobre la fase lipófila mezclada con los anfifilos.

Del estudio de la curva conductimétrica y de sus principales parámetros se pretende obtener conclusiones acerca del emulgente más adecuado para la elaboración de emulsiones estables, llegándose al concepto de HLB requerido por la fase lipófila, a través del que denominamos HLB idóneo para cada mezcla de anfifilos. Mediante la elaboración de diagramas ternarios de equilibrio de fase, se pretende también conocer, exclusivamente mediante procedimientos conductimétricos, las concentraciones mutuas más adecuadas de emulgente y fase lipófila para las emulsiones flúidas O/A en los HLB idóneos y/o requeridos.

2. PREAMBULO
=====

2.1 EMULSIONES Y ANFIFILOS

Las emulsiones son sistemas heterogéneos de estabilidad limitada en la que intervienen dos fases, una acuosa y otra lipófila, de manera que una de ellas (fase dispersa o interna) se presenta interpuesta en forma de finas gotículas en el seno de la otra (fase dispersante o externa). Si la fase dispersa está constituida por el "aceite" la emulsión es de tipo oleo-acuoso (O/A): en el caso contrario, es de tipo acuo-oleoso (A/O). En el presente trabajo nos referiremos siempre a emulsiones "aceite" en agua.

En la interfase de un sistema emulsionado, las fuerzas de cohesión molecular de cada fase provocan la existencia de una tensión interfacial, igual a la diferencia de las tensiones superficiales de ambos líquidos (regla de Antonoff).

La tensión interfacial puede definirse como el cambio de energía libre de superficie por unidad de superficie creada en el proceso del emulsionamiento, o bien, como el trabajo (en joules) necesario para crear 1m^2 de superficie.

La energía de superficie creada en dicho proceso es igual al trabajo efectuado y depende del valor de la tensión interfacial:

$$E = W = Y_{O/A} \Delta S$$

Todo sistema altamente energético es termodinámicamente inestable y tiende espontáneamente a un estado de energía mínima. Por esta razón las emulsiones tienden a disminuir

la interfase por coalescencia de las gotículas de la fase dispersa hasta llegar al estado inicial, mediante completa separación de sus fases.

Con objeto de incrementar la estabilidad de un sistema emulsionado se acude a disminuir el valor de la tensión interfacial mediante el empleo de emulgentes, sustancias tensioactivas cuyas moléculas se adsorben preferencialmente en la interfase de los dos líquidos emulsionados, y que, en definitiva, actúan como una tercera fase que los separa: al no estar en contacto las moléculas de ambos líquidos, la tensión interfacial disminuye, y en consecuencia, disminuye también la energía libre de superficie y por lo tanto, aumenta la estabilidad del sistema.

Un emulgente está constituido por una o más (generalmente dos) sustancias anfifílicas, cuya molécula está formada por una parte apolar, representada por una larga cadena hidrocarbonada, fluorocarbonada o polisiloxano, que no presenta afinidad para el agua y de una parte polar, hidrófila, ionizada o no, con gran afinidad para el agua, como grupos carboxílicos, amonio cuaternario u óxido de etileno.

La afinidad depende de las interacciones atractivas entre moléculas, pero está relacionada, como se ha anticipado, con la tendencia hacia la energía mínima del sistema constituido por las moléculas del anfifilo entre el agua y la fase lipófila. Esta diferencia de afinidad, mayor o menor de las dos partes de la molécula, por los flúidos en que se encuentran se traduce en una dimensión que se denomina relación hidro-lipófila, y se expresa como HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo), con

el que están relacionadas las propiedades de solubilidad de los anfifilos y su acumulación en la interfase¹.

Según el predominio de los grupos constitutivos de la molécula del anfifilo, ésta es más hidrófila o más lipófila. Para que el producto pueda considerarse como emulgente es preciso que el equilibrio hidrófilo-lipófilo sea correcto, de manera que las moléculas queden adsorbidas en la interfase y no migren totalmente a una de las fases.

Cuando un anfifilo se disuelve en agua o aceite, sus moléculas, gracias a la dualidad interna reseñada, presentan un comportamiento singular, que les confiere propiedades específicas, fundamentales para la estabilidad de las emulsiones y para la formación de estados mesomórficos liotrópicos(1), cuyas estructuras se caracterizan por ordenaciones moleculares, que tienden a organizarse de acuerdo con disposiciones geométricas regulares y bien definidas, bajo la dependencia de fuerzas de Van der Waals y de fuerzas electrostáticas (2, 3), de la concentración y naturaleza de los constituyentes y de la temperatura y presión(4).

En un sistema agua-emulgente-fase lipófila, la tensión interfacial depende del reparto del anfifilo entre las dos fases inmiscibles, es decir, de su solubilidad en cada una de ellas. En primera aproximación, la rebaja de la tensión interfacial será máxima cuando las solubilidades del anfifilo de ambos disolventes sea aná-

¹ Ver 2.6.1 y 2.6.2

loga, es decir, cuando el coeficiente de reparto esté próximo a 1. Además, la presencia del tensiactivo puede modificar la solubilidad relativa de ambas fases entre sí, dotándolas de capacidades de solubilización próxima.

Los anfifilos se clasifican, de acuerdo con su carga, en catiónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos (5).

En el presente trabajo nos referimos exclusivamente a estos últimos, y de entre ellos, a los ésteres del sorbitano, de predominio lipófilo y ésteres de polioxietilen-sorbitano o polisorbatos, de predominio hidrófilo. Concretamente se han utilizado Spans^R o Arlacels^R, entre los primeros, y Tweens^R entre los segundos¹.

2.2 LA PELICULA INTERFACIAL

Harkins, en 1917 (6,7) expuso su teoría de que las moléculas del anfifilo se orientan con su porción hidrófila dirigida hacia la fase acuosa y la apolar hacia la fase lipófila, formando una capa monomolecular en la interfase. A esta orientación se debe el sentido de la emulsión (A/O, O/A) y la estabilidad del sistema emulsionado.

El concepto de orientación llevó a Harkins a la teoría

¹ Ver 4.4.2

de la "cuña orientada", que explica el efecto del emulgentes sobre el sentido de la emulsión (Fig.1) que dependería del predominio hidrófilo-lipófilo en la molécula del anfifilo. Si predomina la parte hidrófila la emulsión es por lo general de tipo O/A, siendo de tipo A/O si, por el contrario, predomina la parte lipófila. En el primer caso, las fuerzas de atracción de las moléculas de agua sobre los grupos hidrófilos del anfifilo son superiores a las ejercidas por las moléculas del aceite sobre los grupos lipófilos y la interfase se incurva del lado del agua, con la superficie cóncava hacia el aceite y lo contrario sucede si las fuerzas de atracción ejercidas por la molécula del aceite sobre los grupos lipófilos del anfifilo son predominantes.

Bancroft(8,9,10), cuyos trabajos son contemporáneos de los de Harkins, puso de manifiesto la relación que existe entre la disminución de la tensión interfacial y la concentración del anfifilo en la interfase, considerando a la película del anfifilo como una tercera fase intermedia, fijada merced a fuerzas de adsorción. La película interfacial posee dos superficies: una, orientada hacia el agua, y la otra hacia el aceite. La película se incurva hacia la superficie que posee la tensión interfacial más alta, por lo que la fase correspondiente se constituye en fase interna o dispersada (Fig.2).

Schulman y Cockbain(11) constataron una mayor eficacia emulsionante cuando se asocian dos anfifilos, relacionando la noción de estabilidad de las emulsiones con la formación de una asociación estequiométrica que ocasiona la formación de películas "condensadas" (Fig.3)

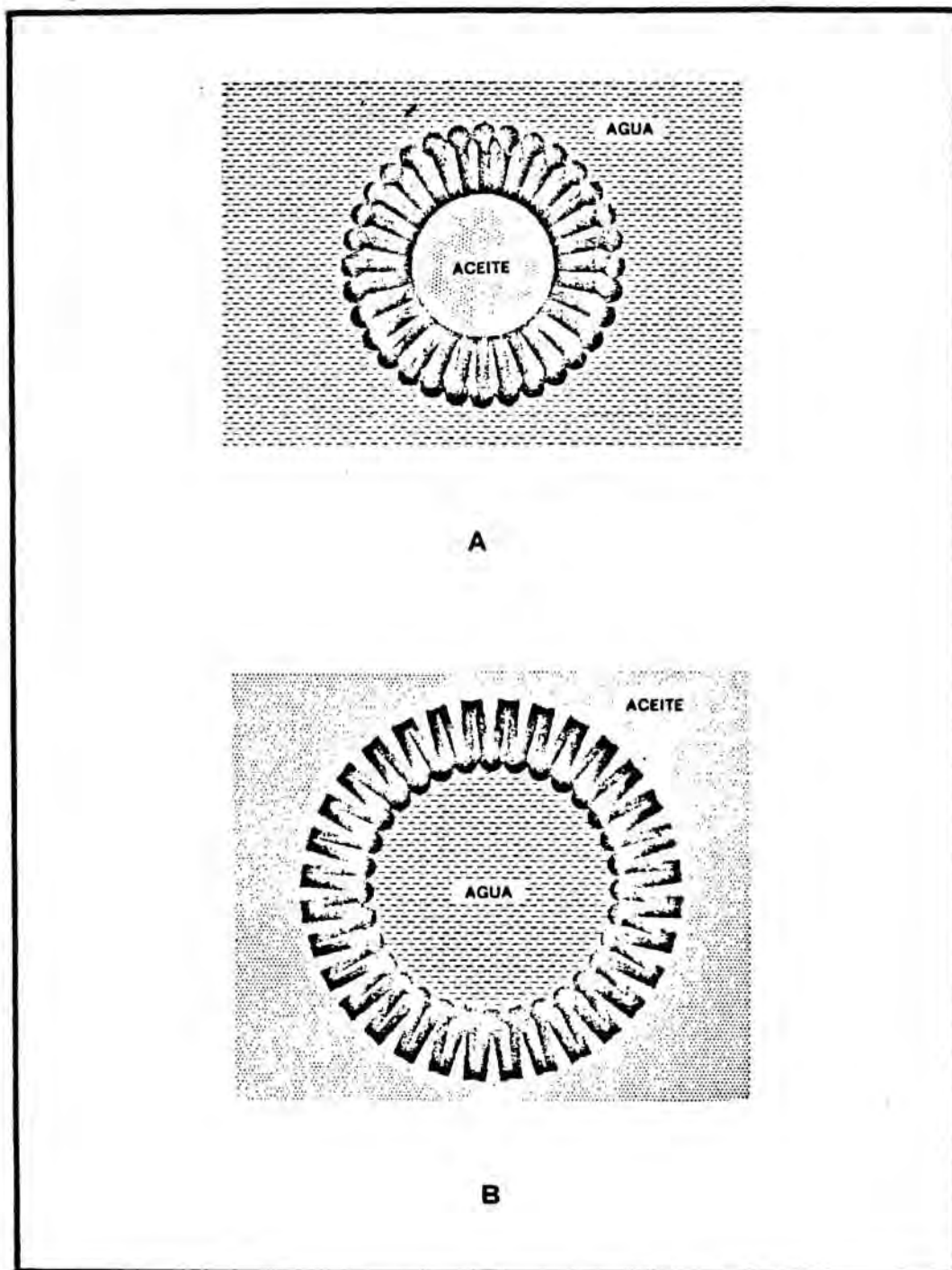


Fig.1

Estabilización de emulsiones O/A y A/O por un jabón de metal mono valente(A) o bivalente(B) (Teoría de la "cuña orientada" de Harkins) (6,7)

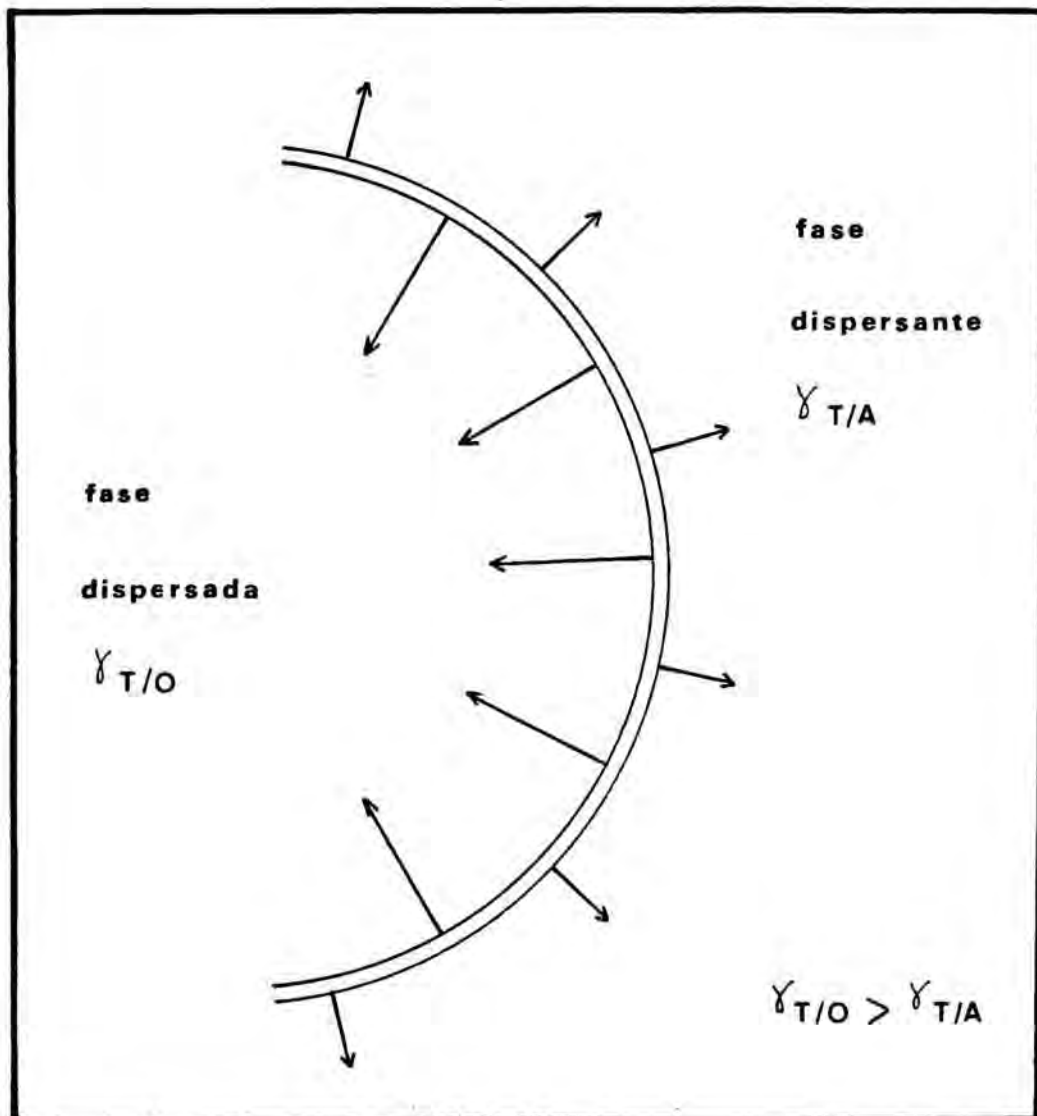


Fig.2

La película del anfifilo se incurva hacia la fase cuya superficie presenta la tensión interfacial más alta. En este caso, la fase lipófila (emulsión O/A)
 (De Bancroft) (8-10)

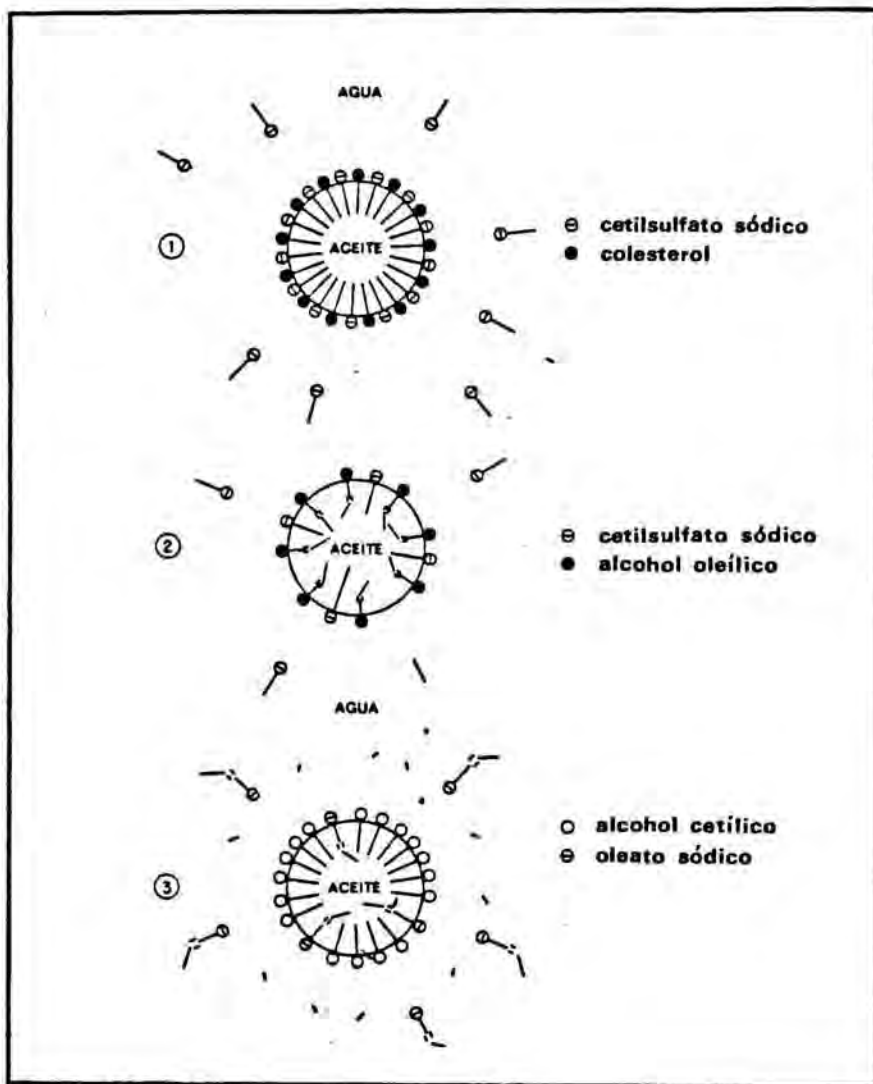


Fig.3

La estabilidad de las emulsiones está relacionada con la formación de una asociación condensada de dos anfifilos. 1:Complejo condensado empaquetado (buena emulsión) 2: Empaquetamiento pobre del complejo, debido a la forma cis del alcohol oleílico (mala emulsión). 3: Complejo medianamente empaquetado (emulsión mediana) De Schulman y Cockbain(11)

Sherman (12) explicó el mecanismo de asociación de emulgentes de tipo Tween y Span por el hecho de que, en el caso del Span, las cadenas parafínicas insertas en la fase lipófila no pueden acercarse demasiado, debido al impedimento estérico ocasionado por los ciclos de sorbitano. Si se asocian las moléculas de Tween, la cabeza polar de polioxietilensorbitano, atraída fuertemente por el agua, permite a una pequeña porción de su cadena parafínica penetrar en la fase lipófila, intercalándose entre las moléculas de Span. En estas condiciones la distancia entre las diferentes cadenas parafínicas disminuye, con lo que se aumenta la posibilidad de las fuerzas de atracción. De esta manera se incrementa la estabilidad de la película, que, por su parte, protegerá a las gotículas frente a fenómenos de coalescencia (Fig.4).

2.3 PELICULA INTERFACIAL Y MESOFASES

Las dispersiones acuosas diluídas de un anfifilo suelen ser soluciones verdaderas, pero cuando su concentración sobrepasa un valor particular, denominado concentración micelar crítica (c.m.c.), las moléculas o iones se reúnen en agregados (micelas), fenómeno que ocasiona una importante reducción de la energía libre del sistema. En estos agregados, las agrupaciones polares del anfifilo se orientan hacia el agua, mientras que las lipófilas establecen contacto mutuo.

El factor preponderante que determina la estructura de las micelas es la concentración del anfifilo por encima de la c.m.c. que inicialmente conduce a la formación

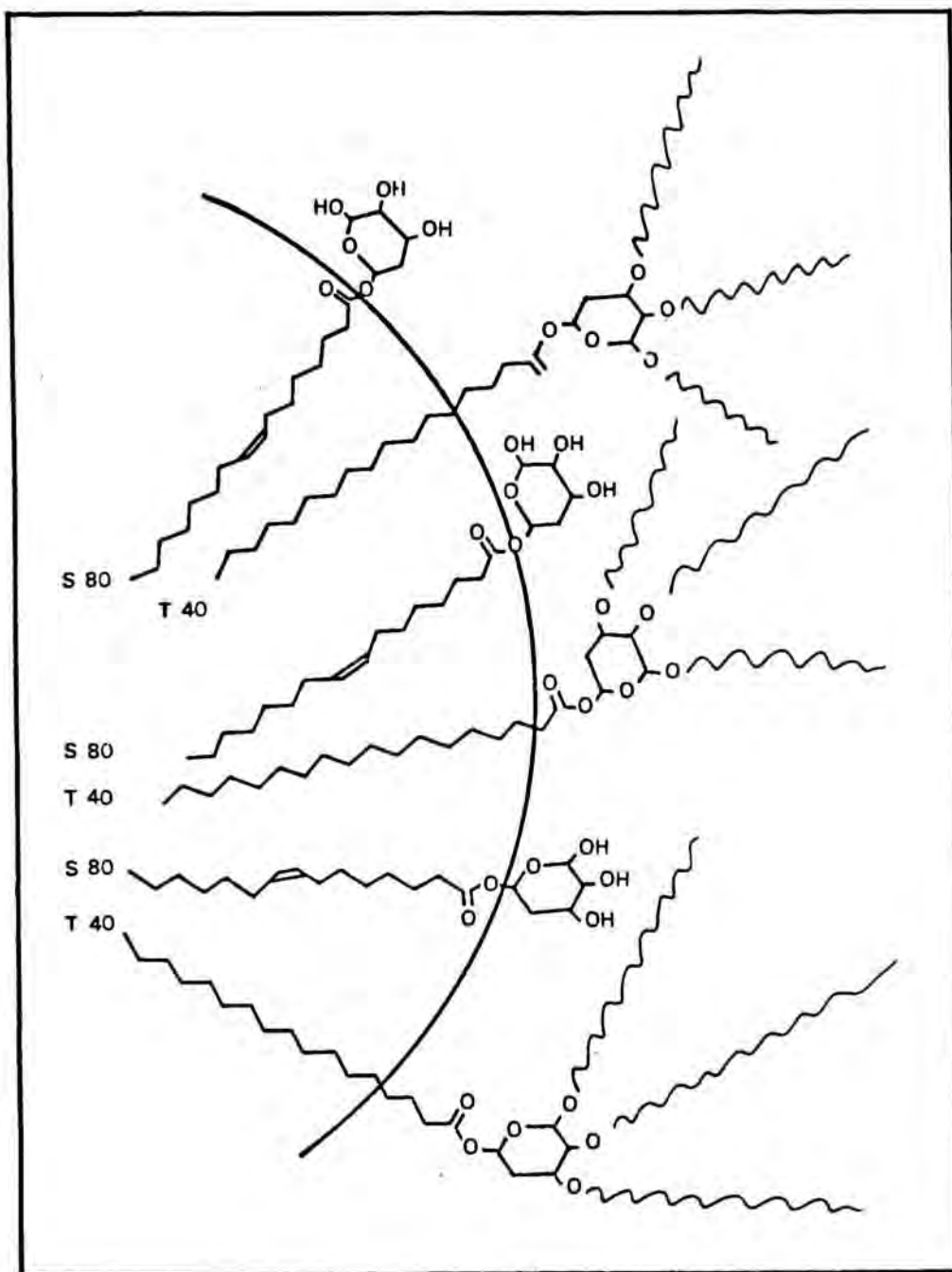


Fig.4

Asociación de un anfifilo lipófilo no iónico (Span 80, S80) con otro hidrófilo (Tween 40, T40). La alterancia de tensiactivos no iónicos lipófilos con los hidrófilos, favorece la asociación molecular y da mayor cohesión a la película interfacial (12)

de micelas esféricas descritas por Hartley(13) para explicar la orientación de las micelas en el isotropo acuoso, en el tipo denominado "normal" cuando la fase dispersante es la acuosa. Cuando las micelas se forman en un medio lipófilo éstas son de tipo "inverso": en ellas, las porciones lipófilas del anfifilo se orientan hacia el exterior y las hidrófilas, hacia el interior de la esfera(14) (Fig.5,A y B).

Al aumentar la concentración del anfifilo, las soluciones se hacen súbitamente viscosas y ópticamente anisótropas, debido a la formación de una fase cristalina líquida, denominada mediana o hexagonal, cuya estructura fué descrita por primera vez por Marsden y Mc Bain (15) y confirmada posteriormente por Mustacchi(16). Esta fase está formada por un conjunto de cilindros indefinidos de jabón dispuestos en los nódulos de una red hexagonal bidimensional, separados entre sí por el agua. Los cilindros están constituidos por moléculas del anfifilo, cuyos grupos polares se reparten en la superficie. Esta fase cristalina es la más viscosa de la mezcla binaria anfifilo-agua, constituyendo una fase rígida que no fluye espontáneamente(Fig.5, E y F).

En una fase hexagonal ternaria agua-anfifilo-aceite, el líquido no polar se encuentra en el interior de los cilindros(17).

Cuando aumenta más todavía la concentración del anfifilo, se origina una nueva fase isotropa viscosa, que no aparece en todos los casos y que estaría formada por micelas esféricas dispuestas según una de las estructuras del sistema cúbico, denominado fase isotrópica viscosa o gel(Fig. 5 C y D).

Fig.5

Representación esquemática de las fases puras obtenidas para diferentes mezclas de agua-parafina líquida-mezcla de anfifilos(89).

- A. Isótropo acuoso micelar, por encima de la c.m.c. Corresponde a altas concentraciones de agua, medianas de tensiactivo y bajas de fase lipófila.
- B. Isótropo oleoso micelar. Se admite que su estructura es análoga a la del isótropo acuoso, con "micelas invertidas". Sin embargo, dado que aparece a muy altas concentraciones de tensiactivo, bajas o medias de fase lipófila y muy bajas de agua, parece lógico pensar que la fase dispersante esté constituida por el tensiactivo.
- C.y D. Isótropos elásticos (geles): Aparecen a concentraciones medias de agua y tensiactivo y bajas de fase lipófila. Están constituidos por unidades de naturaleza discutida (esferas, cilindros, bastoncillos, discos...) dispuestas según una red cúbica. De acuerdo con la naturaleza de la fase dispersante, se distinguen dos tipos cúbicos: I y II.
- E.y F. Fase mediana o hexagonal. Principalmente se presenta el tipo E. Corresponde a concentraciones medias, aproximadamente iguales, de agua y tensiactivo, y bajas de fase oleosa.
- G. Fase lisa o laminar: Corresponde a concentraciones altas de tensiactivo y bajas de agua y fase lipófila.

La localización de las zonas de fases puras varía según la naturaleza del tensiactivo y de la fase lipófila, y en ocasiones puede faltar una o más. (Ver 4.7.1)

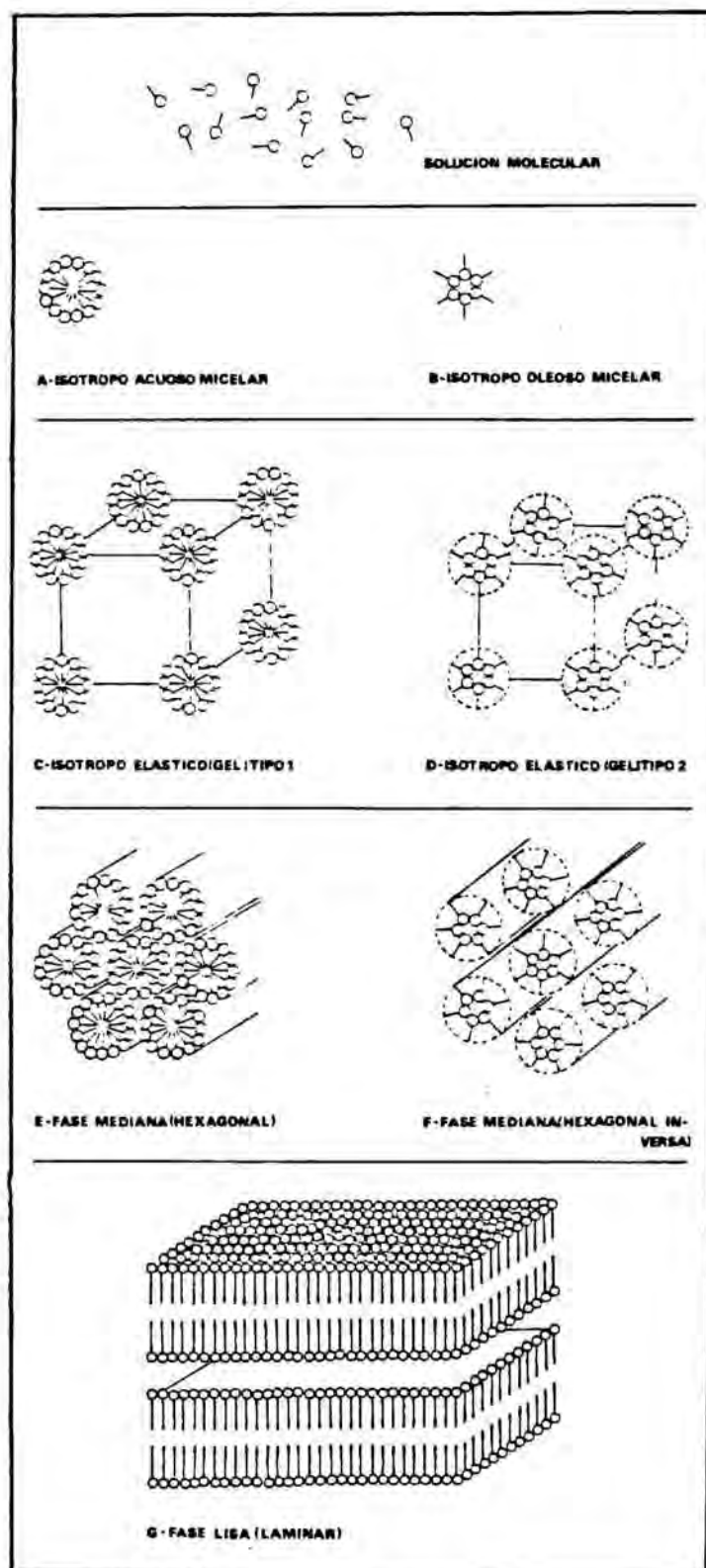


Fig.5

Por último, en concentraciones todavía superiores, se encuentra una nueva fase cristalina anisótropa, denominada fase lisa o laminar, mucho más flúida que la hexagonal, mencionada por Mc Bain en 1948(18), descrita posteriormente por Lomer(19) y estudiada extensivamente por Luzzati y colabs.(17,20,21). Tal estructura está constituida por laminillas indefinidas, planas, paralelas y equidistantes. Los grupos polares de las moléculas del anfifilo se localizan en el exterior de los planos, separadas entre sí por una doble hilera de cadenas lipófilas(Fig.5 G).

En una fase ternaria de carácter laminar, el compuesto no polar penetra en las regiones no polares de la mesofase, a nivel de las cadenas lipófilas del anfifilo, constituyéndo capas superpuestas de fase lipófila-anfifilo-agua(22) (Fig.6).

Cuando se emplean mezclas de anfifilos, las modificaciones aportadas por la relación molecular mutua ejercen influencias diversas en el diagrama de equilibrio, que se ponen de manifiesto en la aparición de nuevas mesofases o en la destrucción de algunas de ellas, así como en cambios de las propiedades de la estructura de las mesofases. El impedimento estérico del grupo polar favorece la formación de una fase mediana, mientras que el mismo fenómeno en la porción parafínica favorece la fase lisa.

Los estudios de Krog(23) acerca de las películas interfaciales constituídas por un anfifilo o mezcla de anfifilos conducen a pensar que pueden formarse mesofases en la interfase de las emulsiones si la cantidad de emulgente supera cierta concentración: una pelucula in

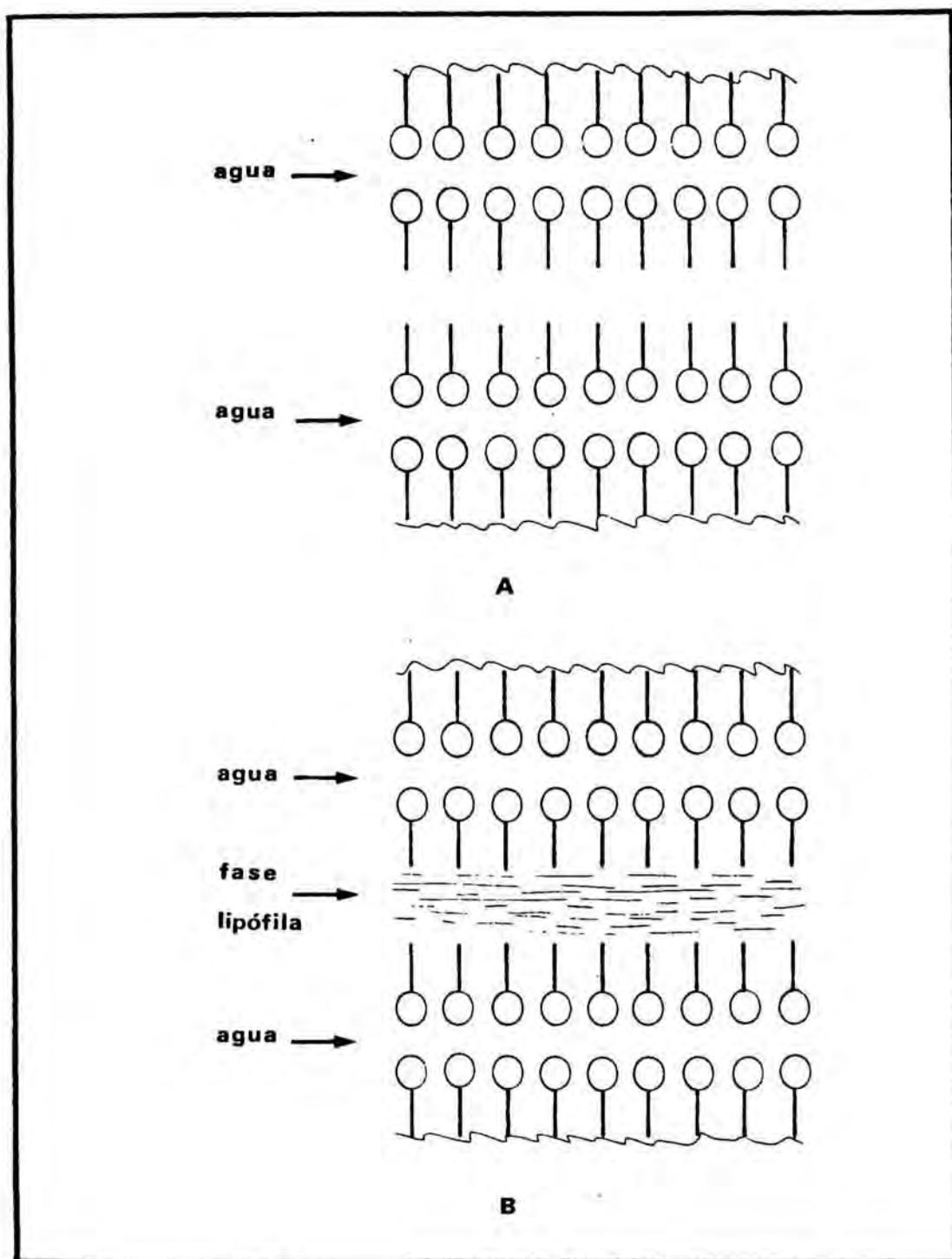


Fig.6

Representación esquemática de las fases lisas binaria y ternaria agua-tensiactivo-fase lipófila, según Spegt, Skoulios y Luzzati (22)

terfacial de esta naturaleza se opondría fuertemente, con toda seguridad, al fenómeno de coalescencia (Fig.7).

Groves y colabs.(24) y Mandell y colabs.(25) encontraron que estas estructuras pueden existir en las emulsiones.

Friberg(26,27,28,29,30) establece relación entre la existencia de estructuras mesomorfas en la interfase con las propiedades de la emulsión, sobre todo en la relación mutua entre los tres componentes del sistema que conducen a la formación de una mesofase laminar, que sería responsable de la resistencia al fenómeno de coalescencia.

Según Friberg, las propiedades del sistema son determinadas por la porción polar de los anfifilos, pero, por su parte, las porciones lipófilas influyen modificando las distancias en las relaciones estructurales creadas por la porción polar. En algunos casos, la fase lipófila incrementa el volumen de la porción no polar del anfifilo, lo cual puede influir favoreciendo la formación de micelas o de la fase hexagonal. En otros casos, la polaridad de la porción hidrófila favorece o impide la formación de una estructura ordenada, como la fase laminar. Si la relación de constituyentes ocasiona una interfase de tipo micelar en lugar de una película laminar, la estabilidad de la emulsión es más baja.

Para Adrangui y colabs.(31) la formación de emulsiones estables está favorecida por los tensactivos que responden a las condiciones precisadas por Lin(50-55) y Friberg(26-29): buena miscibilidad con el aceite y aptitud para formar micelas inversas, capaces de solu-

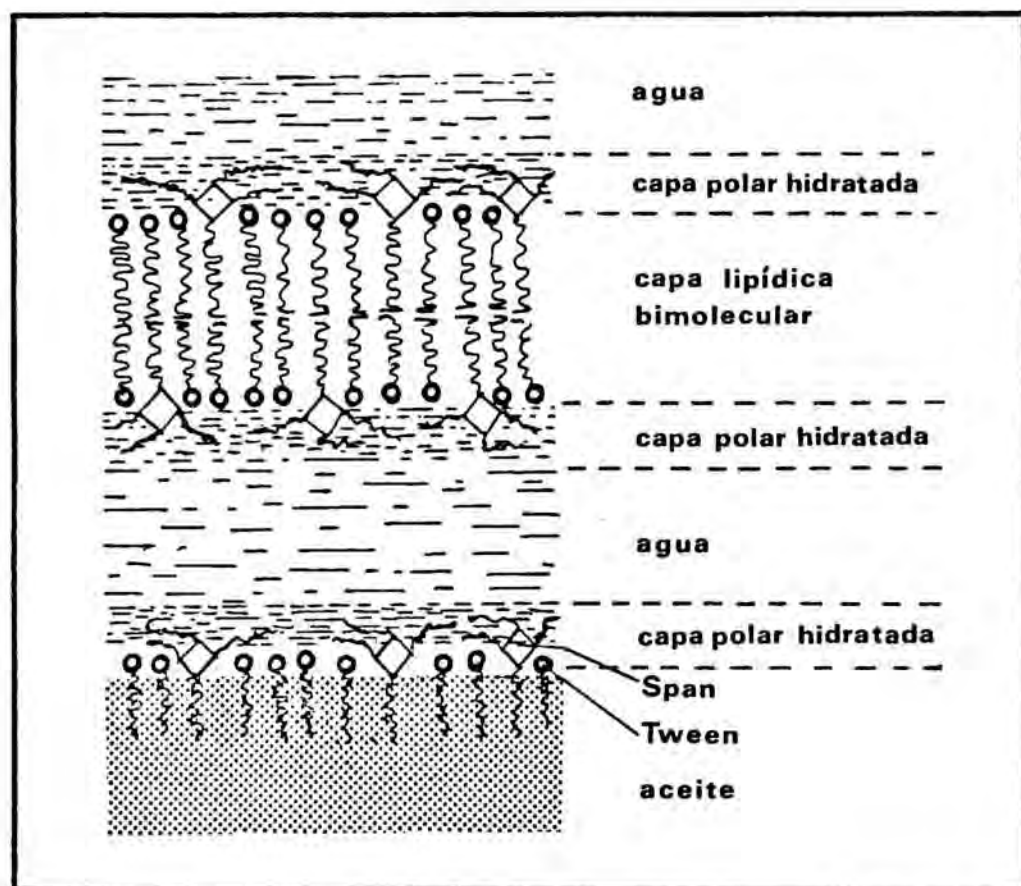


Fig.7

Representación esquemática de la ordenación molecular del anfi filo en la interfase de una emulsión O/A. Según Krog(23)

bilizar cierta cantidad de agua para dar fase laminar con los otros constituyentes, aunque de todas formas no se puede afirmar que, en los casos estudiados por los autores, estos elementos sean más importantes para la estabilidad de las emulsiones que la aptitud de los anfifilos para originar una película monomolecular que presente las propiedades precisas.

2.4 INESTABILIDAD FISICA DE LAS EMULSIONES

La inestabilidad de las emulsiones procede de la necesidad de que se minimice la energía libre de superficie del sistema, que se produce durante la elaboración, ocasionada por la dispersión mecánica de la fase interna. La manifestación principal de la inestabilidad es la coalescencia de las gotículas, que tiende a rebajar la energía de interfase, disminuyendo la superficie interfacial.

La 'duración' de vida del sistema (o estabilidad en el tiempo) se define por la ausencia de separación de fases y el mantenimiento de todas las propiedades físicas en las condiciones de un envejecimiento natural.

Si se produce coalescencia, se originan rápidamente fases no miscibles. La adición de emulgentes y otros estabilizadores pueden minimizar la coalescencia y otras formas de inestabilidad, pero no las anulan en el tiempo.

Los procesos de inestabilidad física, se deben, principalmente a tres fenómenos inmediatos:

- Movimiento browniano, que provoca la colisión de gotículas de pequeño tamaño y que puede favorecer su atracción o repulsión. Este fenómeno puede aumentar o disminuir por cambios de la viscosidad y de la temperatura.
- Presión de vapor de las moléculas del aceite, que puede permitir la difusión molecular a través de la película interfacial(32).
- Influencia gravitacional que, de acuerdo con la ley de Stokes, puede incrementar la probabilidad de colisión entre las gotículas, al favorecer su aproximación y contacto.

Los factores principales que influyen en la inestabilidad física de las emulsiones son las energías de interacción que existen entre las gotículas dispersadas, la configuración de la película interfacial y la viscosidad de la fase dispersante.

La inestabilidad se considera según diversos aspectos: Cremado o sedimentación, floculación, coalescencia e inversión de fase.

2.4.1 Cremado o sedimentación

Se debe a diferencia de densidades de las fases. En este proceso las gotículas no pierden su individualidad, aunque pueden deformarse. Consiste en la separación visible de dos o más capas con diferente contenido en fase dispersa. La capa que contiene mayor cantidad de gotículas emulsionadas se denomina crema o sedimento, según que su densidad aparente sea mayor o menor que la

de las capas más pobres en fase dispersa. Por lo general, el cremado es corriente en las emulsiones O/A, mientras que en las A/O se suele producir sedimentación.

De acuerdo con la ley de Stokes, la velocidad de cremado o sedimentación depende de la magnitud de las diferencias de densidad de las fases dispersada y dispersante, de la viscosidad de la fase dispersante y del tamaño e individualización de las gotículas. En las emulsiones floculadas, las gotículas no se comportan como entidades individualizadas, sino como agregados de mayor tamaño, lo que acelera considerablemente la velocidad de cremado o sedimentación.

En teoría, el cremado es un proceso reversible, porque, en principio, basta con agitar moderadamente para conseguir la redistribución homogénea de las partículas.

Emulsiones flúidas con alto grado de dispersión se pueden obtener mediante una adecuada elección de la mezcla de anfifilos(33), o efectuando el emulsionamiento a una temperatura próxima a la temperatura de inversión de fase (P.I.T.) (34,35) seguida de una rápida refrigeración a temperatura ambiente, para evitar la coalescencia que puede aparecer a temperaturas elevadas.

2.4.2 Floculación

Corresponde a la aglomeración de las gotículas en agregados, en los que mantienen su individualidad, permaneciendo intacta la película interfacial. Este proceso, que constituye la etapa final de las dispersiones coloidales, no compromete necesariamente la integridad de

las emulsiones, pero frecuentemente es precursor de la coalescencia y la subsiguiente ruptura del sistema, ligada a la proximidad de las gotículas, que en este estadio solo son estabilizadas por la película, constituida por la fase dispersante y el estabilizador.

Por lo general, este tipo de inestabilidad es reversible mediante agitación manual.

En muchas ocasiones, para explicar la estabilidad de las emulsiones desde el punto de vista de la floculación, se hace referencia a la teoría D.L.V.O. relativa a la estabilidad de los coloides liófilos¹. Sin embargo, en los sistemas estabilizados mediante anfifilos no iónicos, que se presentan floclados cuando la concentración de la fase dispersa es suficiente para producir el acercamiento de las gotículas, no se aprecia coalescencia excesiva durante el almacenamiento si se han seleccionado adecuadamente los anfifilos. En este caso, la estabilidad no puede explicarse por la teoría D.L.V.O. Vincent(36) sugiere que el mayor alcance de las fuerzas de la interacción de la doble capa eléctrica pueden dominar las interacciones intergoticulares que conducen a la floculación, pero la barra final frente a la coalescencia, es la proporcionada

¹ Debido a Derjaguin y Landau(1941) y a Verwey y Overbeek(1948):Derjaguin B.V. y Landau L.:Acta Phys,Chim. (URSS), 14,633(1941). Verwey E.J.W y Overbeek J.T.G.: "Theory of stability of liophobic colloids".Elsevier. Amsterdam, 1948, pg. 128.

por las capas adsorbidas de moléculas no iónicas en la interfase. Elworthy y Florence(37-39), estudiando emulsiones estabilizadas mediante tensiactivos no iónicos, encontraron que la concentración del tensiactivo y la longitud de la cadena polioxietilénica ejercen influencia sobre la movilidad y estabilidad. Esta última desciende cuando decrece el potencial zeta de las gotículas, pero la emulsión permanece estable incluso cuando el potencial zeta se anula. Si el hidroxilo terminal de la cadena polioxietilénica del cetomacrogol 1000 se sulfata(39), se incrementa el potencial zeta negativo de la fase dispersa, pero el cetomacrogol sulfatado es peor emulgente, lo que lleva a la conclusión de que la contribución del potencial electrostático a la estabilidad es secundario en cuanto a los procesos de estabilización, pudiéndose pensar que la estabilización estérica es un factor principal.

La repulsión estérica se produce cuando las partículas están muy próximas, debido a interacciones entre las películas estabilizadoras: cabezas polares no iónicas en el caso de emulsiones O/A. El espesor de la capa no penetrable debe ser tanto mayor cuanto las gotículas son más grandes.

Se ha señalado que una buena estabilidad de la emulsión está asociada con la presencia de fases cristalinas de tipo laminar alrededor de las gotículas.

Un estudio comparado de los diagramas de difracción a rayos X y de la viscoelasticidad de las películas interfaciales establece una correlación entre las fases laminares y las propiedades reológicas(40), así como que las mesofases se forman de manera espontánea cuando las

fases acuosas y lipófilas se ponen en contacto, por lo que se puede atribuir, asimismo, el efecto estabilizador a un aumento de la viscosidad de la película(41).

Sherman(42), estudiando una serie de emulsiones de parafina líquida estabilizadas mediante anfifilos de rivados del sorbitano, llegó a la conclusión de que al aumentar la concentración del tensiactivo se produce un incremento de la viscosidad de la emulsión, como consecuencia de la formación de micelas en la fase dispersa, desde el momento en que existe exceso de emulgente. Estas micelas aprisionan al líquido dispersante y modifican la relación de volúmen entre las fases dispersa y dispersante, con aumento de la viscosidad.

Por otra parte, el mismo autor y sus colaboradores(43) como consecuencia de trabajos experimentales efectuados en condiciones análogas, proponen un mecanismo que explica cómo la asociación molecular de dos anfifilos en la interfase puede influir en la estabilidad de la película, protegiendo a la vez a las emulsiones de los fenómenos de coalescencia. En una asociación de un éster de sorbitano con un éster de polioxietilensorbitano, la porción polar de este último, será atraída por la fase acuosa y solamente una pequeña porción de su cadena lipófila se intercalará entre las moléculas del primero. En tales condiciones, la distancia entre las cadenas lipófilas disminuye, con lo que aumenta la posibilidad de las fuerzas de atracción entre sí y, en consecuencia, la coherencia de la película interfacial.

A medida que las gotículas se acercan y que las capas adsorbidas se interpenetran, la concentración local en cadenas polioxi-etilénicas aumenta, produciendo un acrecentamiento de la presión osmótica local, que da lugar a una repulsión osmótica.

De ello se deduce que la configuración de las cadenas poe (grado de polimerización, estado de solvatación y de extensión), así como los factores que pueden influir en ellas, (concentración en electrolitos y naturaleza de éstos, calidad del disolvente, temperatura, etc.) determinan directamente la estabilidad de las emulsiones formuladas con tensiactivos no iónicos.

El poder estabilizante de estos emulgentes reside, sobre todo, en la propiedad de formar una estructura coherente alrededor de las gotículas dispersadas, lo que depende estrechamente de su naturaleza química y se incrementa cuando en lugar de un anfifilo se emplea una mezcla de ellos, generalmente constituida por un anfifilo de carácter lipófilo y otro, hidrófilo, que conforman una verdadera estructura entre las cadenas poe, tanto más que éstas fijan moléculas de agua por enlace hidrógeno, que contribuyen a la elaboración de la estructura de la película interfacial (Fig.8).

La estabilidad máxima, en el HLB requerido, para una mezcla determinada de tensiactivos no iónicos es indudablemente debida a las propiedades reológicas de la película interfacial, puesto que la estabilización estérica es el factor principal que asegura la estabilidad de las emulsiones formuladas con dicho tipo de emulgentes (43,44). Este efecto solo se produce cuando las gotículas están muy próximas entre sí y las capas

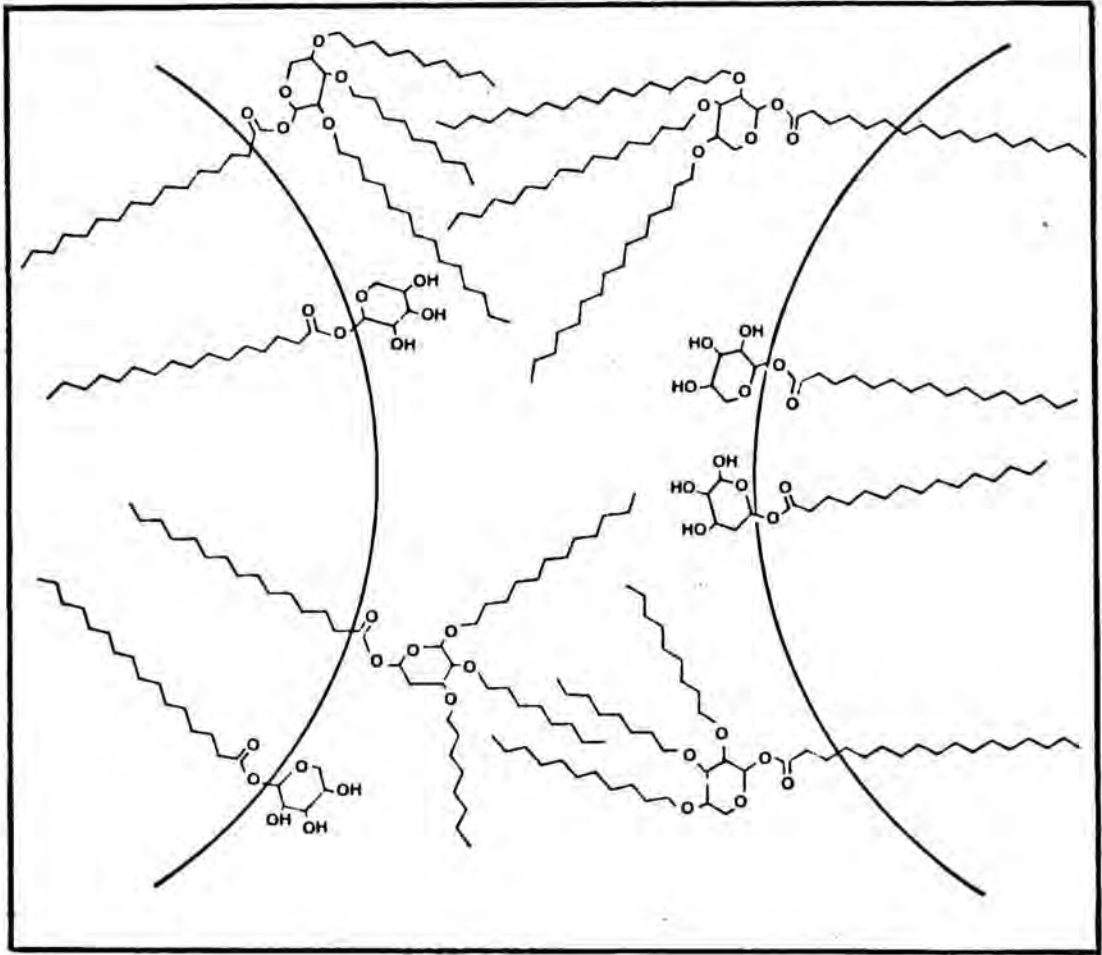


Fig.8

Representación esquemática de las asociaciones moleculares de anfifilos no iónicos (Tween y Span) y su influencia en la estabilidad de las emulsiones. De Boyd y colabs.(38)

adsorbidas de tensiactivo están prácticamente en contacto. Tal estado de aproximación produce principalmente una repulsión debida al efecto del volumen restrictivo que resulta del simple hecho de que dos cadenas polioxietilénicas no pueden ocupar el mismo volumen al mismo tiempo.

2.4.3 Coalescencia

Constituye un fenómeno irreversible, que se produce con independencia del tamaño de las gotículas en el que éstas, floculadas, se fusionan, de manera que su tamaño medio aumenta y la superficie interfacial disminuye. Representa el estado extremo de la autodestrucción de la emulsión y señala concluyentemente su estabilidad, que se caracteriza por la ruptura del sistema, con separación visible de las fases.

Cuando se estudia la evolución en el tiempo del número de gotículas por unidad de volumen, se distingue generalmente dos cinéticas: una, inicial, de coalescencia rápida y otra, subsiguiente, de coalescencia lenta. La disminución inicial del número de gotículas, va unida directamente a los factores de formulación, puesto que depende esencialmente del tiempo en que se produce el equilibrio en la interfase. La cinética lenta da idea de la velocidad de alteración durante el almacenamiento de la emulsión y por lo general es de primer orden y varía fuertemente según el grado de dispersión de la emulsión en el momento en que se alcanza el equilibrio en la interfase. de manera que cuanto más finas son las gotículas en este estadio, más estable es la emulsión durante el periodo de conservación(45).

El fenómeno de la coalescencia depende fundamentalmente del acercamiento de las gotículas entre sí y de la ruptura de la película interfacial, que se ha considerado en el apartado anterior. Debe recalcarse aquí que una buena estabilidad depende en gran manera de la estructura de la película interfacial, asociada según parece, a la presencia de fases cristalinas de tipo laminar alrededor de las gotículas.

Para un anfifilo o mezcla determinada de anfifilos, la naturaleza de la fase lipófila juega un papel importante en la calidad de las emulsiones, probablemente a través de su polaridad y de su estructura química. Así, un emulgente muy polar, puede originar emulsiones estables con triglicéridos de cadena corta y no con aceites de cadena larga y lo contrario puede suceder con un emulgente menos polar. La influencia de la estructura química se debería, como se ha indicado, a la formación de películas de tipo laminar, favorecidas por la afinidad de la estructura química del emulgente con la de la fase lipófila(46).

2.4.4 Casos particulares de inestabilidad

Como casos de inestabilidad no ocasionados por mecanismos de floculación o coalescencia pueden considerarse los producidos por difusión molecular y el fenómeno de inversión de fase.

2.4.4.1 Difusión molecular

Este proceso, contrariamente a lo que sucede en el fenómeno de la coalescencia, no requiere el contacto entre gotículas. Higuchi y Misra(47) han elaborado una

teoría para explicar la ruptura de las emulsiones por este mecanismo, basada en el hecho de que las gotículas muy pequeñas, del orden de 0.05 a 0.5 μm , son termodinámicamente muy inestables comparativamente con las gruesas y tienden a disolverse en el medio dispersante, en forma molecular o micelar, y a transferirse a las mayores, cuyo volumen aumenta a sus expensas.

A este respecto se ha observado que cuanto mayor es la polaridad de la fase lipófila dispersada, tanto mayor es la inestabilidad de la emulsión(48) y que, sobre todo en el caso de hidrocarburos dispersos, las emulsiones más inestables de productos de bajo peso molecular, pueden estabilizarse mediante adición de pequeñas cantidades de hidrocarburos de alto peso molecular. Asimismo, que cuanto mayor es el poder solubilizante del tensiactivo no iónico, tanto más importante es el engruesamiento de las gotículas, por difusión.

2.4.4.2 Inversión de fase

Se pone de manifiesto por un cambio brusco del sentido de la emulsión (transformación A/O \rightarrow O/A, o a la inversa). Una emulsión invertida no recupera el sentido anterior por agitación manual. El fenómeno ocasiona, a menudo, la coalescencia y separación de fases.

Se produce raramente durante el almacenamiento, a no ser que la emulsión sea sensible a altas temperaturas. Puede acaecer, sobre todo, durante la elaboración, cuando la fase externa se adiciona sobre la interna: en muchas ocasiones se utiliza voluntariamente para obtener emulsiones finamente divididas.

En este caso, la inversión se debe a las variaciones de los volúmenes de fase durante la elaboración. También puede producirse por evaporación de una fase volátil, por adición de electrolitos o de otros solutos o por cambios de temperatura, fenómenos que producen modificaciones del HLB del tensiactivo.

La temperatura influye en alto grado sobre el fenómeno de inversión de fase, puesto que disminuye la hidratación de los grupos hidrófilos de los anfifilos, que se hacen más lipófilos. Como se ha indicado anteriormente, a la temperatura de inversión de fase (PIT) se igualan las tendencias hidrófila y lipófila en la película interfacial, de manera que el sentido de la emulsión se orienta hacia la fase cuantitativamente predominante; la inversión produce sistemas finamente emulsionados. Parece además, existir relación estrecha entre la PIT de una emulsión y su estabilidad (34, 35, 49-53)

Lin y colabs. (54-59) atribuyen gran importancia al poder solubilizador del sistema emulgente-fase lipófila en relación con el agua.

Cuando una emulsión se prepara por inversión de fase, mediante introducción del agua en la fase lipófila adicionada del emulgente, se produce la solubilización de parte del agua en las micelas de tensiactivo presentes en el aceite, con formación de emulsión A/O, inestable, que da lugar a una emulsión múltiple A/O/A. A continuación el tensiactivo migra hacia el agua y finalmente se produce la ruptura de los grandes glóbulos de la emulsión múltiple, apareciendo una emulsión O/A. Este mecanismo implica que el tensiactivo sea suficientemente soluble en la fase oleosa para que se formen las

micelas y se solubilice el agua y por otra parte, debe ser suficientemente soluble en el agua para que pueda migrar a ella y provocar la inversión.

Asímismo, los autores ponen de manifiesto que las emulsiones obtenidas por el método de inversión de fase son más finas y más estables que cuando se preparan por otros métodos.

2.5 LA INVERSION DE FASE COMO METODO DE ELABORACION DE EMULSIONES

Cuando se trabaja con emulgentes adecuados, la película interfacial se encuentra en una situación característica de inversión de fase, constituyendo tal estado un punto de transición entre la hidrofilia y la lipofilia dominante en la mezcla de anfifilos. Este punto se caracteriza por un equilibrio del balance hidrófilo-lipófilo en la interfase, que corresponde rigurosamente, para una temperatura dada, al coeficiente de reparto de esta mezcla entre las dos fases, que depende de las cantidades de anfifilos utilizados y de los volúmenes respectivos de cada fase, teniendo en cuenta la importancia que corresponde al coeficiente de reparto. Cuanto más próximo el HLB de la mezcla emulgente al HLB requerido mayor tendencia tendrán las estructuras de las películas interfaciales a oscilar estrechamente de una a otra parte de tal estado(60)

El procedimiento por inversión de fase, atendiendo a lo que antecede, es aconsejable para la elaboración de emulsiones de tipo O/A, puesto que proporciona las me-

jores características de estabilidad, tamaño de gotícula y viscosidad(61). Como es sabido, en este procedimiento la fase acuosa se vierte con agitación sobre la lipófila, que lleva incorporada la mezcla de anfifilos. De esta manera la cantidad total del emulgente se halla presente desde el principio, a lo largo del tiempo de la adición de la fase acuosa. La emulsión A/O que se forma inicialmente, se invierte a O/A en el momento en que la relación de volúmenes entre ambas fases propicia esta inversión, obteniéndose emulsiones O/A finamente divididas, e incluso es posible que las emulsiones más próximas al HLB requerido estén constituidas por una mezcla de microgotículas emulsionadas y de una estructura laminar.

2.5.1 Influencia de la temperatura

La elevación de la temperatura disminuye la tensión interfacial y la viscosidad de los sistemas dispersos que van sucediéndose a lo largo del proceso, sobre todo en la primera etapa de espesamiento, debido a la formación de emulsión A/O, antes de que se produzca la inversión total. Esta doble acción facilita el trabajo de división de la fase dispersa.

En muchas ocasiones la fase lipófila, total o parcialmente, es sólida a temperatura ambiente, por lo que la emulsión debe prepararse en caliente, para licuarla.

La experiencia y estudios básicos han puesto en evidencia el efecto de la temperatura sobre la formación de mesofases. Como se ha indicado, estas organizaciones paracristalinas, principalmente en forma laminar, aseguran una mejor protección de la interfase, aportando una

mayor estabilidad a la emulsión(62).

Por el contrario, cuanto más elevada es la temperatura de trabajo, mayor es la energía cinética de las gotículas y mayor la frecuencia de las colisiones entre las mismas, con su indudable influjo sobre la coalescencia. Además, una elevación demasiado importante de la temperatura puede influir desfavorablemente sobre algunos componentes de la fórmula y modificar la adsorción interfacial de los emulgentes.

Por consiguiente, la temperatura debe elegirse en función de la solubilización de los tensioactivos en las fases respectivas y del punto de fusión de los productos lipófilos que intervienen en la fórmula: en líneas generales, entre 60 y 70°C si todos los componentes son líquidos y a una temperatura superior a 10°C a la del punto de fusión más elevado de los componentes que son sólidos a la temperatura ambiente.

En todo caso, ambas fases, hidrófila y lipófila, deben mezclarse previamente calentadas a la misma temperatura, que se mantiene durante el tiempo necesario para el emulsionamiento, siguiendo a continuación un enfriamiento progresivo, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

2.5.2 Influencia de la agitación

Para conseguir la distribución de la fase dispersa en finas gotículas, esto es, para alcanzar el grado de dispersión exigible, es indispensable un aporte energético mecánico, que en la práctica se consigue mediante mezcladores adecuados. Para emulsiones fluidas O/A no

homogeneizadas, que es el caso que corresponde al presente trabajo, se pueden emplear agitadores de hélice o análogos.

En el enjuiciamiento de la eficacia emulsionante relacionada con el aporte energético mecánico, deben considerarse dos factores: velocidad y duración de la agitación. En lo que concierne a la velocidad, puede variar desde 200 a 3000 r.p.m. según las necesidades. En el caso de utilizar el proceso por inversión de fase, convienen agitadores rápidos. En nuestras experiencias se han empleado, como norma general, 2000 r.p.m.

La duración de la agitación influye en el estado de división de los glóbulos. Sin embargo, por encima de una duración óptima, prácticamente vecina a los 5 minutos, no se produce ya disminución significativa del tamaño de las gotículas, debido a la acción opuesta de los procesos de división y de coalescencia, de los que depende el estado de división producido por el emulsiónamiento. Al comienzo de la agitación el fenómeno de división prevalece y después, a medida que la cantidad de gotículas aumenta por unidad de volumen, el número de colisiones entre ellas se acrecienta, la coalescencia aumenta y se produce un equilibrio entre la formación y la desaparición de las gotículas(63).

Debe evitarse la incorporación de aire en la masa líquida. Las burbujas de aire consumen emulgente, que se dispone en la interfase aire/líquido: además, se produce espuma, que rebaja la calidad del producto. En el dispositivo utilizado en el presente trabajo, la incorporación de aire ha sido prácticamente irrelevante.

2.6 ASPECTOS PRACTICOS DE LA FORMACION DE LAS EMULSIONES: ELECCION DEL EMULGENTE Y CONCENTRACION OPTIMA

Para la elaboración de emulsiones con bajo contenido en fase dispersa, si no existen razones de otro tipo en contra, se puede recurrir a tensiactivos iónicos que estabilizan el sistema mediante las cargas electrostáticas que aportan a la interfase: en este caso es preciso obtener un alto grado de dispersión con tamaños de gotícula del orden del micrómetro.

Pero en ciertas ocasiones, y sobre todo cuando la concentración en fase dispersa aumenta, es indispensable obtener, como se ha indicado, una película interfacial protectora, que actúa como factor preponderante de la estabilización. Asimismo, una mezcla adecuada de anfifilos es por lo general más eficaz que el empleo de uno solo, para estabilizar la emulsión, sobre todo cuando producen asociaciones con los demás componentes, ocasionándose mesofases organizadas cuya presencia en la interfase impide el acercamiento de las gotículas entre sí. La emulsión alcanza su más alto grado de estabilidad cuando las mesofases comienzan a aparecer en la fase dispersante, una vez saturada la interfase.

Para el estudio de la elección y cuantificación del emulgente más adecuado se puede considerar dos casos:

- Cuando la formulación impone determinadas proporciones de fases hidrófila y lipófila y se pretende utilizar anfifilos no iónicos, se suele emplear el método HLB.
- Para un sistema constituido por ciertas proporciones de fases hidrófila y lipófila, se puede acudir al diagrama ternario de equilibrio de fases, que permite definir, para una

mezcla de anfifilos de HLB adecuado, la zona de formación de emulsiones más estables en función de las proporciones de las fases y del emulgente(62).

2.6.1 HLB

La noción del equilibrio hidrófilo-lipófilo en las moléculas de los tensiactivos, observada por Roberts en 1932, y relacionada con su capacidad de favorecer la solubilización y disminuir la tensión interfacial entre líquidos inmiscibles, culminó en 1949 con los trabajos de Griffin que fué el primero en representar numéricamente la proporción de los grupos hidrófilos (polares) e hidrófobos (apolares) que se contraponen en la molécula de los tensiactivos.

Según Griffin, la sigla HLB, que corresponde a la expresión anglosajona "hydrophile-lipophile-balance" (en castellano: equilibrio hidrófilo-lipófilo), representa un valor nominal de la relación que existe entre la importancia de la cadena lipófila y los diferentes grupos hidrófilos en la molécula del tensiactivo. Este valor numérico expresa la relación ponderal entre los grupos polares y la totalidad de la molécula para los emulgentes no iónicos(64).

El propio Griffin desarrolló en 1954(65) sus conocidas ecuaciones fundadas sobre la estructura de la molécula del tensiactivo, con objeto de facilitar la determinación del valor HLB. Estas ecuaciones varían de uno a otro grupo químico. Sin embargo las fórmulas propuestas no son de aplicación general a todos los tensiactivos. Los anfifilos no iónicos que contienen grupos de óxido de propileno, azufre o nitrógeno presentan un

comportamiento particular que no puede ser relacionado con su composición, y los tensioactivos iónicos no siguen una base ponderal, puesto que, cuando se ioniza su porción hidrófila, de bajo peso molecular, se exalta la hidrofilia del tensioactivo.

Las fórmulas de Griffin tienen una base ponderal y varían según la naturaleza de los tensioactivos.

Para los ésteres de ácidos grasos y polioles fáciles de saponificar, el HLB se calcula partiendo del índice de saponificación del éster (S) y del índice de acidez del ácido graso liberado (A):

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

Para los ésteres cuya saponificación es difícil, emplea una fórmula fundada en el contenido porcentual del tensioactivo en fracciones de óxido de etileno (E) y de polioles (P):

$$\frac{E + P}{5}$$

Cuando la porción hidrófila está constituida exclusivamente por unidades de óxido de etileno, la fórmula anterior toma la forma:

$$\text{HLB} = \frac{E}{5}$$

Davies (66) y Rimplinger (78), posteriormente, han reconsiderado las ecuaciones de Griffin con objeto de acercarlas más a la realidad del problema. Ambos autores se basan en la relación que existe entre el HLB del tensioactivo y su coeficiente de reparto entre las fases polar y no polar, atribuyendo a cada grupo de su molécula cierto "coeficien

te de hidrofilia" o número de grupo, positivo para los hidrófilos (carboxilato, amina terciaria, éster, carboxilo, hidroxilo, éter, etc.) y negativo para los lipófilos (-CH=, -CH₂, CH₃, =CH-, etc.) El cálculo del HLB se efectúa aplicando las fórmulas

$HLB = 7 + \sum (\text{número de grupo hidrófilo}) + \sum (\text{número de grupo lipófilo})$ según Davies, y

$HLB = 10 + \sum (\text{número de grupo hidrófilo}) + \sum (\text{número de grupo lipófilo})$ según Rimlinger.

Para Griffin, la curva que representa el HLB en función del número de grupos de óxido de etileno es asintótica, mientras que para Davies y Rimlinger, es lineal.

Para la determinación del HLB por vía experimental se han propuesto diferentes métodos, que se recogen en diversas publicaciones, por ejemplo, en (67,68).

A pesar de sus limitaciones, el sistema HLB constituye un método que permite predecir el comportamiento de los emulgentes y facilitar su elección deduciéndolo de una investigación basada en la evaluación de la eficacia del poder emulsionante de una mezcla de emulgentes y su aptitud para formar emulsiones A/O y O/A, en condiciones operatorias precisas (69,70).

Diversos investigadores han confirmado el valor del sistema HLB o aportado modificaciones para compensar algunas de las insuficiencias teóricas y prácticas del procedimiento original; entre ellos (71-84).

2.6.2. HLB y HLB requerido

En tanto que el HLB es una característica de los tensiactivos, el HLB requerido lo es de las fases lipófilas.

En términos generales, Griffin pone de manifiesto que, para los emulgentes no iónicos, su eficacia aumenta cuando se asocia un emulgente hidrófilo con un emulgente lipófilo. Existe, además, una proporción bien definida para la mezcla de dos anfifilos, con la que se consigue una mayor eficacia para el emulsionamiento, lo que sucede cuando el HLB de la mezcla emulgentes coincide con el HLB requerido por la fase lipófila, característico de esta fase, pero que puede variar según la naturaleza química del emulgente. Este hecho, relacionado con la mayor o menor afinidad de las cadenas apolares del emulgente con respecto a las de la fase lipófila ha sido comprobado por diversos investigadores: entre otros (21,14,12).

Griffin(70), trabajando con distintos tipos de fase lipófila y de tensiactivos no iónicos pertenecientes a diversos tipos químicos, con diferentes valores de HLB, llegó a la conclusión de que el HLB requerido varía en función de las concentraciones de los emulgentes y de la fase lipófila y también de la temperatura del emulsionamiento, lo que ha sido confirmado, posteriormente, entre otros, por Schrenzel(85) y por Seiller y cols. (86-90).

Marilier(91) relaciona el concepto de HLB requerido con las características físicas que presenta la emulsión: gotículas más finas y sistema más homogéneo que los que se obtienen a HLB superiores o inferiores, estabilidad máxima a la centrifugación y viscosidad mí-

nima.

Debe hacerse constar aquí que Alvarado(92), como consecuencia de un trabajo sobre gran número de anfifilos y de fases lipófilas, indica que el HLB para el que se observa un máximo de estabilidad en el tiempo no se compagina fácilmente con el HLB requerido y que en el caso de aceites vegetales resulta muy difícil encontrar la emulsión que corresponde al HLB requerido; es decir, que presente a la vez viscosidad débil y tamaño reducido de gotículas.

3. LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN LIQUIDOS
=====

La resistencia (R) de un conductor o de un líquido electrolítico (puede ser una emulsión), que se expresa en ohmios (Ω), es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su sección. Se expresa mediante la fórmula

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

La resistividad (ρ) o resistencia específica es la resistencia entre las caras opuestas del conductor cuando éste es cúbico de arista igual a la unidad: es decir, es el factor de proporcionalidad, que representa la resistencia de una célula de 1 cm^2 de sección y 1 cm de longitud.

La conductancia (C) de un electrolito es el recíproco de la resistencia, y representa la facilidad con que la corriente eléctrica atraviesa el conductor. Se expresa en ohmios recíprocos, o siemens ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = k \frac{S}{l}$$

La conductividad (k) o conductancia específica, es el recíproco de la resistencia específica. De la expresión anterior se deduce:

$$k = C \cdot \frac{l}{S} = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Como en la práctica, tanto l como S son difíciles de establecer con cierta exactitud, suele deducirse experimentalmente el valor l/S para cada célula electrolítica, que se denomina constante de la célula (K), cuya dimensión es cm^{-1} , que se utiliza como factor de corrección en la ecuación

$$k = C \cdot K$$

La unidad de la conductividad en el S.I. es $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ = Siemens. En la práctica se emplean más corrientemente milisiemens (mS) y microsiemens (μ S).

3.1 CONDICIONES DE LA MEDIDA

3.1.1 Calibrado de las células conductimétricas

Las células de medida están constituidas por dos electrodos de platino, en disposición adecuada para los correspondientes requerimientos de la célula (mediciones continuas o discontinuas, en sistemas líquidos o pastosos, etc.), y deben calibrarse frente a soluciones patrón. Suele utilizarse con este fin solución 0,01N de KCl de conductividad bien conocida y tabulada a diferentes temperaturas.

El objeto de la calibración es, como se ha indicado, confirmar si la relación superficie de los electrodos/distancia entre los electrodos, es la correcta y lo que se mide es realmente la conductividad de 1 cm³ de solución. De no ser así, deberán multiplicarse las medidas que con ella se obtengan por un factor de corrección, que corresponde a la relación $\frac{1}{S}$ de la célula utilizada, o constante de la célula.

En la actualidad la mayoría de los conductímetros están provistos de un dispositivo, manual o automático, para la compensación del error de las mediciones, en función la constante de la célula, que por lo general viene ya determinada por el fabricante.

3.1.2 Precauciones a tomar en las mediciones

La utilización de corrientes continuas puede dar lugar a polarizaciones por desplazamiento de iones que, al depositarse sobre los electrodos, cambian, en consecuencia, la resistencia en el interior de la célula (proceso de electrolisis). Para paliar este hecho se recomienda utilizar corrientes alternas, por lo general de bajo voltaje (0.5 volts) y frecuencia alta (hasta apr. 10 KHz).

También se recomienda que los electrodos sean de platino, recubiertos de negro de platino. En estas condiciones se comprueba que las células cumplen muy aproximadamente la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R}$$

en que I representa la intensidad de la corriente a través de la célula y V, el voltaje aplicado¹.

La conductividad de un electrolito es función de la temperatura. Para el caso de soluciones diluidas, y dentro de unos límites de temperaturas, dicha variación es de tipo lineal. De ahí el interés de realizar las determinaciones conductimétricas en recipientes perfectamente termostatados a fin de fijar en cada instante a qué

¹El conductímetro utilizado en el presente trabajo permite utilizar células de platino blanco, porque los efectos de la polarización y capacitancia quedan eliminados, debido a la alta frecuencia de la corriente utilizada.

temperatura se está efectuando la determinación.

Cuando se trabaja en continuo, es importante que la velocidad de paso del líquido a través de la célula sea constante, puesto que el volúmen de líquido es proporcional al número de iones que por unidad de tiempo pasan a través de los electrodos. Por este motivo es importante mantener constante el flujo de líquido y evitar cualquier tipo de turbulencia. Sobre estas bases se ha diseñado el dispositivo de emulsionamiento utilizado para la elaboración de la presente Memoria.

3.2 LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN EL TERRENO DE LAS EMULSIONES

La primera aplicación práctica de la conductividad en el terreno de las emulsiones fué, sin duda alguna, la determinación del sentido de la emulsión, investigándose si la corriente continua de bajo voltaje (3 Volts) es o no conducida por el producto(93,94).

Holzner(95), en 1966, informaba sobre este tipo de ensayos que permitieron por primera vez diferenciar rápidamente y de forma fiable las emulsiones A/O de las O/A, mediante medidas en las que, por incrementos sucesivos de un potencial establecido entre dos electrodos se medió el denominado "potencial de penetración"¹. En estas

¹Potencial en que un amperímetro detecta la primera desviación a determinada sensibilidad.

condiciones, para las emulsiones O/A se obtienen potenciales de penetración menores que para sistemas A/O. El método se mostró interesante para determinar el sentido de las emulsiones, el grado de dispersión y la variación de la estabilidad durante su conservación a diferentes temperaturas, como fué comprobado por diversos autores (96,97,98,etc), pero presenta el inconveniente de que es destructivo, puesto que provoca la separación de la emulsión por electrólisis.

Este hecho es desfavorable en términos generales, pero lo es más particularmente si se plantea la conveniencia de efectuar estudios de variación continuada de la conductividad a lo largo de un proceso de elaboración o de la modificación de estructuras de una emulsión acabada frente a modificaciones de la temperatura.

En la actualidad, la medida de la conductividad utilizando corriente alterna de baja tensión y frecuencia media o alta constituye la prueba más sensible para la predicción de la estabilidad de una emulsión.

Medidas comparativas de la conductividad practicadas a diversos intervalos de tiempo durante el almacenamiento permiten apreciar la modificación de su grado de dispersión, antes de que pueda distinguirse mediante cualquier otro medio de exámen.

Debe advertirse que el método es importante sobre todo con emulsiones que a priori se consideran relativamente estables y mientras las alteraciones no se aprecien a simple vista, puesto que las capas formadas por cremado o separación en grado avanzado se ponen claramente de manifiesto y, por otra parte, podrían falsear la inter-

pretación de los datos conductimétricos.

La conductividad de las cremas inestables de tipo O/A disminuye durante el almacenamiento, mientras que la de las de tipo A/O aumenta.

En la práctica se obtienen buenos resultados de medida al cabo de un reposo total de la emulsión durante 5 a 6 semanas en el caso de almacenamiento a temperatura ordinaria, y de algunos días a 40-45°C.

En emulsiones flúidas, un máximo de información se puede obtener cuando, sin transvasarlas y sin agitarlas, se efectúan dos medidas, una en la mitad superior y otra en la mitad inferior del recipiente. Si los valores son análogos o muy próximos al valor inicial, medido al cabo de 30 minutos de preparada la emulsión, ello significa que ésta ha permanecido estable, pero si el producto tiene tendencia a cremar en una emulsión O/A, se obtienen dos valores diferentes: el de la capa superior, más rica en fase lipófila, es más bajo, mientras que el de la capa inferior es más alto. El valor inicial (a los 30 minutos) se sitúa entre los dos (99,100).

3.3 APLICACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD A LA FIJACION DEL HLB REQUERIDO

Roussos menciona (100) que, con los valores de conductividad correspondientes a formulaciones análogas de una emulsión agua-tensiactivo-fase lipófila preparada a diversos HLB se puede obtener la curva conductividad frente al HLB y definir en ella con bastante precisión las

zonas de las emulsiones A/O y O/A, con la posibilidad de existencia, entre ambas, de emulsiones múltiples (A/O/A)¹ (Fig.9).

Para las emulsiones O/A, las observaciones macro y microscópicas sitúan a las emulsiones más finas y estables en el punto de máximo cambio de pendiente de la curva, cuando se llega a la zona de emulsiones O/A: el HLB correspondiente a esta zona puede considerarse como el HLB requerido por la fase lipófila para la familia química de tensiactivos utilizados. Por el contrario, si se emplean tensiactivos no iónicos de distinta naturaleza química, se pueden encontrar, para la misma fase lipófila, valores de HLB requeridos bastante diferentes. Así por ejemplo, una parafina líquida que presenta un HLB requerido de 8.5 cuando se elabora con alcoholes oleocetílicos polioxietilénicos, presenta un HLB requerido de 11.5 si la emulsión se prepara con nonilfenoles polioxietilénicos. Como se puede apreciar, existe aquí una discordancia con Marszall(84) (Ver 3.3.1).

El mismo autor da cuenta de que en series análogas de emulsiones preparadas con concentraciones diversas de emulgente no iónico, las curvas conductividad/concentración de emulgente son de los dos tipos que se muestran

¹Roussos no indica taxativamente, en este punto, la naturaleza del emulgente ni de la fase lipófila del ejemplo correspondiente a la figura (posiblemente se trata de parafina líquida y mezcla de nonilfenoles polioxietilénicos). Asimismo, tampoco hace referencia a la conductividad del agua utilizada en el ensayo.

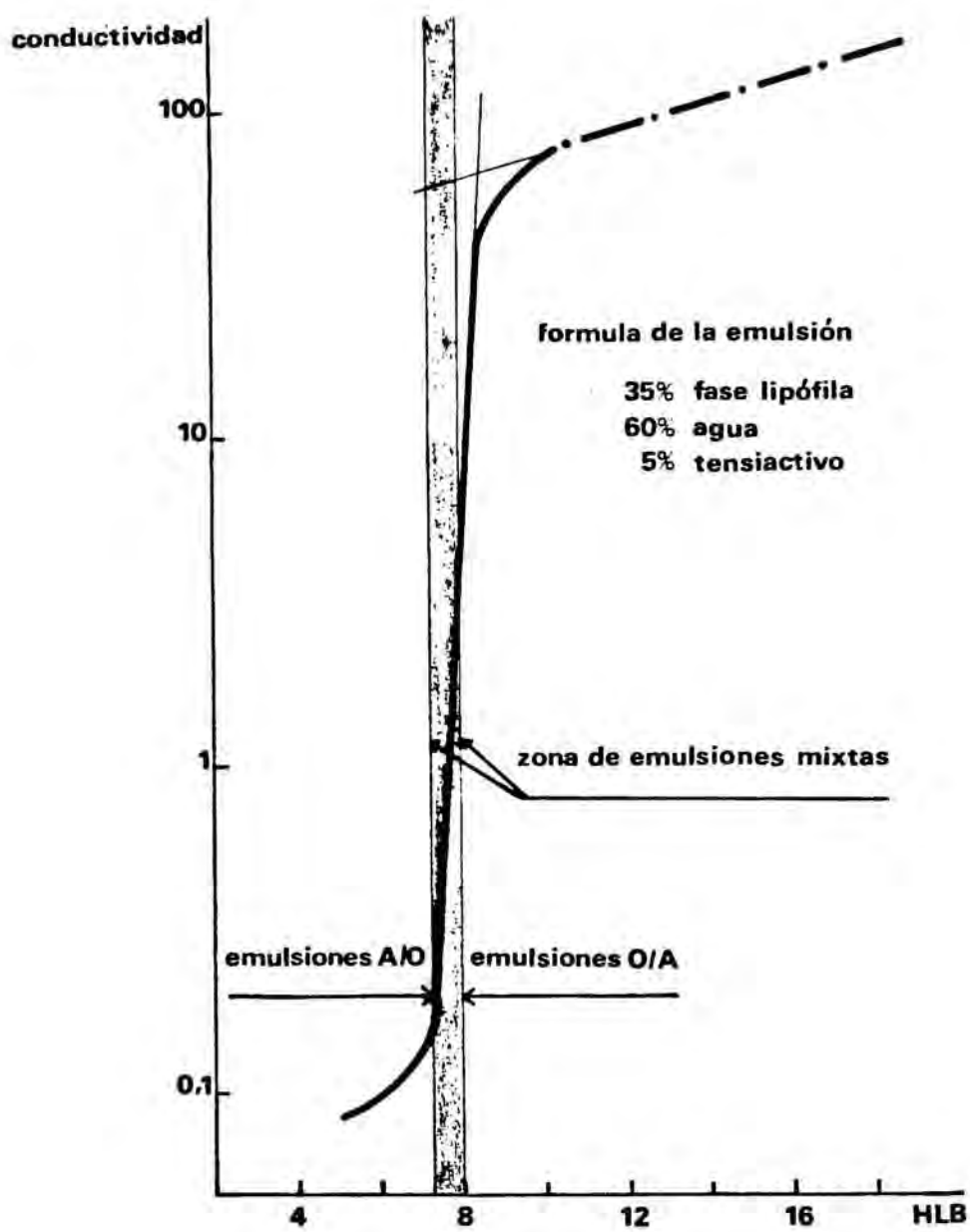


Fig.9

Conductividad en función del HLB

en la figura 10:

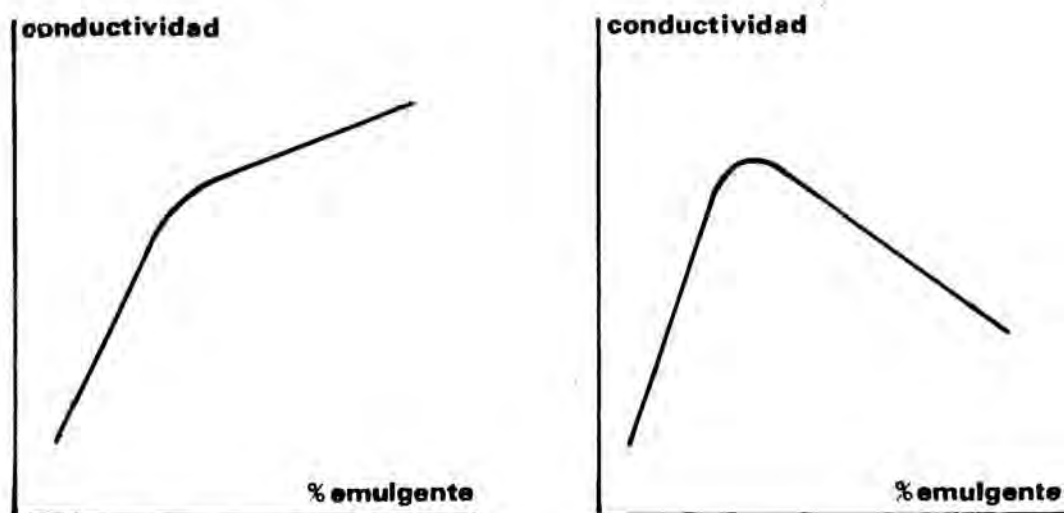


Fig.10

Al aumentar el emulgente se incrementa la conductividad, mejorando a la vez la estabilidad de la emulsión. En el óptimo, que se confirma por los caracteres macro y microscópicos, la conductividad continúa aumentando, pero mucho más lentamente o se observa una disminución, acompañada de una desestabilización de la emulsión¹.

Estos mismos hechos son descritos por Depraëtère y colabs. (60), refiriéndose concretamente a una emulsión prepara-

¹En el caso de tensiactivos iónicos la conductividad aumenta con la concentración, pero el trazado de la curva permite raramente definir la cantidad mínima necesaria para alcanzar el óptimo de estabilidad, porque el aumento de conductividad debido a un contenido superior en tensiactivo iónico, enmascara el aumento debido a la mejora de la estabilidad.

da al 20% de parafina líquida, con 5% de emulgente no iónico¹ en una gama de HLB comprendida entre 7 y 11.

La resistividad de las emulsiones preparadas a HLB bajo es muy elevada y decrece progresivamente al aumentar el HLB, hasta un punto en que se estabiliza (Fig. 11). La curva presenta tres tramos, de los que el intermedio corresponde a una zona de transición entre los dos sistemas A/O y O/A, que puede ser calificada de zona de inversión de fase y que contiene las emulsiones más estables y encuadran a la emulsión en el HLB requerido. El punto de inversión de fase es aquel a partir del cual la derivada o pendiente de la curva de resistividad no varía prácticamente. Este punto, que puede ser determinado por construcción gráfica, corresponde a una localización precisa del HLB requerido.

Si la concentración en emulgente es insuficiente la curva de variaciones de resistividad no tiene significación y refleja, sencillamente, la resistividad de la fase cuantitativamente más importante, que en este caso es el agua. Al aumentar la concentración del emulgente las curvas presentan el perfil mencionado con anterioridad, y se aprecia que el punto de inversión de fases va disponiéndose en un HLB tanto más elevado cuanto la concentración en emulgente es mayor (Fig. 12).

Según los autores, los resultados obtenidos en función

¹Brij 92^R: alcohol oleílico-polioxietileno(2) (HLB 4.9) y Brij 96^R: alcohol oleílico-polioxietileno(10) (HLB 12.4)

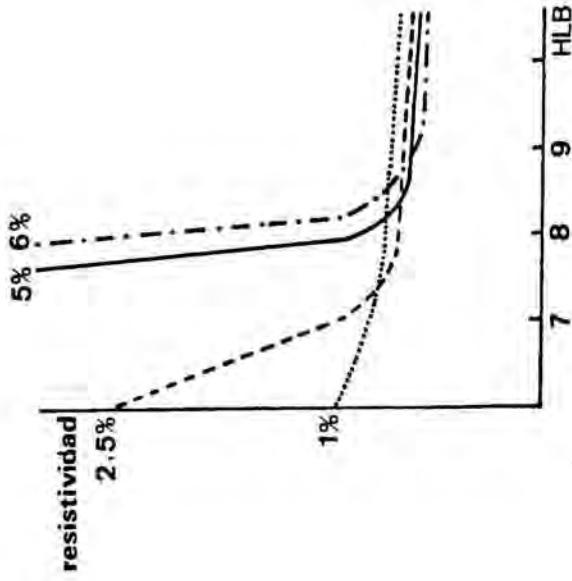


Fig.12

Curva de resistividades eléctricas de emulsiones, en función del HLB, para diferentes porcentajes de tensiactivos De Depraétère (60)

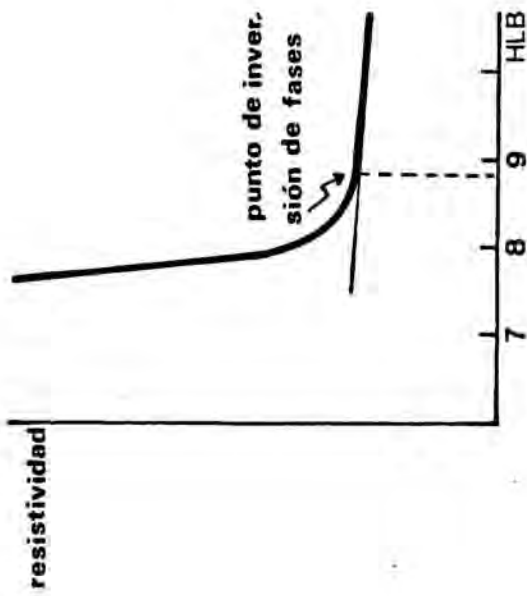


Fig.11

Curva de resistividades eléctricas de emulsiones, en función del HLB del tensiactivo De Depraétère (60)

de la resistividad eléctrica y, por lo tanto, de su recíproco, la conductividad, ponen de manifiesto que para HLB inferiores al HLB requerido, la mezcla de tensiactivos que constituyen la película interfacial es de predominio lipófilo, es decir, su coeficiente de reparto

$$\frac{C_L}{C_H} = \frac{\text{Concentración en la fase lipófila}}{\text{Concentración en la fase hidrófila}}$$

es superior a la unidad, y favorece la formación de emulsiones de tipo A/O.

Para HLB correspondiente al HLB requerido, en que $C_L/C_H \approx 1$ el equilibrio hidrófilo-lipófilo es idéntico para ambas fases y podría ser calificado de isofilia de la mezcla de anfifilos para el aceite y para el agua, lo que significa que la mayor parte del emulgente es común a ambas fases, situándose, en consecuencia, en la interfase. Este equilibrio hidrófilo-lipófilo caracteriza fundamentalmente el estado de inversión de fase, pues a este nivel la mezcla de anfifilos tiene una tendencia igual a emulsionar el agua en la fase lipófila que a la inversa. Permite, además, comprender mejor el pequeño tamaño de las gotículas dispersas a este nivel (101). Según Depraëtère y colabs., en el límite, cuando la cantidad de tensiactivo es suficiente, puede plantearse la cuestión de si las emulsiones en el HLB requerido son todavía verdaderamente emulsiones, puesto que el tamaño de las gotículas tiende a anularse, y lo mismo sucede con la tensión interfacial, por lo que es posible que las emulsiones más próximas al HLB requerido estén constituidas por una mezcla de microgotículas emulsionadas y por una estructura laminar (102).

Para HLB superior es al requerido en que $C_L/C_H < 1$, la pareja de anfifilos tiene tendencia hidrófila, correspondiendo la resistividad muy próximamente a la de una fase continua acuosa. Pero a medida que el HLB aumenta, el emulgente presenta mayor tendencia a disolverse o dispersarse en el agua mejor que en la interfase, por lo que la película interfacial es menos densa que en el HLB requerido, pero los glóbulos de la fase lipófila no presentan tendencia a la coalescencia, contrariamente a lo que sucede en HLB inferiores al HLB requerido, quizá debido a que la energía libre superficial es en este último caso mucho mayor.

3.3.1 Punto de inversión de las emulsiones

Aunque en nuestro trabajo el proceso completo de la elaboración de las emulsiones por inversión de fase tiene lugar a la temperatura de 60°C, un antecedente interesante del mismo lo constituyen las investigaciones acerca del punto de inversión de la emulsión (EIP: "emulsión inversión point") a temperatura ambiente, desarrollados a partir de 1975 por Marszall (84,103).

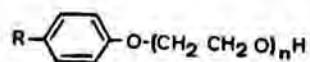
Según este autor, la determinación del EIP a temperatura constante, pero a niveles diferentes de HLB, puede mostrar las características de hidratación de la película interfacial del tensiactivo y es interesante para la selección previa de emulgentes potenciales. Define el EIP como el punto en que la emulsión compuesta por agua, emulgentes y fase lipófila cambia de sentido, desde A/O a O/A, a 20°C. Por lo tanto, el EIP representa el número de mililitros de agua añadida por mililitro de fase oleosa cuando se produce la in-

versión. El EIP puede proporcionar información acerca de los tipos de emulgente y fase lipófila, y de la concentración del emulgente.

El punto de inversión de la emulsión se determina conductimétricamente, añadiendo incrementos de 1 ml de agua sobre 50 ml de la fase lipófila en la que se disuelven o dispersan previamente los emulgentes en una proporción de 2 a 4%. Los primeros mililitros de agua, por lo general, forman una emulsión A/O, debido a que la proporción de fase lipófila favorece este resultado. A continuación, un abrupto incremento de la conductividad indica que se ha producido la inversión de fase, con formación de emulsión de tipo O/A. Trabajando con parafina líquida y utilizando como emulgentes una serie de nonilfenoles etoxilados¹, Marszall estableció(103) que, para la fase lipófila indicada, el cambio de conductividad en función del EIP

¹Serie Steinapal HW, de Rewo. Se indican los HLB calculados de acuerdo con la fórmula de Griffin:

Steinapal HW 3:	Nonilfenol-polioxietileno(3)	HLB: 7.5
"	5: Nonilfenol-polioxietileno(5)	" :10
"	8: Nonilfenol-polioxietileno(8)	" :12.3
"	14: Nonilfenol-polioxietileno(14)	" :14.7
"	25: Nonilfenol-polioxietileno(25)	" :16.7



R: -C₉H₁₉

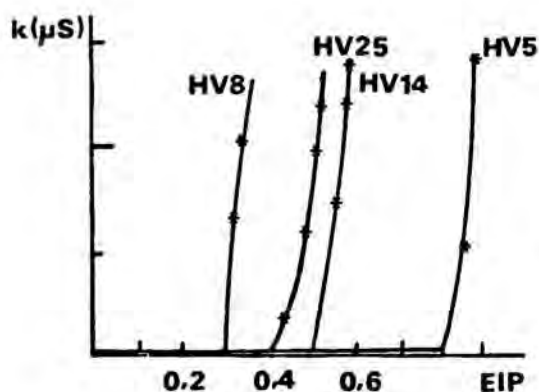
depende de los tensiactivos utilizados (Fig.13-A) y que el EIP varía con la naturaleza de los anfifilos (Fig.13-B) y con su concentración (Fig.13-C). El EIP se incrementa, o en otras palabras, el volumen de fase lipófila a que se produce la inversión se hace menor con emulgentes lipófilos (HLB bajos), y lo contrario sucede cuando se emplean emulgentes hidrófilos (HLB altos): en este último caso, el punto de inversión de la emulsión decrece hasta una concentración crítica, en la que el volumen de fase oleosa en el punto de inversión permanece constante.

Cuando en lugar de un solo tensiactivo se usan mezclas, sucede lo mismo: por lo general, si existe un óptimo para un anfifilo determinado, suele existir también un óptimo similar para mezclas de anfifilos (84) (Fig.14).

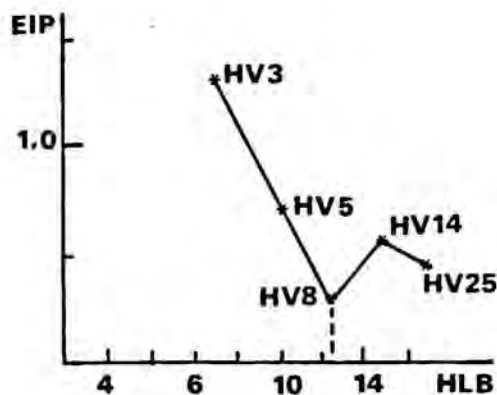
3.4 CURVA CONDUCTIMETRICA DE FORMACION DE LAS EMULSIONES

En 1976, Brandau y Bold (104) diseñaron un dispositivo con el que se pueden seguir los cambios de conductividad frente a temperatura, que se producen durante el proceso de formación de una emulsión O/A, que aplicaron inicialmente al estudio de la formación del "Unguentum emulsificans aquosum" (DAB 7), crema cuya fase lipófila está constituida por hidrocarburos, en la que se utiliza como emulgente una asociación de un tensiactivo iónico con alcohol cetostearílico, espesante no iónico:

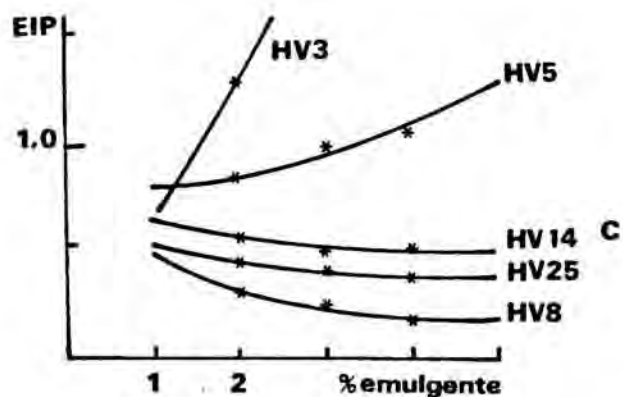
Alcohol cetostearílico, autoemulgente.....	9.0%
Parafina líquida, viscosa.....	10.5%
Vaselina blanca.....	10.5%
Agua purificada.....	70.0%



A Cambio de conductividad en función del EIP para varios Steinapals (inicialmente, 2% p/p en la fase oleosa).



B E/P en función del HLB para emulgentes simples (Steinapals) (inicialmente, 2% p/p en la fase oleosa)



C Efecto de la concentración del emulgente (Steinapal) sobre el EIP

Fig.13

De Marszall(103)

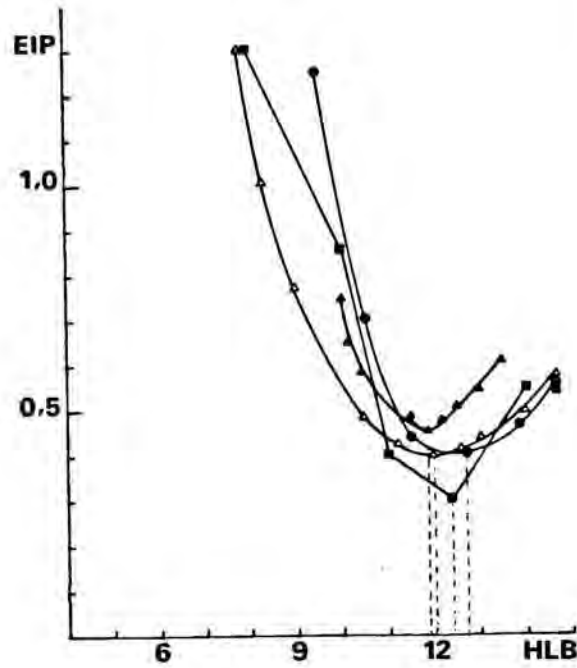


Fig.14

Valor EIP para mezclas de anfifilos

- Span/80 nonilfenol-POE(14)
- ▲ Nonilfenol-POE(5)/Cremophor EL
- △ Nonilfenol-POE(3)/Nomefenol-POE(14)
- Nonilfenol-POE(x)

Los emulgentes se colocan previamente en la fase de parafina líquida (2% p/v)
De Marszall(84)

El procedimiento preparativo consiste en añadir a la mezcla lipófila, fundida a 70°C, el agua previamente calentada a la misma temperatura, agitando a continua ción, hasta enfriamiento.

El dispositivo propuesto por Brandau y Bold, que se esquematiza en la fig.15 permite obtener la gráfica conductividad/temperatura del proceso de formación de la crema durante un enfriamiento paulatino y constante (1°C/minuto) de la mezcla inicial de los componentes, mediante los elementos F, J, K, H y L del esquema. El conductímetro trabaja con corriente alterna de 0.5 volts y una frecuencia de aproximadamente 400 Hz.

La fig.16 muestra las curvas de conductividad obtenidas mediante tres variaciones del proceso:

I.- Sobre la fase lipófila, fundida a 70°C, se vierte el agua calentada a la misma temperatura, en cuatro porciones separadas por intervalos de 30 segundos. Ag itación: 0.5 m/seg. Se comienza el enfriamiento al cabo de 5 minutos, hasta alcanzar la temperatura de 20°C.

II.- Se opera de la misma manera: Velocidad de agita ción: 1 m/seg.

III.- Se utiliza una instalación de emulsionamiento en frío Cryo-Mix, añadiendo el agua a 20°C sobre la mezcla lipófila fundida a 70°C, en un tiempo de 2 minutos en el grado 0.2 a la velocidad I. Velocidad de agitación del mezclador: 0.5 m/seg.

Las curvas de conductividad muestran diferencias a par tir de la temperatura de inversión, que es la misma pa ra los tres ensayos (58°C), lo que pone de manifiesto la importancia que, en las condiciones de la experien-

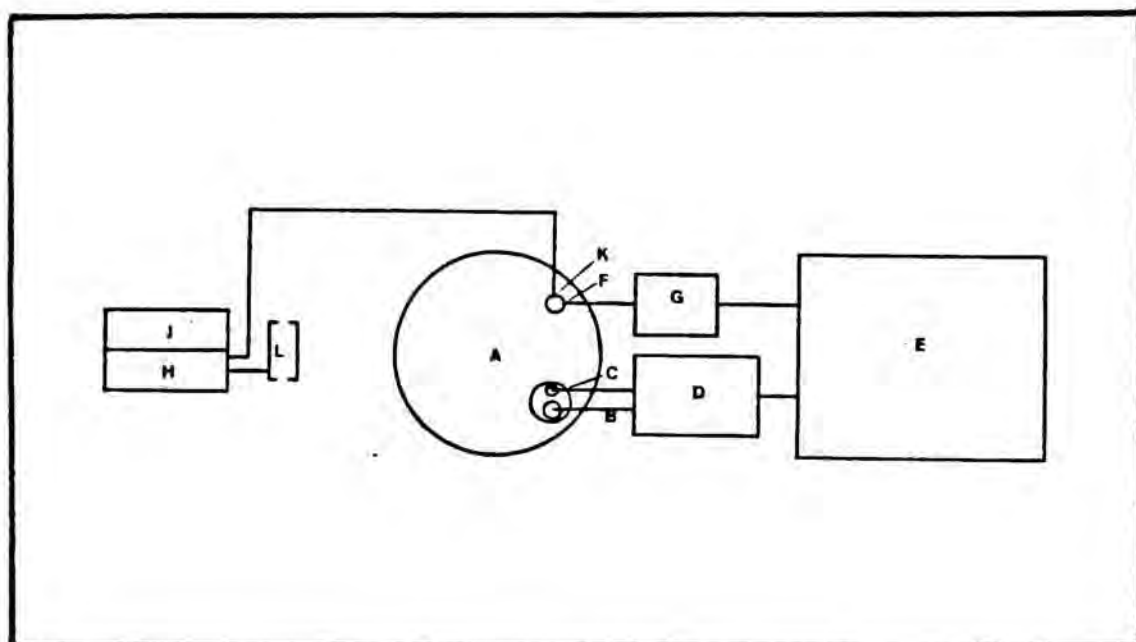
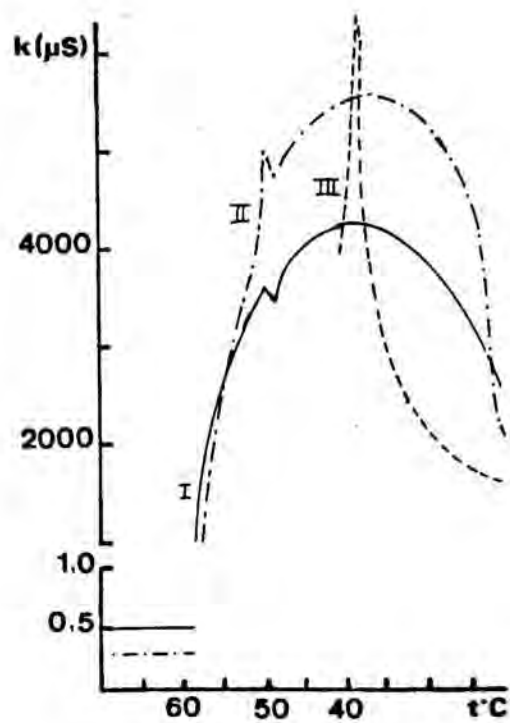


Fig.15

- 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



Fig,16

Curvas conductimétricas a temperatura creciente del unguentum emulsificans aquosum. de Brandau y Bold(104). Véase texto.

cia, tiene el aporte energético cinético por unidad de tiempo.

En un segundo trabajo, esta vez con una crema elaborada con emulgente no iónico (alcohol graso polioxiético no especificado) (105), las gráficas obtenidas para diversas variantes en cuanto a orden de mezcla de las fases, temperatura inicial de mezcla y, en su caso, de homogeneización de la emulsión básica, velocidad de agitación, etc., indican que existe posibilidad de comprobar la similitud de la producción en los problemas que plantea la transposición de escala de formulaciones, previamente establecidas en los laboratorios industriales de investigación y desarrollo, al tamaño industrial, así como de aplicar el procedimiento al control durante el proceso de producción a una misma escala.

Los mismos autores han trabajado en la significación de las curvas conductimétricas que se producen al aplicar incrementos constantes de temperatura a emulsiones terminadas, mediante un dispositivo similar al descrito (106-108), que ha sido comercializado por la Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (Weilheim) (109). De los trabajos publicados parece desprenderse que el método puede presentar interés en el terreno de la determinación de los caracteres de estabilidad de los productos y prestar buenos servicios en cuestiones relacionadas con el control de proceso y problemas de transposición de escala.

No entramos en su descripción, puesto que las curvas conductimétricas proporcionadas por el procedimiento no son de formación sino encaminadas a captar los procesos

de alteración del producto, sometido a una carga térmica creciente, y lo mismo sucede con la técnica de evaluación de la estabilidad propuesta por Garti y colabs. (110) que se basa en la medida de la conductividad eléctrica durante ciclos cortos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. La curva de conductividad obtenida durante el segundo ciclo de calentamiento es más baja y casi paralela a la primera. Cuanto mayor es la diferencia entre las dos curvas del ciclo de calentamiento, tanto menor es la estabilidad de la emulsión. Los autores establecen un índice de "estabilidad relativa" (Δ/h) e indican que el método presenta buena correlación con los ensayos de estabilidad estándar.

Nuestro interés por el método de Brandau y Bold reside en que el dispositivo que proponemos en el presente trabajo fué inspirado por sus publicaciones, aunque ha sido modificado sustancialmente para desarrollar una idea que difiere de la expuesta por dichos autores.

4. PARTE EXPERIMENTAL

=====

4.1 ANTECEDENTES PROXIMOS

En un trabajo precedente(111), estudiamos la curva conductimétrica determinada durante el proceso de formación de una emulsión flúida O/A de parafina líquida en agua de baja conductividad, elaborada por inversión de fase, utilizando como emulgente mezclas de Tween 80 y Span 80 en una gama de valores de HLB comprendida entre 8 y 11.

Para este estudio preliminar se eligió una fórmula constituida por 20% p/p de parafina líquida, 2-5% p/p de mezclas emulgentes y c.s. de agua de baja conductividad (15-30 μS , a 60°C).

La adición de la fase acuosa a la mezcla de fase lipófila+emulgente se efectuó en condiciones estandarizadas de temperatura (60°C), velocidad de flujo, velocidad de agitación, posición del agitador, geometría del emulsionador, etc., para lo que se diseñó un dispositivo de emulsiónamiento conectado a un registrador de la conductividad del líquido a lo largo del proceso de formación de las emulsiones, que, con algunas modificaciones, es el empleado para el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo y se detalla en 4.2.

En el estudio mencionado, las gráficas obtenidas correspondían al tipo general que se representa en la fig.17, en la que se indican los "parámetros conductimétricos" que en dicho trabajo se consideraron interesantes para el seguimiento del proceso formador en cuanto a sus características y, posiblemente, en cuanto a la predicción de la estabilidad física de la emul

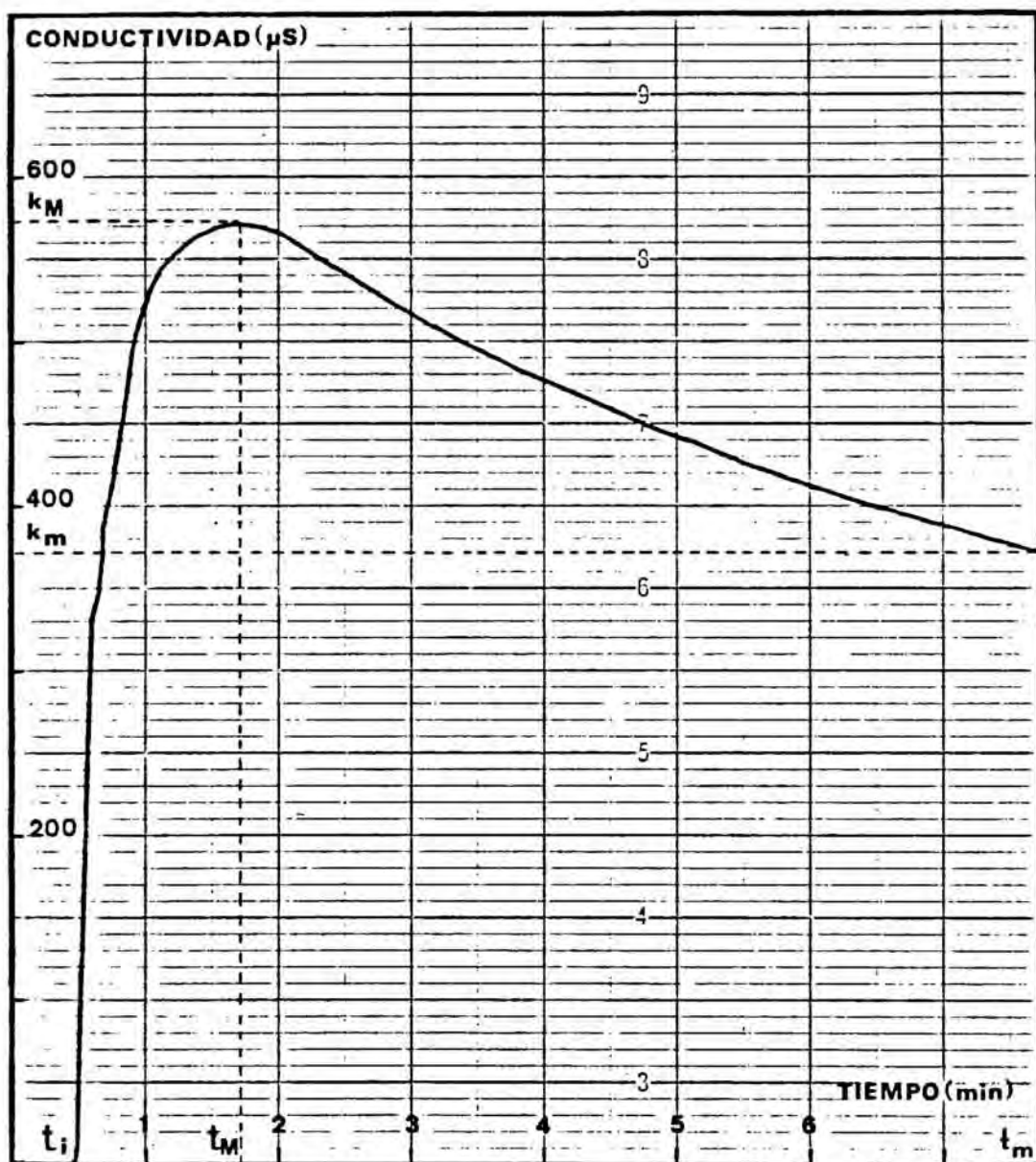


Fig.17

Curva conductimétrica de formación de una emulsión agua-emulgente no iónico-fase lipófila y parámetros conductimétricos.

t_i : Tiempo de iniciación de la conductividad (inicio de la inversión)

t_M : Tiempo preciso para alcanzar la conductividad máxima (k_M)

k_M : Conductividad máxima (emulsión primaria)

t_m : Tiempo preciso para completar la fórmula en las condiciones de la experiencia

k_m : Conductividad de la emulsión final

Temperatura de trabajo 60°C

sión.

4.1.1 Plan de trabajo

En el presente trabajo pretendemos completar el estudio previo de referencia, ampliándolo a una gama más extensa de tensiactivos y de fases lipófilas y considerarlo críticamente en relación con los "parámetros conductimétricos" en él establecidos en principio. Para ello se comienza estableciendo las características del dispositivo de trabajo(4.2), técnica operatoria(4.3) y productos empleados(4.4).

En una primera fase(4.5) se estudian las características conductimétricas y estabilidad térmica de una emulsión tipo de parafina líquida con 20% p/p de fase lipófila, elaborada con 4% p/p de un emulgente constituido por mezclas de Tweens y Spans a diferentes HLB y se establece el concepto de HLB idóneo: HLB más favorable en cuanto a la formación y estabilidad de las emulsiones para cada emulgente utilizado. De esta manera, el emulgente que da lugar al sistema más estable de entre todos los grupos de emulsiones, puede asimilarse al HLB requerido por la fase lipófila, de acuerdo con el concepto de Griffin. Las pruebas experimentales ponen de manifiesto la relación que existe, en cada caso, entre el HLB idóneo y los "parámetros conductimétricos" de la curva de formación de las emulsiones por el proceso de inversión de fase. El tiempo de inicio de la inversión (t_i), indica mejores condiciones de formación cuanto más corto es. Por su parte, la magnitud del tiempo preciso para alcanzar la inversión (t_M), es también, tanto menor cuanto mayor es la facilidad de formación

de la emulsión¹. Por último, es importante la relación que existe entre los valores absolutos de la conductividad en el tiempo t_M y la que corresponde a la emulsión terminada (k_M/k_m). Para cada emulgente, este valor es máximo en el HLB idóneo y señala a la emulsión cuyas características de formación son fáciles y que muestra la mayor estabilidad térmica. Los valores t_i , t_M y k_M/k_m se establecen, según la técnica utilizada, a 60°C.

En la segunda fase(4.6), se amplía el estudio a otros productos lipófilos, diferentes a la parafina líquida: concretamente a miristato de isopropilo, Miglyol 812 y aceite de almendras dulces, con resultados análogos a los obtenidos en 4.5.

El valor comparativo de los parámetros conductimétricos, relacionados con la naturaleza de los anfifilos y fases lipófilas, se contrasta en todos los casos frente a posibles influencias derivadas de la calidad de los productos y de las condiciones de las experiencias y validan la técnica propuesta en cuanto a su aplicabilidad y fiabilidad.

Finalmente, en 4.7, se aplica la técnica conductimétri-

¹Dadas las características de la técnica utilizada, los valores de tiempo son proporcionales a las cantidades en volumen de fase acuosa adicionadas en cada momento a la mezcla de fase lipófila+emulgente.

ca a la elaboración de diagramas ternarios de equilibrio de fases, para establecer la localización de la zona de emulsiones estables, a diferentes concentraciones de fase interna y emulgente, en el HLB requerido, en función del valor k_M/k_m , para las cuatro fases lipófilas consideradas en la Memoria.

4.2 DISPOSITIVO DE TRABAJO

El dispositivo de trabajo utilizado para el establecimiento de las curvas conductimétricas que se producen durante el proceso de formación se esquematiza en las fig.18y 19. 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 conductividad del líquido en proceso de emulsionamiento, constituido por una célula de medida acoplada a un registrar de la conductividad. 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 fase lipófila+emulgente desde un depósito, en flujo constante a velocidad previamente regulada. La temperatura de las fases disperante y dispersa se mantiene invariable mediante un sistema regulador termostático.

A continuación se relacionan detalladamente los elementos del dispositivo mencionado.

4.2.1 Recipiente de emulsionamiento

Consiste en un vaso de vidrio Pyrex, de forma alta, de 500 ml de capacidad (150 mm de altura x 82 mm de diámetro interno) al que va acoplado, mediante las oportunas soldaduras, el dispositivo de medida de la conductividad (Fig.20).

El dispositivo de medida de la conductividad está cons

Figs. 18 y 19

Fig.18 Esquema básico del dispositivo de trabajo

Fig.19 Esquema enalzada del dispositivo de trabajo

A.- Recipiente de emulsiónamiento

B.- Agitador sincrónico

C.- Baño termostataado

D.- Regulador de temperatura

E.- Dispositivo de vertido de la fase acuosa, con pipeta reguladora del flujo(K)

F.- Bomba peristáltica

G.- Célula conductimétrica

H.- Conductímetro

I.- Registrador gráfico de la conductividad eléctrica

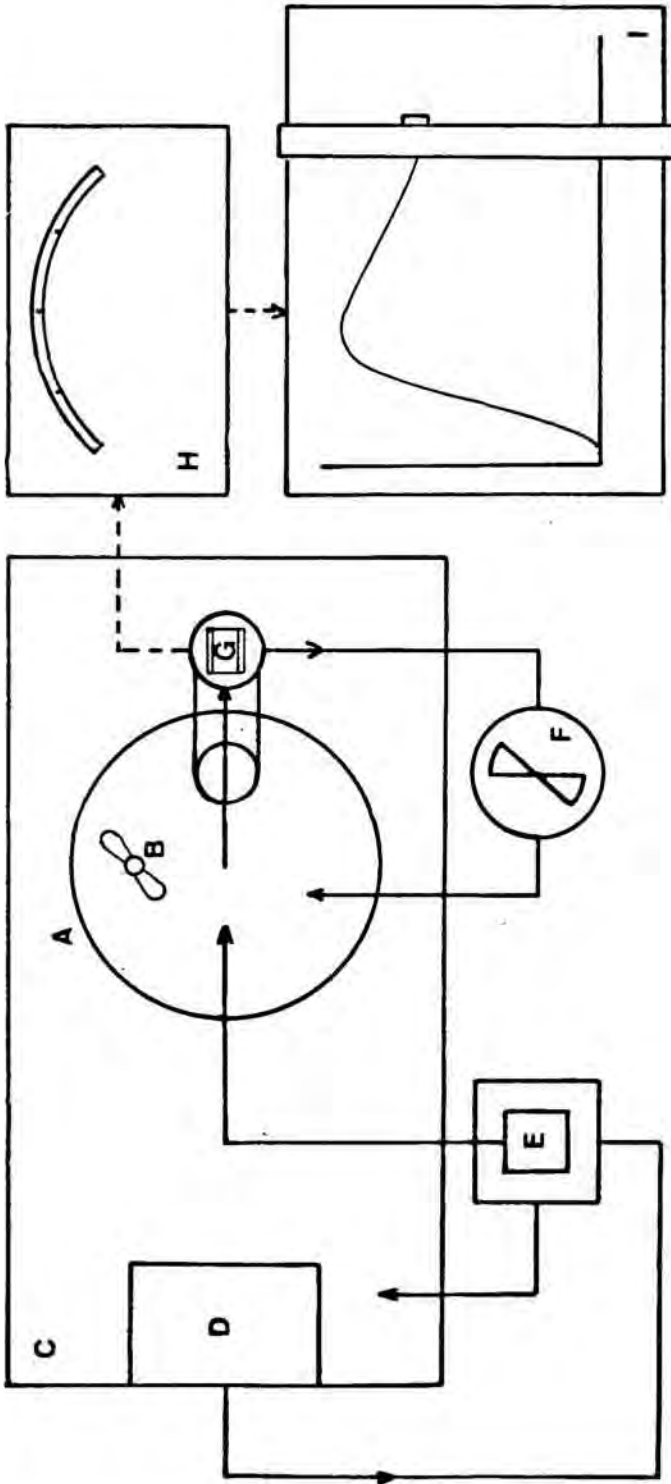


Fig. 18

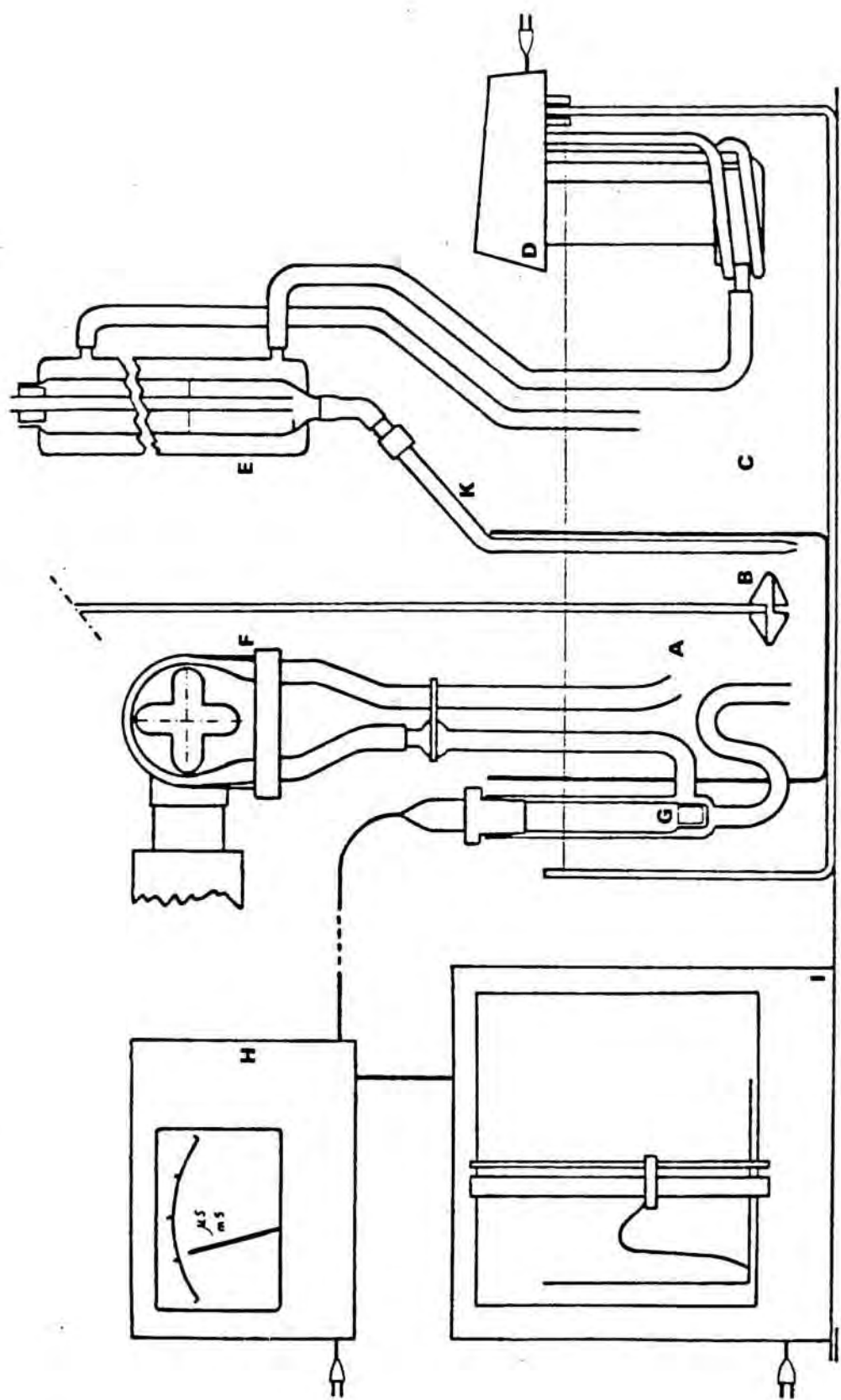


Fig. 19

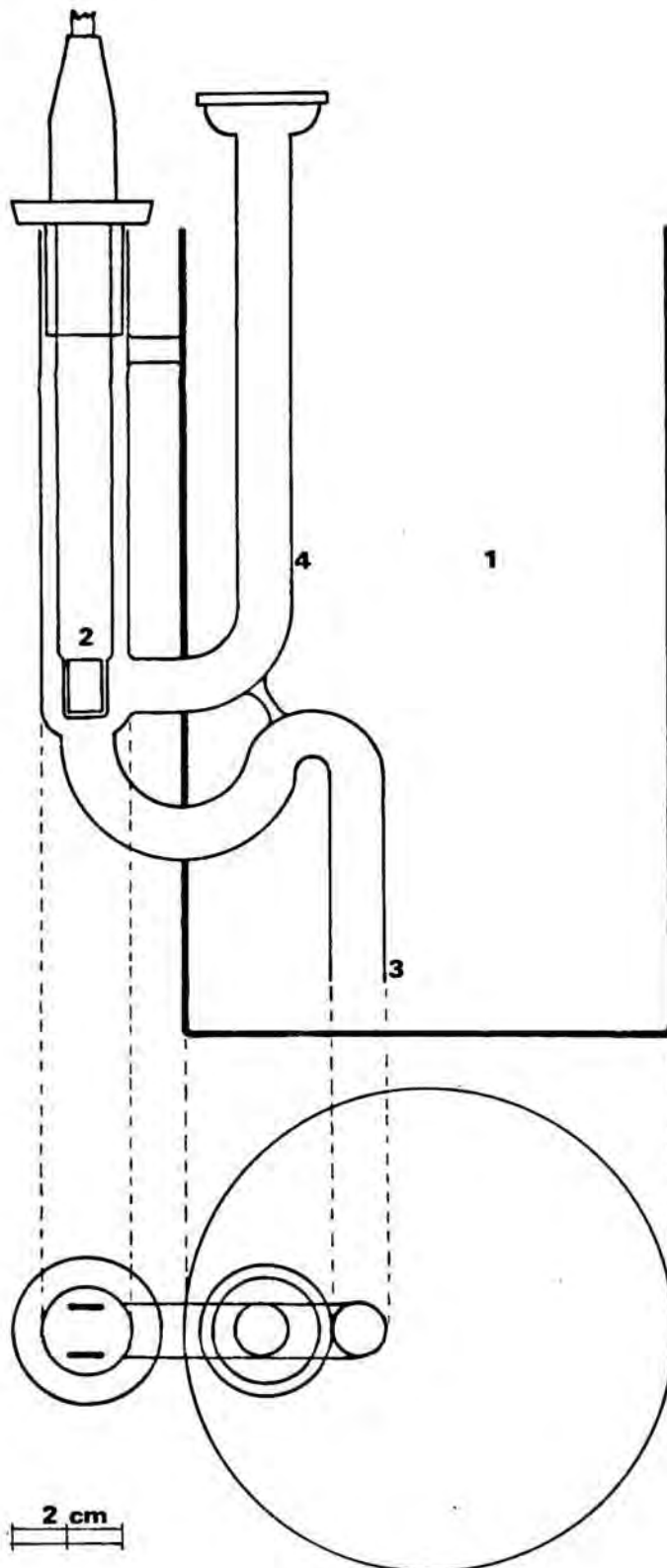


Fig.20

- 1.- Recipiente de emulsionamiento
- 2.- Célula de medida de conductividad
- 3.- Tubo captador
- 4.- Tubo de reciclaje

tituído por un tubo de vidrio Pyrex, de 12.5 mm de diámetro interno, en el que encaja herméticamente la célula conductimétrica de medida. En su parte inferior lleva soldado un tubo captador doblemente acodado, de vidrio Pyrex, de 6 mm de diámetro interno, que penetra en el interior del recipiente de emulsionamiento. Su misión consiste en conducir el líquido emulsionado hasta la célula conductimétrica en forma de flujo laminar y reciclarlo a continuación al recipiente de emulsionamiento. El reciclado se efectúa a través de un tubo lateral de vidrio Pyrex, de 6 mm de diámetro interno que discurre verticalmente en el interior del recipiente de emulsionamiento, al que se ajusta, mediante un ensamblaje Rotulex (Pyrex 5091), un tubo de caucho de silicona de 6 mm de diámetro interno y 9 mm de diámetro exterior, conectado con una bomba peristáltica Heidolph RZR 2, a cuyo través revierte el líquido al recipiente de emulsionamiento.

Para los ensayos efectuados en este trabajo, la magnitud del flujo en la célula de medida se ha fijado en 50 ml/minuto, que permite que la célula se halle totalmente inmersa en el fluido muestreado al cabo de 1.5 segundos de iniciada la succión. Este tiempo se ha elegido debido a que el registrador gráfico empleado presenta un tiempo de latencia análogo. De esta manera se hace coincidir el primer valor de la conductividad medida con el origen de coordenadas en las gráficas conductividad/tiempo.

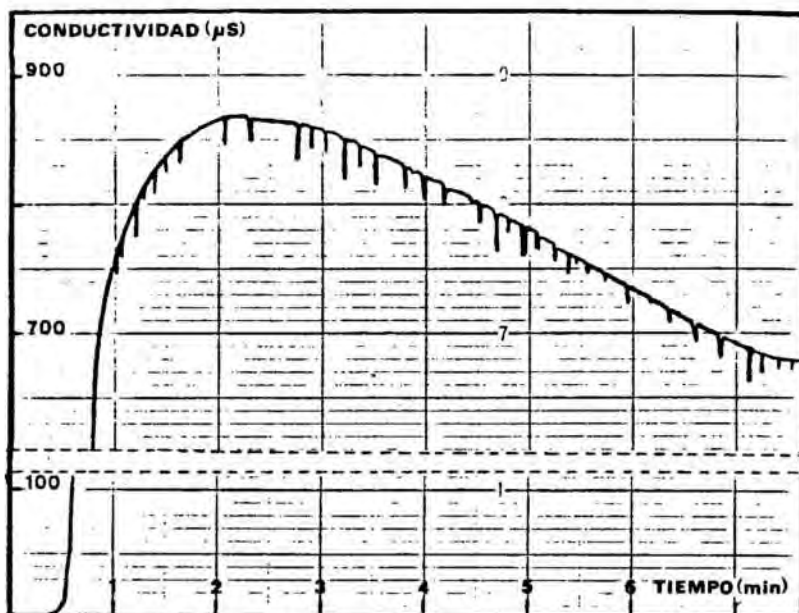
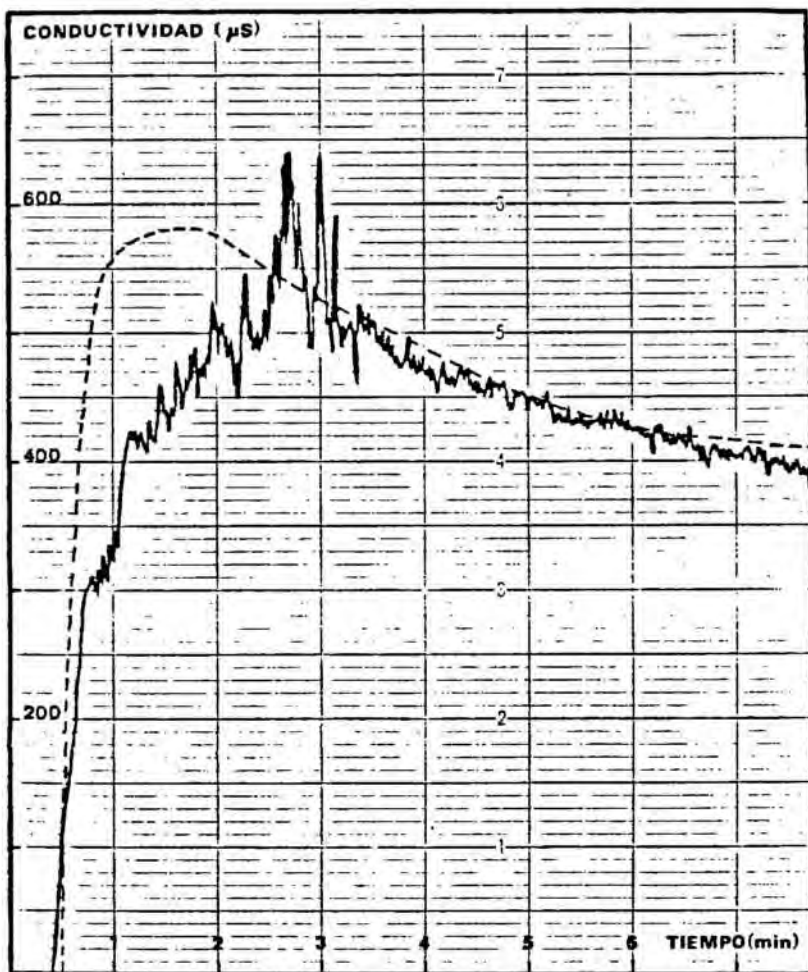
El diseño de este dispositivo permite efectuar las medidas de conductividad de manera regular, debido a que, como se ha indicado, la célula recibe un flujo homogéneo, no turbulento, y a la vez exento de posibles

burbujas de aire, que quedan retenidas en el codo superior del tubo captador. Estas precauciones son precisas para asegurar la reproductibilidad de las gráficas conductimétricas. En la fig.21 se reproduce una gráfica obtenida con la célula inmersa directamente en el emulsionador durante el proceso de formación: la turbulencia del líquido da lugar a grandes irregularidades en la gráfica durante el proceso de inversión, que pueden apreciarse comparativamente con el calco punteado en la misma, elaborada con el dispositivo que se propone. En la gráfica de la fig.22 se observan, así mismo, gran número de picos negativos provocados por la presencia de pequeñas burbujas de aire cuando se utilizó un tubo captador con un solo codo.

La fijación de este dispositivo al recipiente de emulsionamiento mediante tres puntos de soldadura que da al conjunto una estructura compacta, cómoda para el manejo y totalmente necesaria para conferirle la resistencia precisa para las operaciones de manejo, limpieza, etc.

4.2.2 Célula conductimétrica y registro de la conductividad

Para la medida de la conductividad se ha utilizado una célula de inmersión Radiometer PP 1042, conectada a un conductímetro Radiometer CDM3, que trabaja en corriente alterna, a 250 mV y con una frecuencia de aproximadamente 10 KHz, condicionada por el aparato de medida en la escala que comprende la zona de las experiencias efectuadas. El conductímetro está conexasionado por una parte, a la célula de medida y por otra, a un Registrador Riken Denshi F-43(x,y/t), del que se emplea un



Figs. 21 y 22

solo canal, con objeto de establecer las gráficas de conductividad en función del tiempo de emulsionamiento, que es proporcional al volumen de fase acuosa emulsionada en cada momento.

4.2.3 Dispositivo de vertido de la fase acuosa

La fase acuosa vierte en el recipiente de emulsión mediante una pipeta, desde un recipiente tubular de vidrio Pyrex, de 550x50 mm, rodeado por una envolvente por la que circula agua a la temperatura de la experiencia, que en todos los ensayos ha sido de 60°C.

Un dispositivo de nivel constante mantiene la regularidad del flujo, que se ajusta al volumen/tiempo necesario mediante pipetas calibradas para un desagüe normalizado, que en la mayoría de los ensayos ha sido de 0.83 ml/seg. (Fig.19-K).

El vertido se efectúa en un punto próximo al agitador, siempre el mismo.

4.2.4 Agitador

El conjunto del dispositivo de trabajo se completa con un agitador sincrónico Heidolph RZR1, cuyo terminal se ha diseñado para estas experiencias de manera que se produzcan corrientes tangenciales intensas, que favorecen el emulsiónamiento. La experiencia ha demostrado que, además, la incorporación de burbujas de aire, en las condiciones de trabajo, es mínima (Fig.23).

Con objeto de normalizar las experiencias, el agitador se dispone en todas ellas en posición excéntrica y

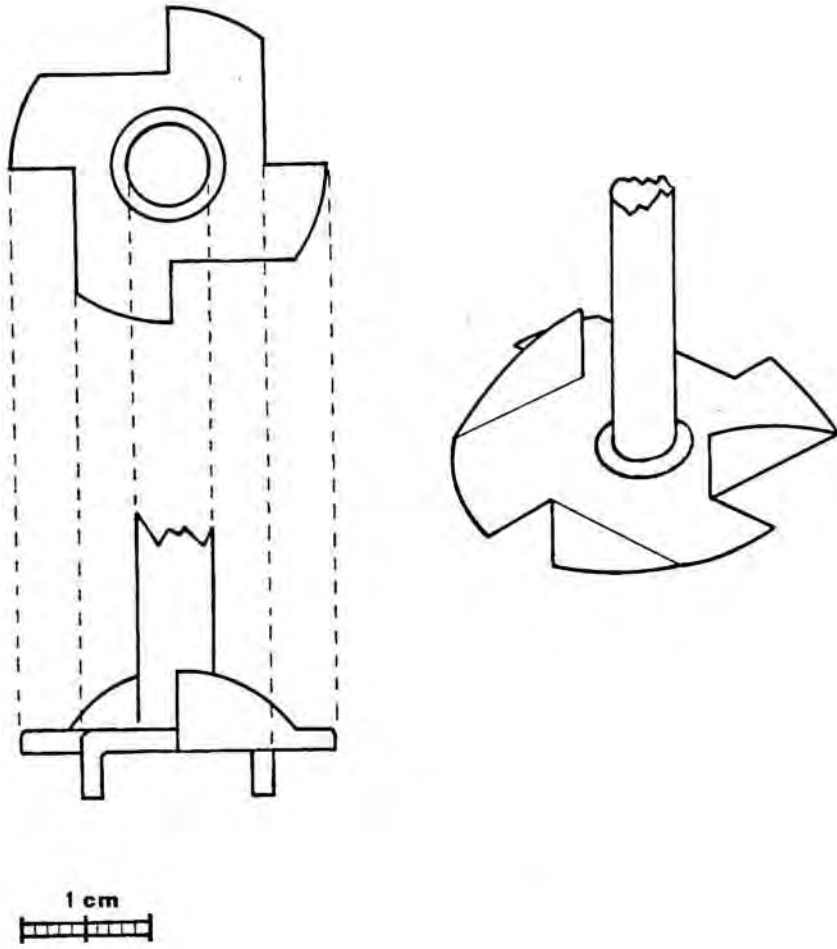


Fig.23

en lugar invariables, a 5 mm del fondo del recipiente de emulsiónamiento. Su velocidad de giro puede regularse entre 150 y 2 250 r.p.m. Para la mayoría de nuestras experiencias dicha velocidad se ha fijado en 2.000 r.p.m., que experimentalmente se ha revelado adecuada para los fines propuestos.

4.2.5 Regulación de la temperatura

El recipiente de emulsiónamiento se dispone dentro de un baño de agua de 7 litros de capacidad, termostatado a 60°C mediante un termostato Gricel "fuera bordo" con turbina, que mediante un circuito cerrado sirve también para mantener la misma temperatura en la camisa calefactora del depósito que contiene la fase acuosa en el dispositivo ya descrito.

4.3 TECNICA OPERATORIA

Las emulsiones se elaboran por un proceso de inversión de fase. Para ello se coloca en el emulsionador la fase lipófila en la que se dispersa en caliente (60°C) la mezcla de anfifilos que constituye el emulgente. En el dispositivo de vertido se dispone la fase dispersante: agua de baja conductividad (15-30 μS , a 60°C). Una vez conseguido el equilibrio térmico de los líquidos, se dispara el agitador y se comienza a verter la fase dispersante acuosa sobre la fase lipófila+emulgente, poniendo simultáneamente en funcionamiento la bomba peristáltica de la que depende la circulación de la emulsión a través de la célula conductimétrica y su reciclado hacia el recipiente de emulsiónamiento. A la vez, se dispara el sistema de registro de la conductividad, que proporciona la gráfica de la conductividad en función del tiempo. Puesto que la velocidad de flujo del agua es constante, se puede, cuando es preciso, transformar la gráfica, interpretándola en conductividad en función del volumen añadido de fase acuosa o bien, si se calculan previamente los volúmenes de ambas fases a 60°C, como curva de conductividad en función del volumen creciente de la emulsión durante el proceso.

4.4 PRODUCTOS EMPLEADOS

En el desarrollo del presente trabajo se ha empleado agua de baja conductividad, elaborada por destilación en aparato de vidrio neutro. La conductividad del agua, medida en cada partida extemporánea estaba comprendida entre 15 y 30 μS , a 60°C. Otros productos utilizados han sido diferentes fases lipófilas y mezclas de tensiactivos, que se enumeran a continuación.

4.4.1 Fases lipófilas

Se han empleado: Parafina líquida, constituida por cadenas alifáticas, aceite de almendras dulces, triglicérido natural con predominio de cadenas de ácidos grasos superiores ($\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$), Miglyol 812, compuesto de triglicéridos de ácidos grasos saturados de origen vegetal ($\text{C}_8 - \text{C}_{12}$), privado de insaponificable, y miristato de isopropilo, de constitución próxima al éster indicado por su denominación.

Sus características y especificaciones son las siguientes:

Parafina líquida: White oil Vestan A80B (Fina), de calidad farmacéutica

$$D_4^{15} : 0.8450$$

$$D_4^{20} : 0.8430$$

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

Viscosidad cinemática, a 100°C: 10 cstk.

$$n_D^{20} : 1.4654$$

Características de pureza: de acuerdo con F.Esp. IX

Aceite de almendras dulces: Líquido diáfano, de color amarillo pálido, casi inodoro y con sabor dulzaino. Muy poco soluble en alcohol (96%) y muy soluble en disolventes orgánicos apolares. El producto comercial utilizado cumple las especificaciones siguientes:

$$D_4^{15} : 0.915 - 0.920$$

$$n_D^{20} : 1.471 - 1.472$$

Acidez, en ácido oléico: <1%

I. Saponificación: 195.5 - 196.5

I. de yodo: 107-109

Está constituido por glicéridos de ácidos grasos de cadena larga, saturados e insaturados. El contenido medio en ácidos grasos es el siguiente:

<u>Saturados</u>	<u>Insaturados(1doble enlace)</u>	<u>Insaturados(2 dobles enlaces)</u>
C ₁₆ : 6.5%	C ₁₆ : < 0.5%	
C ₁₈ : 1.5%	C ₁₈ : 73.5%	C ₁₈ : 17.5%
C ₂₀ : <0.1%	C ₂₀ : <0.2%	

Miglyol^R 812: Aceite "neutro" constituido por un triglicérido mixto de los ácidos de coco fraccionados C₈ - C₁₀. Incoloro, inodoro e insípido. Miscible con alcohol (96%), parafina líquida y muchos disolventes orgánicos semipolares y apolares.

$$D_{20} : 0.940 - 0.950$$

Viscosidad a 20°C: 28-32 cP

$$n_D^{20} : 1.448 - 1.450$$

Acidez: inferior a 0.01

I. de saponificación: 334

I. de yodo: 0.1

Contenido medio en ácidos grasos:

- Acido caprónico (C₆) : ≤ 2%
- " caprílico (C₈) : 50-65%
- " caprínico (C₁₀) : 30-45%
- " láurico (C₁₂) : ≤ 3%

Fabricado por la Firma Dynamit Nobel (Witten, R.F.A.)¹

Miristato de isopropilo: Mezcla de miristatos con pequeña cantidad de palmitatos y ésteres de otros ácidos grasos saturados. Prácticamente insoluble en agua y soluble en algunos aceites, disolventes apolares y semipolares y en parafina líquida. Disuelve muchas ceras.

D₂₀ : 0.853

n_D²⁵ : 1.432 - 1.434

Acidez: inferior a 0.5

I. de saponificación: 200-211

I. de yodo: 0.26

Se ha utilizado el producto Glyco I-457 de la Firma Glyco Ibérica S.A. (Barcelona), que cumple las anteriores características y especificaciones².

¹Agradecemos al representante en España, Lemmel S.A. (Barcelona) las facilidades y ayuda proporcionadas para el suministro de Miglyol 812.

²Agradecemos a Glyco Ibérica, S.A. el desinteresado suministro de dicho producto.

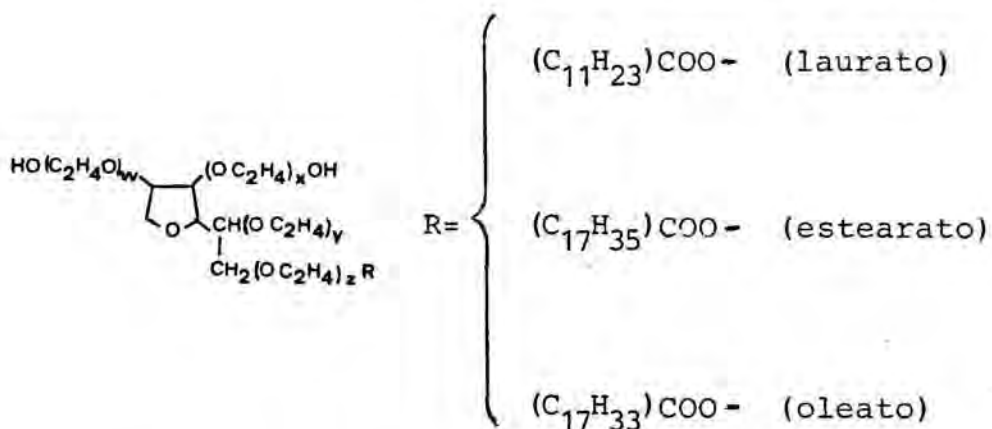
4.4.2 Emulgentes

Se han empleado emulgentes no iónicos de tipo lipófilo (monoésteres de sorbitano) e hidrófilo (monoésteres de sorbitano etoxilados), correspondientes, respectivamente a las series Span^R y Tween^R, fabricados por Atlas Powder Company (Wilmington, Delaware, EE.UU.)¹, cuyas características principales se indican a continuación:

Esteres de polioxietilensorbitano (Polisorbatos)

Corresponden a la fórmula general (USP XX):

$w+x+y+z = \text{aprox. } 20$ moles óxido de etileno



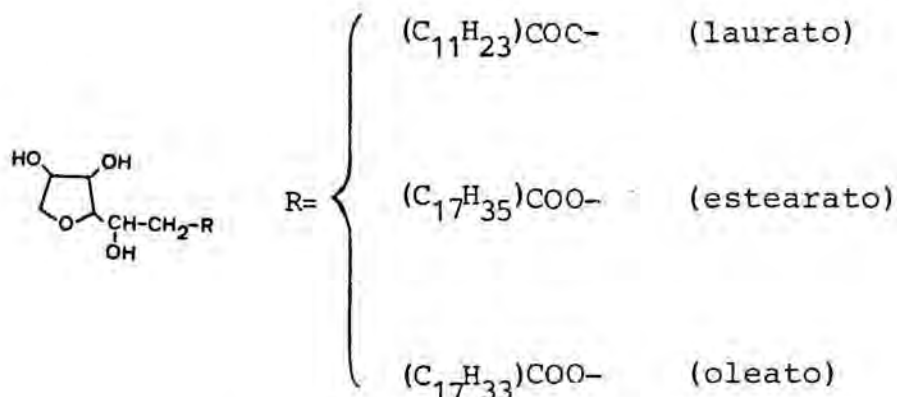
Están constituidos por ésteres de ácidos grasos y sorbitol y sus mono y dianhidridos, copolimerizados con aproximadamente 20 moléculas de óxido de etileno por cada molécula de sorbitol y anhídridos del Sorbitol.

¹Agradecemos al representante en España, Comercial Química Massó, S.A., el desinteresado suministro de dichos productos.

Las características generales de estos productos (serie Tween de Atlas Chemical) y sus especificaciones, se resumen en el cuadro 1.

Esteres del sorbitano

Corresponden a la fórmula general (USP XX):



Están constituidos por ésteres parciales de ácidos grasos con sorbitol y sus mono y dianhídridos.

Por saponificación producen:

Monolaurato de sorbitano: 53-57% de ácidos grasos y 42-46% de polioles (p/p)

Monoestearato de sorbitano: 71-75% de ácidos grasos y 29.5-33.5% de polioles (p/p)

Monooleato de sorbitano: 72-76% de ácidos grasos y 26-30% de polioles (p/p)

Las características generales de estos productos (serie Span, de Atlas Chemical) y sus especificaciones, se resumen en el cuadro 1.

PRODUCTO	CARACTERISTICAS GENERALES					ESPECIFICACIONES		
	Estado (259C)	D ₂₅	Viscosidad(259C)	HLB	Indice acidez	Indice Saponificación	Indice hidroxilo	
Monolaurato de POE-Sorbitano (20) Tween 20	líquido amarillo oleoso	apr. 1,1	apr. 400 cp.	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 POE - Sorbitano Tween 80	líquido amarillo oleoso	apr. 1,08	apr. 400 cp.	15,0	0 - 2,0	45 - 55	65 - 80	
Monolaurato de Sorbitano Span 20	líquido ámbar rojizo, oleoso	apr. 1	apr.4500 cp.	8,6	4 - 7	158 - 170	330 - 358	
Monosteato de Sorbitano Span 60	sólido céreo granular color crema	apr. 1	--	4,7	5 -10	147 - 157	235 - 260	
Monosteato de Sorbitano Span 80	líquido ámbar oleoso	apr. 1	apr.1000 cp.	4,3	5,5-7,5	149 - 160	193 - 209	

Cuadro 1

4.5 CARACTERISTICAS CONDUCTIMETRICAS Y ESTABILIDAD COMPARATIVA DE EMULSIONES PREPARADAS CON PARA- FINA LIQUIDA

Se ha estudiado experimentalmente la gráfica conductividad/tiempo en las condiciones que se indican en la descripción de la técnica, con la fórmula siguiente:

Parafina líquida.....	20%	(100 g)
Emulgente.....	4%	(20 g)
Agua.....	76%	(380 g)

Como emulgente se han utilizado mezclas de Tween y Span con diferentes valores de HLB. Abreviadamente: T20, T60, T80 para los anfifilos hidrófilos y S20, S60 y S80 para los lipófilos, respectivamente.

De acuerdo con las mezclas emulgentes a utilizar se preparan tres tipos de emulsiones, cada uno de los cuales consta, a su vez, de tres grupos, por lo que en definitiva se ensayan los nueve grupos que se indican en el cuadro 2.

4.5.1 Condiciones de trabajo

Velocidad de agitación	:	2.000 rpm
Velocidad de adición de agua	:	0.83 ml/seg.
Temperatura	:	60°C

Las gráficas de formación se expresan en "conductividad/tiempo de vertido". En ellas 1 segundo equivale a 0.83 ml de agua adicionada. En esta serie de ensayos, por lo tanto, la adición de agua concluye prácticamente al cabo de 7.63 minutos (7min. 38seg.) que proporcionan un total de 380 ml de agua a 60°C, valor muy próximo

TIPOS	ANFIFILO HIDROFILO	ANFIFILO LIPOFILO	GRUPOS (MEZCLA EMULGENTE)
I	Tween 20	Span 20 Span 60 Span 80	Ia Ib Ic
II	Tween 60	Span 20 Span 60 Span 80	IIa IIb IIc
III	Tween 80	Span 20 Span 60 Span 80	IIIa IIIb IIIc

Cuadro 2

Dentro de cada grupo se emplean mezclas de Tween y Span con valores de HLB diferentes, capaces de formar emulsión fluida que se presupone de tipo O/A

a 380 gramos de agua a temperatura ambiente.

La emulsión final se continúa agitando durante 3 minutos a 60°C y se divide en dos porciones. Una de ellas se deja enfriar a temperatura ambiente y se envasa para proceder al estudio de estabilidad. La segunda porción se prosigue agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente y se envasa, como la porción anterior, en tubos de vidrio Sovirel, de 120x18mm, con cierre hermético, a rosca.

Estabilidad: Las muestras así envasadas se almacenan en estufas a 30°C y 60°C. La alteración macroscópica de la emulsión pasa por las fases siguientes.

1. Inicio de cremado: separación poco definida en dos zonas.
2. Mayor definición de las zonas inferior, translúcida, acuosa, y la superior, opaca y más concentrada en fase grasa.
3. Inicio de ruptura, con exudación de fase grasa en la superficie.

Para el enjuiciamiento de la estabilidad se ha considerado la fase tercera caracterizada por exudado graso.

Diariamente y bajo iluminación adecuada, se inspeccionan las emulsiones, anotándose el momento en que se observa el inicio de la exudación.

4.5.2 Evaluación de los resultados

En los cuadros 3 - 5 se exponen los resultados obtenidos con los grupos de emulsiones ensayadas, referidos

Cuadros 3,4 y 5

Parámetros conductimétricos y estabilidad de emulsiones fluidas O/A de parafina líquida, elaboradas con mezclas de Tween y Span, a diferentes HLB

Fórmula general

Parafina líquida..... 20% p/p
 Mezcla emulgente..... 4% p/p
 Agua (15-30 μ S)..... c.s.

Abreviaturas:

E: Mezcla emulgente s: semanas
 I: Emulsión inestable d: días
 h: horas

NotasAspecto de la emulsión

- 1.-Emulsión blanco-amarillenta, muy fluida. Por lo general, poco estable.
- 2.-Emulsión blanca, opaca, flúida
- 3.-Emulsión blanca, opaca, viscosa
- 4.-Crema. Flujo lento

Estabilidad

- A.-Cremado inmediato o al cabo de pocas horas (a 60°C)
- B.-Precisa agitación durante el enfriamiento. En caso contrario, inestable
- C.-La viscosidad se incrementa durante las primeras horas de almacenamiento a 60°C. Formación de "nata"
- (**).-Estabilidad superior a 40 semanas

Observación microscópica (x500)

- a.-Gotículas muy polidispersas
- b.-Gotículas homogéneas, bien resolubles
- c.-Gotículas apenas resolubles
- d.-Gotículas muy poco resolubles, con movimiento browniano

E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD		NOTAS
							60°C	30°C	
T 20 -- S 20	11,5	6,0	7,6	61	61	1	4h	4s	1
	12	3,2	5,0	334	236	1,42	12h	7s	2
	12,5	0,4	2,2	587	460	1,28	<1h	3s	2
	13	2,6	3,6	403	345	1,17	<1h	4d	1
T 20 -- S 60	10,5	0,7	2,0	668	479	1,39	4d	15s	2
	11	0,4	1,5	625	452	1,38	4d	16s	2
	11,5	0,3	1,5	560	418	1,34	2d	4s	2
	12	0,3	1,7	430	375	1,14	2d	2d	2
T 20 -- S 80	12,5	1,0	5,4	302	275	1,09	I	I	2
	9	1,1	2,4	501	417	1,20	4d	6s	1
	9,5	0,4	1,8	541	405	1,33	8d	19s	2
	10	0,4	1,8	501	380	1,32	8d	19s	2
T 20 -- S 80	10,5	0,3	1,8	452	354	1,28	4d	16s	2
	11	0,4	1,8	392	320	1,23	2d	13s	2
	12	3,0	5,0	251	237	1,06	I	I	1 D

Cuadro 3.

E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD		N O T A S
							60°C	30°C	
T 60 -- S 20	11,5	6,4	7,6	26	26	1	1d	11d	2
	12	0,3	1,8	509	375	1,36	2d	3s	2
	12,5	0,3	1,5	409	330	1,24	2d	3s	2
	13	1,3	4,1	335	294	1,14	I	1d	1
T 60 -- S 60	10,5	1,6	3,1	360	303	1,18	1d	7d	2
	11	0,4	1,5	505	331	1,52	3d	12s	2
	11,5	0,4	5,5	253	243	1,04	I	1d	2
	10	0,8	1,8	417	295	1,41	4d	3s	2
T 60 -- S 80	10,5	0,3	1,5	410	274	1,50	12d	16s	2
	11	0,3	1,3	331	265	1,25	8d	8s	2
	11,5	0,3	1,0	261	215	1,21	3d	4s	2
	12	0,3	1,0	200	165	1,21	3d	4s	2
	12,5	0,3	6,2	153	147	1,04	1d	1s	2

Cuadro 4

E	HLB	t_i	t_M	k_M	K_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD		N O T A S
							60°C	30°C	
T 80 -- S 20	11,5	5,4	7,6	45	45	1	I	3d	2
	12	0,4	2,4	544	413	1,32	1d	2s	2
	12,5	0,4	1,6	401	350	1,15	1d	4d	2
	13	1,7	7,0	275	267	1,03	I	2d	2
T 80 -- S 60	10,5	0,7	2,2	557	422	1,32	3d	8s	2
	11	0,4	1,6	543	361	1,50	7d	10s	2
	11,5	0,4	1,2	380	324	1,17	3d	6s	2
	12	0,5	5,5	259	249	1,04	1d	2s	2
T 80 -- S 80	9,5	1,7	3,5	378	315	1,20	4d	2s	2
	10	0,5	1,7	432	313	1,38	6d	16s	2
	10,5	0,3	1,3	400	291	1,37	5d	14s	2
	11	0,3	1,2	358	283	1,27	3d	8s	2
	11,5	0,3	1,2	300	248	1,21	3d	8s	2
	12	0,4	1,5	240	210	1,14	2d	4s	2
	12,5	1,5	6,8	147	144	1,02	1d	2s	2

Cuadro 5

a los "parámetros conductimétricos" de formación y a la estabilidad física de cada emulsión a 30°C y 60°C.

Los resultados de estabilidad suelen coincidir para las emulsiones agitadas hasta enfriamiento y las no agitadas. Los pocos casos en que se ha puesto de manifiesto la necesidad de aportar energía mecánica para incrementar la estabilidad, se indican en los cuadros correspondientes. Por lo general se trata de sistemas menos fluidos, de consistencia cremosa si se agitan hasta enfriamiento. De lo contrario, sistemas inestables.

En los cuadros se clasifican las diferentes emulsiones en orden creciente del HLB de la mezcla emulgente utilizada. Por debajo del valor inferior de HLB que figura en los mismos, las emulsiones son de tipo A/O y por lo tanto no proporcionan curva conductimétrica. Por encima del valor superior del HLB máximo indicado no se produce emulsión durante el proceso: la mezcla de fases se separa inmediatamente al cesar la agitación mecánica, razón por la cual no figuran estos HLB en los cuadros, aunque se hayan ensayado.

4.5.2.1 Parámetros conductimétricos

4.5.2.1.1 Valor t_i El parámetro t_i , que corresponde al inicio de la inversión y por lo tanto coincide con la aparición de conductividad es bajo, por lo general comprendido entre 0.3-0.4 minutos (15-20 ml de agua adicionada) en las emulsiones elaboradas

con emulgentes adecuados, en el HLB idóneo¹. Las excepciones suelen corresponder, en cada grupo, cuando se presentan, a HLB extremos (valores excesivamente altos o bajos), pero pueden darse también en algunas emulsiones que, presentando buena estabilidad, son a la vez viscosas por lo general. Por esta razón dicho parámetro, por sí solo, no es utilizable para enjuiciar adecuadamente la capacidad formadora y estabilizadora de algunas mezclas emulgentes, aunque, en todo caso, y atendiendo al perfil general de la gráfica, puede ser muy orientativo en casi todas las ocasiones.

4.5.2.1.2 Valor t_M De la misma manera, el parámetro t_M , que corresponde al tiempo en que se produce la conductividad máxima y que coincide aproximadamente con el final de la inversión de fase, suele ser mínimo en el HLB idóneo, obtenido con un emulgente adecuado, en cada grupo. En cuanto a su valor, por sí sólo, para el enjuiciamiento de la capacidad emulgente y estabilizadora de algunas mezclas de anfifilos, debe hacerse la misma salvedad que en el caso del valor t_i .

4.5.2.1.3 Valores k_M y k_m Dentro de cada grupo de emulsiones, los valores absolu-

¹Denominamos HLB idóneo a aquel que, en las condiciones de la experiencia proporciona, en cada grupo de emulsiones, el producto más estable (ACAD.-Idóneo: que tiene buenas disposiciones o suficiencia para una cosa). En aquellos casos en que la emulsión cumple las condiciones exigibles, macroscópicas y microscópicas, el HLB idóneo coincide con el HLB requerido.

tos máximos de k_M y k_m suelen guardar relación directa con la mayor o menor dificultad en la formación de la emulsión, siempre que la calidad de los anfifilos sea la misma para todas las emulsiones del grupo. O dicho de otra manera; los valores absolutos de la conductividad no dependen del tensiactivo en sí, sino de las impurezas electrolíticas que posean, diferentes de partida a partida, o de una contaminación electrolítica mínima, pero detectable, dada la gran sensibilidad del procedimiento, y de la conductividad propia del agua utilizada (en nuestro caso, por ser agua de muy baja conductividad, esta influencia está minimizada). Este hecho cobra mucha importancia si se tiene en cuenta los bajos valores que se suelen detectar en estas condiciones, que no superan, por lo general 1 mS cuando se utilizan tensiactivos no iónicos de las series estudiadas y agua de baja conductividad (15-30 μ S).

4.5.2.1.4 Valor k_M/k_m Ya en el trabajo previo mencionado anteriormente(111) se observó que el cociente k_M/k_m establecía una secuencia de valores, cuyo máximo coincidía con el HLB idóneo, propio de la o de las emulsiones más estables dentro de cada grupo. Este hecho ha sido corroborado para los nueve grupos de emulsiones estudiadas en el presente trabajo, como se pone de manifiesto en las gráficas de las figs. 24-26, en las que se aprecia que, en todos los casos, el valor más alto para el cociente k_M/k_m de cada grupo coincide con la o las emulsiones que se caracterizan por su mayor estabilidad a 30°C y 60°C. El HLB en que se produce es el HLB idóneo, o en su caso, el HLB requerido si se cumplen el resto de las condiciones exigibles a las emulsiones elaboradas a este HLB.

Figs. 24, 25 y 26 .

Variación de los valores k_M , k_m y k_M/k_m en función del HLB del emulgente

k_M (μS)

k_m (μS)

k_M/k_m

Fig.24: Emulgente tipo I, grupos Ia, Ib y Ic

Fig.25: Emulgente tipo II, grupos IIa, IIb y IIc

Fig.26: Emulgente tipo III, grupos IIIa, IIIb y IIIc

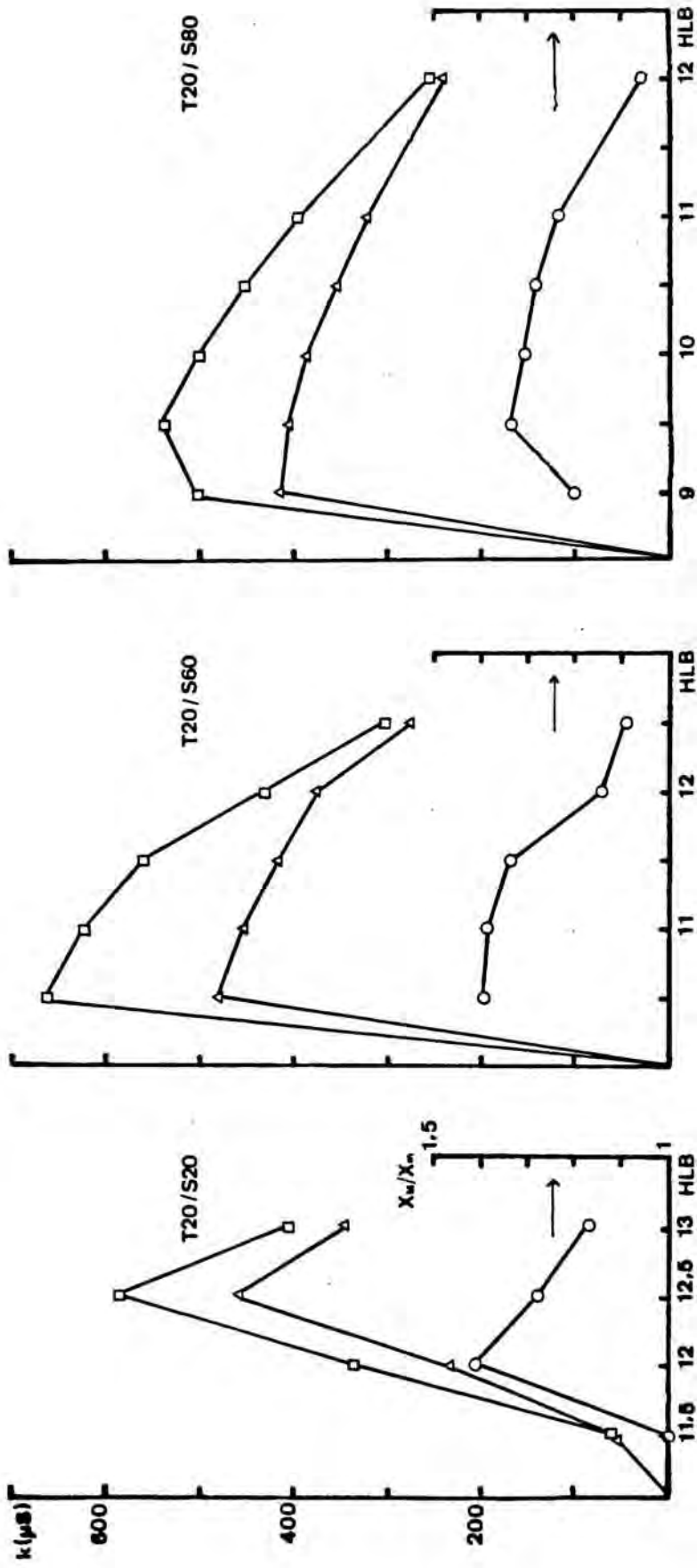


Fig. 24

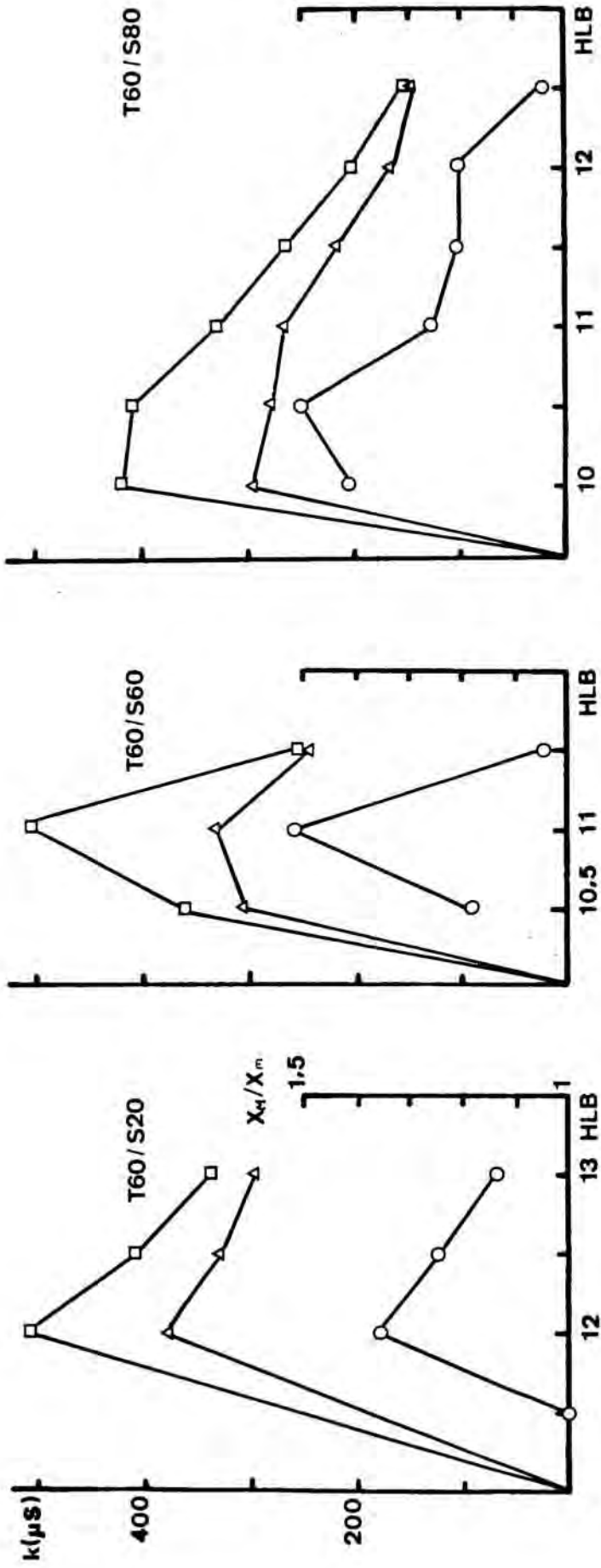


Fig. 25

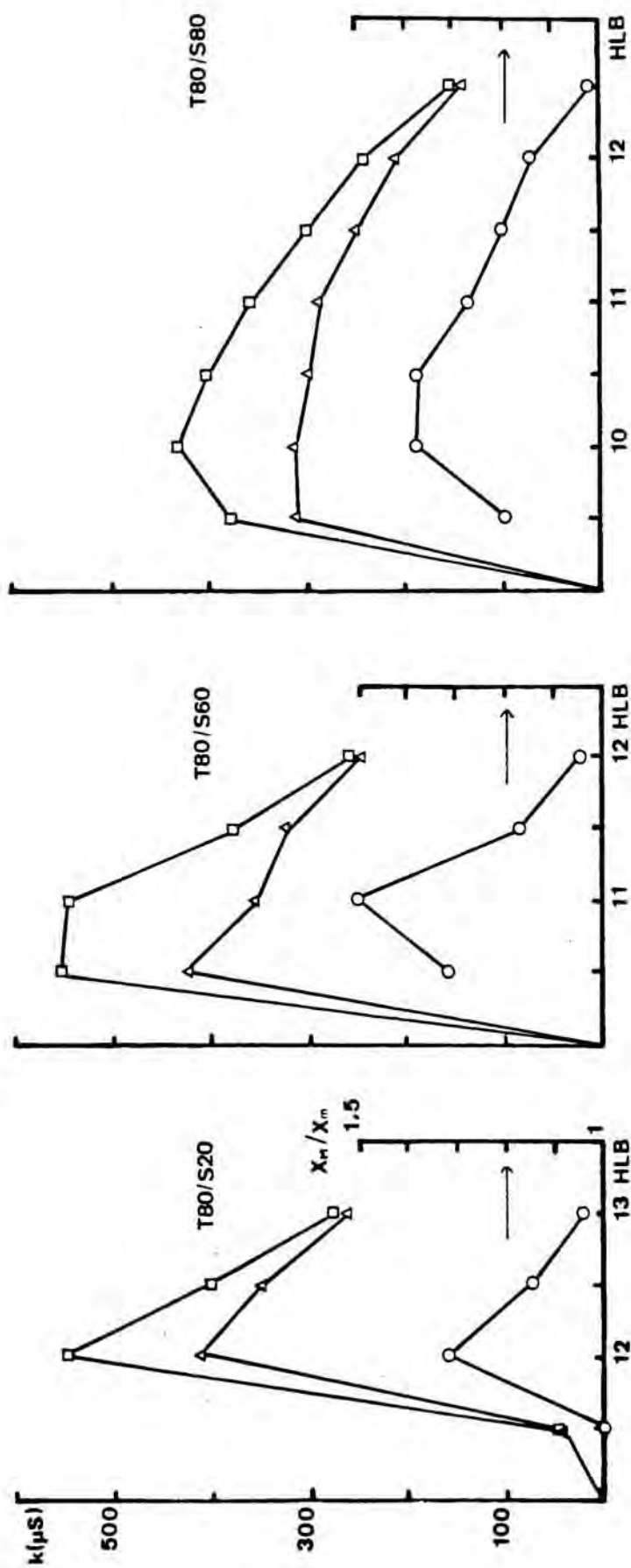


Fig. 26

En el cuadro 6 se recogen los HLB idóneos y la composición del emulgente para cada uno de los nueve grupos estudiados. A los correspondientes a los HLB 9.5 y 10, del grupo Ic (T20/S80) los consideramos como los HLB requeridos, por su máxima estabilidad a 30°C y por su textura adecuada (Fig.27).

Puede observarse en el cuadro 6 que, para los diferentes grupos, el HLB idóneo varía entre 9.5 y 11, según el emulgente utilizado. Salvo la mezcla T20/S60, cuyo HLB se acerca bastante al HLB requerido, las emulsiones más estables corresponden a emulgentes cuyo componente lipofílico es el Span 80. Por el contrario, el HLB idóneo es francamente deficiente cuando el tensiactivo lipofílico es el Span 20, como era de esperar dada la relativa menor longitud de su cadena hidrocarbonada.

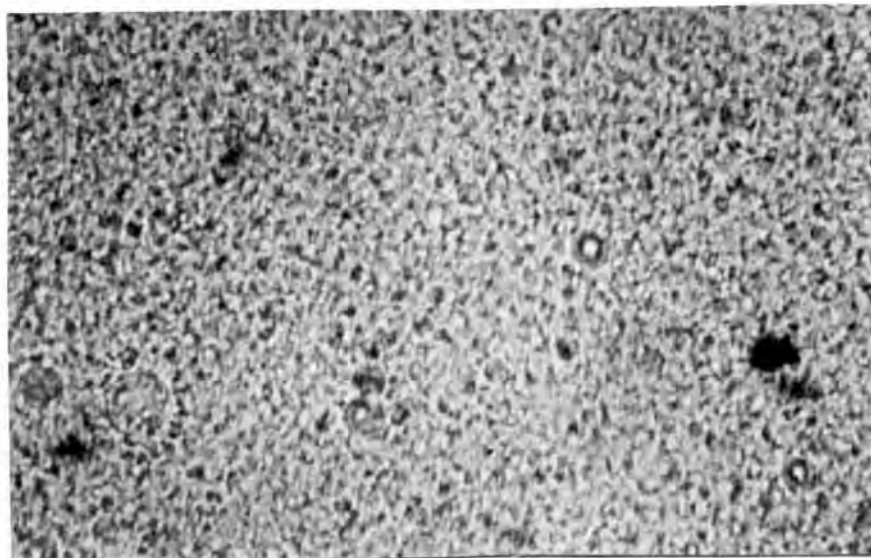


fig. 27

GRUPO	EMULGENTE	HLB idóneo	ESTABILIDAD A 30°C
Ia	T20/S20	12	7 semanas
Ib	T20/S60	11	16 semanas
Ic	T20/S80	9,5*	19 semanas
		10*	
IIa	T60/S20	12	3 semanas
		12,5	
I Ib	T60/S60	11	12 semanas
I Ic	T60/S80	10,5	16 semanas
IIIa	T80/S20	12	2 semanas
IIIb	T80/S60	11	10 semanas
IIIc	T80/S80	10	16 semanas

* HLB requerido

Cuadro 6

HLB idóneos para cada grupo de emulsiones de parafina líquida, y HLB requeridos, que corresponden a una textura fina y al máximo de estabilidad a 30°C

4.5.3 Interpretación de la gráfica conductimétrica

A continuación se intenta una interpretación de la gráfica conductimétrica ideal (HLB requerido, emulgente adecuado) que se esquematiza en la fig.28.

El tramo inicial de la gráfica (AB), que se confunde con el eje de abscisas, corresponde a un sistema de tipo A/O: no conduce la corriente eléctrica.

El segundo tramo (BE) corresponde al proceso de inversión de fase, que se produce entre los tiempos t_i y t_M . El perfil de su primera porción (BC) es, por lo general, cóncavo y corto en las emulsiones obtenidas en los HLB idóneos de cada grupo, pero se hace más largo y en ocasiones irregular a medida que el HLB se aparta del idóneo y cuando, como se verá más adelante, la cantidad de emulgente es insuficiente, incluso en la zona del HLB idóneo.

La segunda porción (CD) es recta y asciende de manera abrupta, cuya pendiente es tanto mayor cuanto más rápida (más fácil) es la inversión: el aumento de los valores de la conductividad se corresponde con la rapidez con que aparece en el sistema la fase externa acuosa, probablemente a través de sistemas emulsionados múltiples de tipo A/O/A.

Al disminuir progresivamente el tamaño de las gotículas de la fase interna lipófila en relación con el volumen total de la emulsión, los valores de conductividad experimentan incrementos acusados en esta porción de la gráfica.

Fig. 28

Tramo inicial: AB

Segundo tramo: Primera porción(BC) ;Segunda porción (CD)
Tercera porción(DE)

Tercer tramo: Primera porción(EF) ; Segunda porción(FG)

- 1.- Emulsión A/O. En B se inicia la inversión. Entre A y B, la conductividad es nula o baja
- 2.- Proceso de inversión de fases (A/O \rightarrow A/O/A \rightarrow O/A). Incremento rápido y lineal de la conductividad. Aumento del grado de dispersión y de dilución de la fase interna lipófila
- 3.- Estabilización creciente de la emulsión. La fase lipófila alcanza su máxima dispersión. Comienza a notarse el efecto de dilución de los electrolitos: la gráfica se incurva. Prosigue el aumento de la conductividad hasta un máximo, k_M (E)
- 4.- La estabilidad de la emulsión se afianza entre E y F. A continuación, la baja conductividad del agua que se añade progresivamente pone de manifiesto, conductimétricamente, un proceso de dilución

A continuación se presenta una tercera porción (DE), en la que la gráfica pierde linealidad, haciéndose la pendiente progresivamente menor, hasta el valor máximo k_M , debido a que la emulsión va alcanzando su máximo grado de dispersión y, sobre todo, a la adición continuada de agua de baja conductividad, que tiende a equilibrar los valores de la conductividad total del sistema, efecto que se produce en los alrededores del punto E, que corresponde al valor k_M .

El perfil de este segundo tramo da idea de la facilidad mayor o menor con que se produce la emulsión. En el caso óptimo, es decir, cuando el HLB del emulgente coincide o está próximo al HLB requerido por la fase lipófila (HLB idóneo para el grupo correspondiente) se propicia la formación de glóbulos individualizados de fase interna, la coherencia de la película interfacial y en definitiva, las condiciones de resistencia a la coalescencia (máximas cuando el HLB idóneo coincide con el HLB requerido), que se oponen con mayor eficacia al estímulo energético (mecánico y térmico) que la favorecería en esta fase del emulsionamiento. Con ello se asegura la continuidad de la fase externa, la individualización de las gotículas dispersas y, en consecuencia, el mantenimiento del grado de dispersión alcanzado en esta zona del proceso, en la que se produce la conductividad máxima, resultante de la relación entre el volumen de la fase conductora (fase externa) y la cantidad de electrolitos presentes en el tiempo t_M .

Valores altos de t_i y t_M significan que el proceso de inversión experimenta dificultades que retrasan la formación de un sistema estable. En estas condiciones, la estabilidad de la emulsión es deficiente: el proceso

de inversión se produce con dificultad en sus comienzos y la película interfacial que se va formando es imperfecta, debido a que la asociación de los anfifilos no es la que corresponde a las condiciones ideales del reparto interfacial del emulgente¹. Suele acontecer, en estas condiciones, que el comienzo de la inversión se retrasa, influyendo en que t_M se alcance también tardíamente (fig. 29 B). Esto suele suceder con emulgentes formados por anfifilos correctamente elegidos desde el punto de vista de su constitución química pero mezclados en proporciones que corresponden a un HLB no idóneo, por lo general, más alto. La gráfica de la fig. 29 E, en la que el tiempo t_i es exageradamente elevado, muestra un segundo tramo totalmente convexo, sin valor máximo de k_M : representa a emulsiones elaboradas con mezclas de anfifilos no adecuadas, en las que no se alcanza la inversión total al finalizar la adición de toda la fase acuosa. Otros tipos de gráficas pueden mostrar irregularidades pronunciadas entre tiempos t_i y t_M , de manera que, aunque el tiempo de inicio no sea exageradamente alto, lo es el t_M : el proceso de inversión es muy turbulento y se caracteriza por abundante formación de grumos (fig. 29, CyD), lo que pone de manifiesto dificultades físicas de formación de la película interfacial. Ello podría deberse a un mal acoplamiento de los anfifilos en la mezcla, probablemente por causas relacionadas con la naturaleza química de los componentes lipófilos del tensioactivo.

¹Ver 2.4 y 3.3.1

Fig.29 A,B,C,D,E.

Tipos de gráficas conductimétricas de emulsiones de parafina líquida al 20% p/p de parafina y 4% p/p de emulgente, en función de las diversas mezclas emulgentes Tween y Span y de la idoneidad del HLB

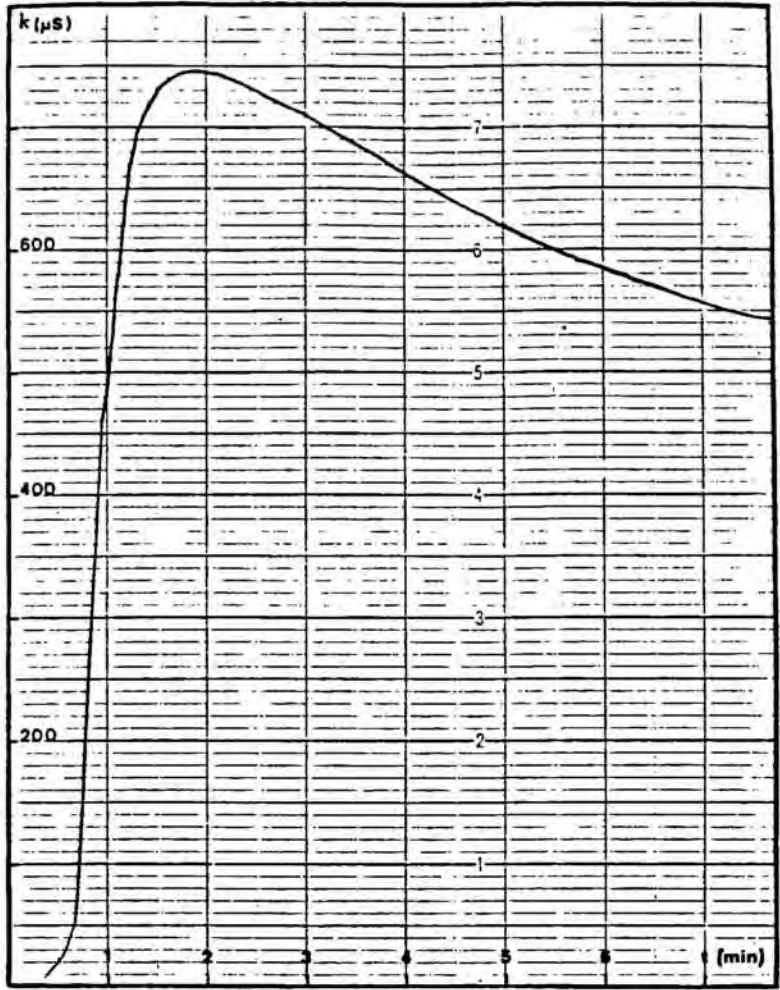
A.- Mezcla emulgente adecuada (T20/S80). HLB idóneo (9.5)

B.- Mezcla emulgente adecuada (T20/S80). HLB no idóneo (elevado:12). Proceso de formación correcto: t_i alto

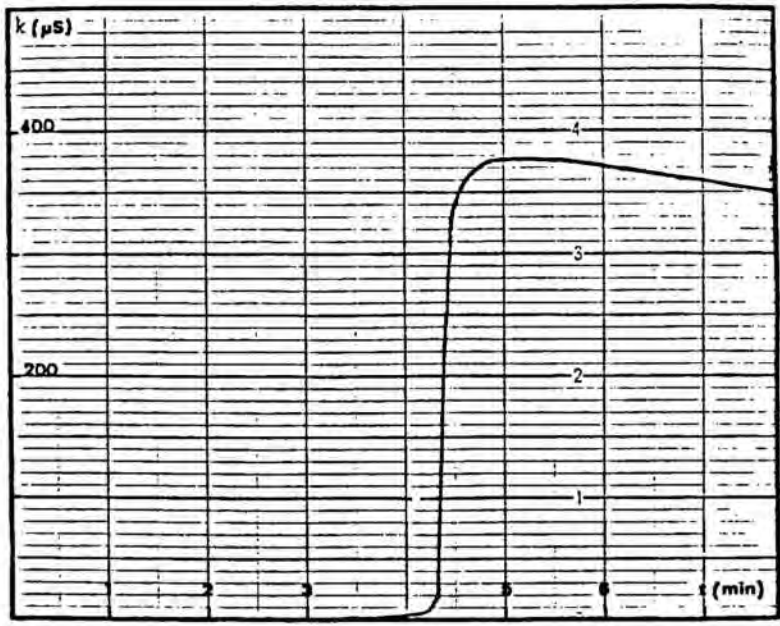
C.- Mezcla emulgente no adecuada (T20/S60). HLB no idóneo (elevado:12.5). Primera porción del segundo tramo, irregular y prolongada

D.- Mezcla emulgente no adecuada (T80/S80). HLB no idóneo (elevado:12.5). Inversión irregular y prolongada. Tercer tramo prácticamente horizontal y muy corto

E.- Mezcla emulgente no adecuada (T20/S20). HLB no idóneo (elevado:11.5): t_i extremadamente prolongado. Prácticamente, no existe el tercer tramo

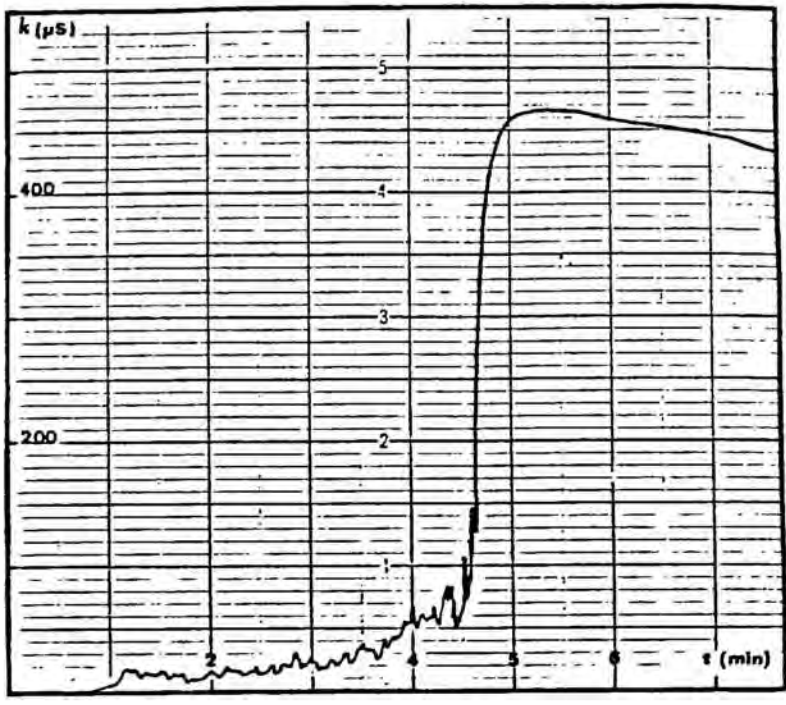


A

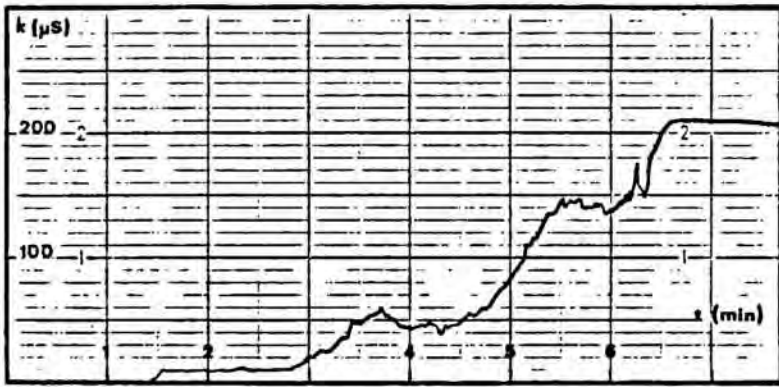


B

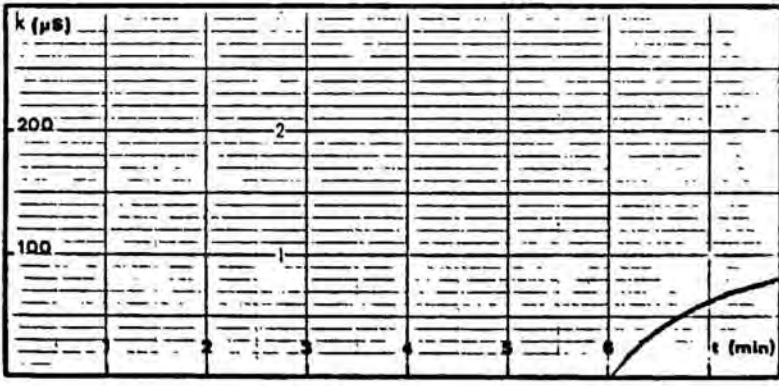
Fig. 29



C



D



E

Fig. 29

El tercer tramo de la gráfica (EG) presenta una primera porción (EF) convexa, tanto más prolongada cuanto más lento o difícil haya sido el proceso de la inversión y por lo tanto, la individualización de las gotículas en el tramo anterior. Esta primera porción del tercer tramo representa, sin duda, el final del proceso de inversión y el asentamiento definitivo de la película interfacial, tanto más rápido y definido cuanto el emulgente está más equilibrado en cuanto al HLB y su relación con el HLB requerido por la fase lipófila. Probablemente, el perfil de la gráfica que abarca la tercera porción del segundo tramo y la primera porción del tramo tercero pueden dar idea de la futura estabilidad de la emulsión, que parece estar en razón inversa de su longitud y en razón directa de su convexidad; en tanto que el perfil de la segunda porción del segundo tramo puede ser significativa en cuanto a la facilidad de formación del sistema.

La segunda porción del tercer tramo, cóncava (FG), corresponde a un proceso de dilución de la "crema emulsiva", ya formada y estabilizada, en el volumen progresivamente creciente de agua de baja conductividad que se va añadiendo paulatinamente, hasta que se completa el volumen final de la emulsión.

En ocasiones, el tercer tramo, en su conjunto, es corto y prácticamente horizontal, paralelo al eje de abscisas, lo que indica que la última etapa de la inversión de fase se alcanza tardíamente y el proceso de dilución no se produce o se presenta en grado mínimo (fig. 29 D): ello suele coincidir con una deficiente estabilidad del producto debido a que el HLB del emulgente no es el idóneo para la fase lipófila del grupo correspondiente

de emulsión.

Por último, como se ha indicado más arriba, puede darse el caso de que el perfil total de la curva no alcance su máximo, por lo que no existe tercer tramo: este grupo de emulsiones, insuficientemente formadas, presentan siempre una precaria estabilidad o separación de fases, inmediatamente después de que cesa la agitación mecánica.

4.5.3.1 Proceso de dilución del sistema O/A formado

Como se ha indicado anteriormente, el punto F corresponde al momento en que la emulsión O/A se ha estabilizado, de manera que la porción FG presupone un proceso de dilución del mismo en el agua de baja conductividad, detectable sin duda alguna por conductimetría continua.

Para comprobarlo se parte de la consideración teórica de que la conductividad de la emulsión O/A, a partir del punto F, debe ser proporcional a la concentración de electrolito libre en la fase acuosa en cualquier momento del proceso de dilución.

Por lo tanto

$$k = K.C \quad [1]$$

en que:

k = Conductividad del sistema

C = Concentración de los electrolitos en la fase continua del sistema: proceden de la propia

agua y de los electrolitos cedidos por el emulgente y la fase lipófila

A partir de F, la dilución se produce con agua de baja conductividad (15-30 μS a 60°C) y, en cada momento de la dilución, la conductividad total del sistema será:

$$k = k_{\text{agua}} + K.C \quad [2]$$

en que:

k_{agua} = Conductividad debida a la aportación de electrolitos por el agua de dilución

Puesto que la concentración de electrolitos es inversamente proporcional al volumen de la emulsión a lo largo del proceso, se puede escribir:

$$V_0 C_0 = VC$$

en que:

V_0 = volumen de la emulsión en el momento en que la curva conductimétrica inicia el descenso

C_0 = Concentración de electrolito correspondiente a V_0

V = volumen de la emulsión en el tiempo t

C = concentración de electrolito en el tiempo t

Por lo tanto:

$$C = \frac{Co Vo}{V}$$

valor que, sustituido en [2] proporciona la expresión:

$$k = k_{\text{agua}} + K \frac{Co Vo}{V} \quad [3]$$

En la eq. [3], el numerador del segundo término es constante para cada emulsión que se ensaya. Por lo tanto

$$k = k_{\text{agua}} + K' \frac{1}{V} \quad [4]$$

El valor k_{agua} puede despreciarse frente al valor muy superior de la conductividad proporcionada por los electrolitos cedidos por el emulgente y por la fase lipófila. Por lo tanto [4] puede simplificarse, resultando:

$$k = K' \frac{1}{V} \quad [5]$$

que corresponde a una función hiperbólica, que puede adoptar la forma de la ecuación de una recta, mucho más cómoda de manejar:

$$\ln k = \ln K' - \ln V \quad [6]$$

De las correspondientes gráficas de la serie de emulsiones de parafina líquida al 20% p/p de fase lipófila y 4% p/p de emulgente (T20/S80) a diferentes HLB, se han tomado datos puntuales de conductividad del tramo descendente a diferentes tiempos. Los tiempos se han transformado en volúmenes de la emulsión en formación, mediante el cálculo siguiente:

$$V_t = 0.83t + (V_{ol} + V_{em})$$

en que:

V_t = volumen total del sistema, en el tiempo t ,
a 60°C

t = tiempo, en segundos

0.83= velocidad de adición de agua, en ml/seg.

V_{ol} = Volumen de la fase lipófila en la emulsión,
a 60°C, en ml

V_{em} = volumen del emulgente, a 60°C, en ml

$(V_{ol} + V_{em})$ se ha determinado conjuntamente. Para 500 gramos de emulsión su valor es: 144 ml (\pm 1 ml), a 60°C

Con estos datos se ha elaborado el cuadro 7, en el que figuran las ecuaciones de las rectas de regresión que corresponden a la eq. [6], que se representan gráficamente en la fig.30 para las emulsiones al 20% p/p de parafina líquida, con 4% p/p de emulgente (T20/S80), en los HLB comprendidos entre 9 y 11.5. En el mismo se aprecia que todos los coeficientes de correlación son aceptables dentro de límites estadísticos estrechos, incluso para $P=0.1$. De ello puede deducirse que existe correlación funcional entre el volumen de la emulsión y la conductividad, bien representada por la eq. [6]. En 4.6 se comprueba este mismo hecho referido a emulsiones preparadas al HLB idóneo con otras fases oleosas, diferentes de la parafina líquida.

Si bien fisicoquímicamente la pendiente de estas rectas deberá ser -1, en la práctica difiere algo de este valor, por errores experimentales debidos a la aplicación del método estadístico. Una de las causas reside

Cuadro 7

Ecuaciones correspondientes a las rectas de regresión en el tramo FG final de la curva conductimétrica (dilución) de emulsiones al 20% p/p de parafina líquida y 4% p/p de emulgente (T20/S80), a diferentes HLB.

HLB	V (ml)	ln V	k (μ S)	ln X	Recta regresión
9	293,4	5,681	688	6,53	$y = -0,455x + 9,127$ $r = 0,9993$
	318,3	5,762	667	6,50	
	343,2	5,838	645	6,46	
	368,1	5,908	625	6,43	
	393	5,973	608	6,41	
	417,9	6,035	588	6,37	
	442,8	6,093	570	6,34	
	467,7	6,147	560	6,32	
	492,6	6,199	550	6,30	
9,5	268,5	5,592	755	6,62	$y = -0,453x + 9,168$ $r = 0,9979$
	293,4	5,681	732	6,59	
	318,3	5,762	710	6,56	
	343,2	5,838	685	6,53	
	368,1	5,908	662	6,49	
	393	5,973	640	6,46	
	417,9	6,035	620	6,43	
	442,8	6,093	605	6,40	
	467,7	6,147	590	6,38	
	492,6	6,199	578	6,35	
10	268,5	5,592	662	6,49	$y = -0,426x + 8,888$ $r = 0,9963$
	293,4	5,681	645	6,46	
	318,3	5,762	627	6,44	
	343,2	5,838	608	6,41	
	368,1	5,908	588	6,37	
	393	5,973	570	6,34	
	417,9	6,035	555	6,31	
	442,8	6,093	540	6,29	
	467,7	6,147	528	6,26	
	492,6	6,199	518	6,24	

Cuadro 7-A

HLB	V (ml)	ln V	k (μS)	ln k	Recta de regresión
10,5	293,4	5,681	638	6,45	$y = -0,384x + 8,642$ $r = 0,9961$
	318,3	5,762	622	6,43	
	343,2	5,838	608	6,41	
	368,1	5,908	590	6,38	
	393	5,973	575	6,35	
	417,9	6,035	560	6,32	
	442,8	6,093	545	6,30	
	467,7	6,147	535	6,28	
	492,6	6,199	527	6,26	
11	268,5	5,592	567	6,34	$y = -0,305x + 8,036$ $r = 0,9942$
	293,4	5,681	552	6,31	
	318,3	5,762	532	6,27	
	343,2	5,838	522	6,25	
	368,1	5,908	512	6,23	
	393	5,973	500	6,21	
	417,9	6,035	492	6,19	
	442,8	6,093	485	6,18	
	467,7	6,147	478	6,17	
	492,6	6,199	472	6,15	
11,5	417,9	6,035	362	5,89	$y = -0,312x + 7,772$ $r = 0,9924$
	442,8	6,093	355	5,87	
	467,7	6,147	350	5,85	
	492,6	6,199	345	5,84	

Cuadro 7-B

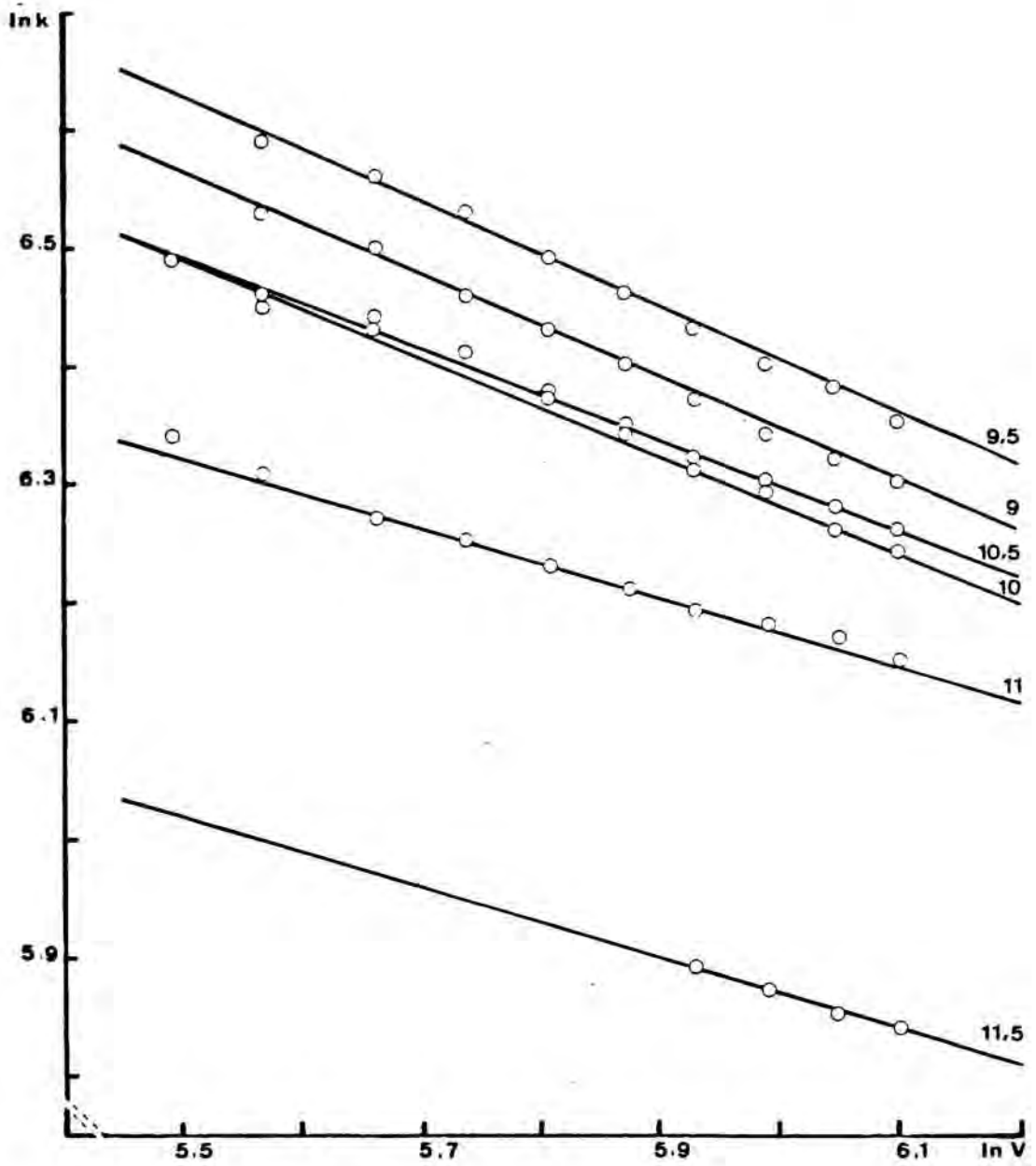


Fig.30

Gráficas de las rectas de regresión a diferentes HLB, que figuran en el cuadro 7

en que la conductividad del agua, que se desprecia, va teniendo influencia creciente sobre la conductividad de la emulsión a medida que se diluye, y siempre en el mismo sentido progresivo al crecer la dilución, como se aprecia en la experiencia siguiente, efectuada con una solución de KCl en la que el valor de la pendiente difiere, aunque lógicamente menos, del valor matemático - 1.

Cuando una solución de KCl se va diluyendo a la misma cadencia y en las mismas condiciones indicadas para las emulsiones en nuestros ensayos (volumen inicial, apr. 150 ml, velocidad de adición del agua de baja conductividad, 0.83 ml/seg. y temperatura 60°C) se observa que los datos experimentales adoptan una representación de tipo lineal cuando se tratan por la ecuación antes propuesta [6]. Los resultados se recogen en el cuadro 8 y fig.31.

Esta similitud en el comportamiento de las emulsiones y de la solución acuosa del electrolito, que representa una dilución real, permite considerar que, en el primer caso, a partir del punto F en la curva de formación, el proceso subsiguiente corresponde a un proceso de dilución, durante el cual prácticamente no se modifica el grado de dispersión de la fase interna.

La fig.32 muestra una gráfica de conductividad de una emulsión en la que se corta el suministro de agua justamente en el punto k_M , señalado con una flecha, prosiguiéndose la agitación. El perfil horizontal del tramo final de la gráfica pone de manifiesto que las condiciones de conductividad no sufren alteración alguna al cabo de 15 minutos de agitación; asimismo, la obser

V (ml)	ln V	k (μ S)	ln k	Recta regresión
149,8	5,009	460	6,131	$y = -0,890x + 10,59$ $r = 0,9999$
174,7	5,163	480	5,991	
199,6	5,296	355	5,872	
224,5	5,413	320	5,768	
249,4	5,519	292	5,676	
274,3	5,614	268	5,590	
299,2	5,701	247	5,509	
324,1	5,781	230	5,438	
349	5,855	215	5,370	
373,9	5,923	205	5,323	
398,8	5,988	192	5,257	

Cuadro 8

Ecuación correspondiente a la recta de regresión que representa la dilución progresiva de una solución de KCl con agua de baja conductividad

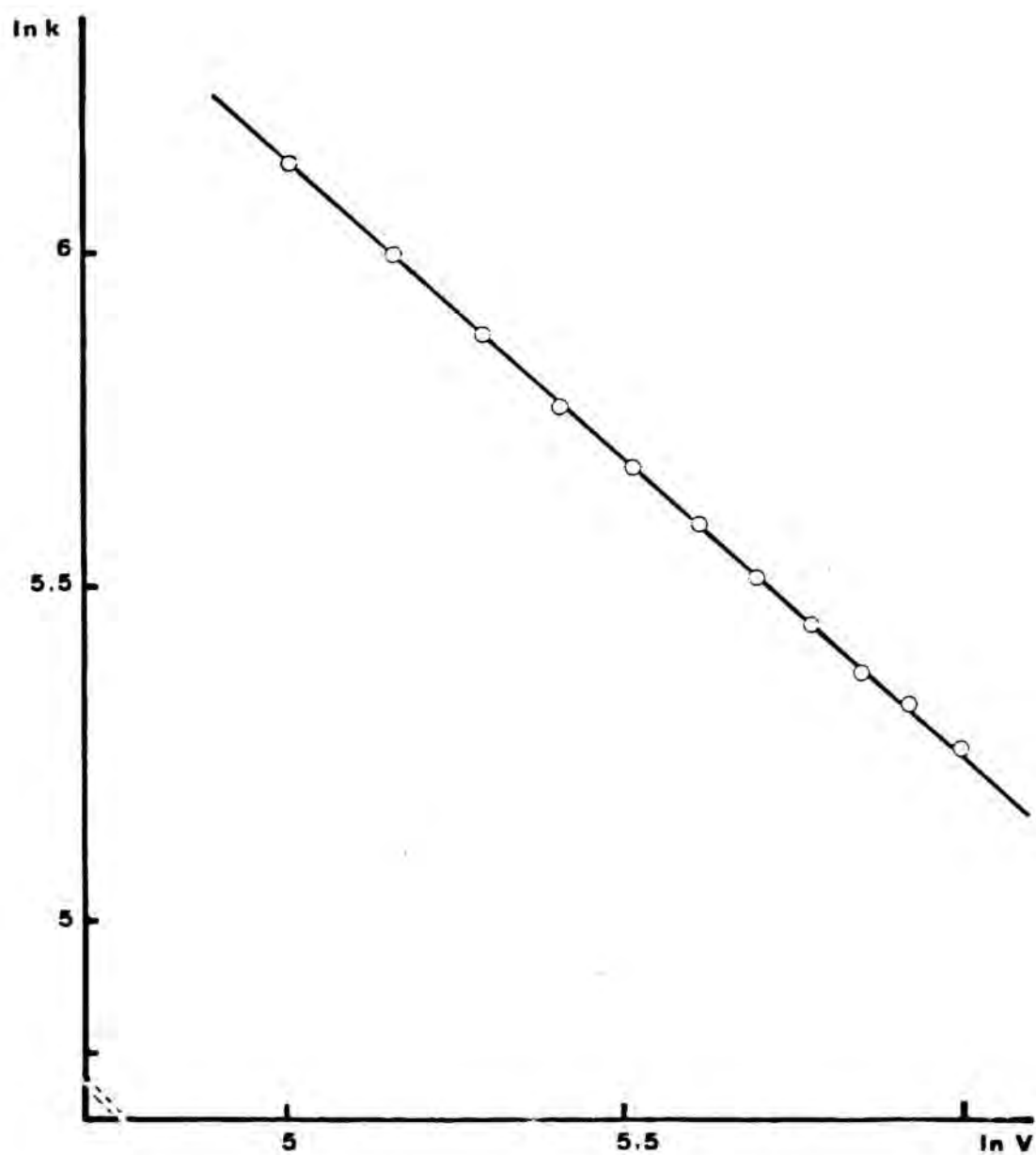


Fig.31

Gráfica que representa la recta de regresión que figura en el cuadro 8

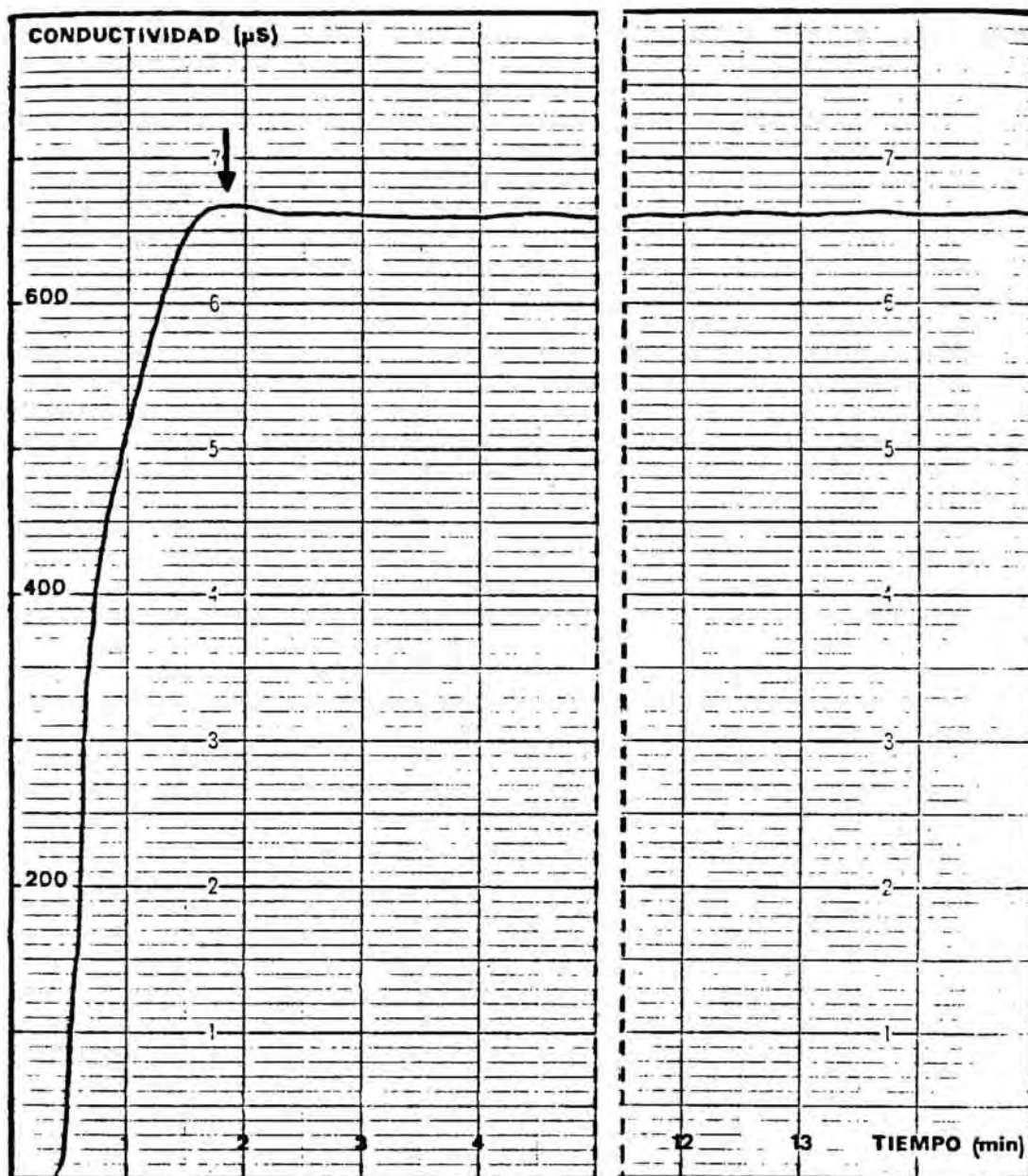


Fig.32

Gráfica conductimétrica de una emulsión de parafina líquida al 20% p/p con 4% p/p de emulgente correcto (T20/S80) al ALB idóneo(10)

En el punto k_M se corta el suministro de agua y se continúa agitando hasta un tiempo de 15 mn.

vación microscópica no muestra diferencias en cuanto al grado de dispersión del sistema.

4.5.4 Influencia de las velocidades de agitación y flujo del agua sobre los parámetros conductimétricos

Se ha repetido la experiencia utilizando la formulación básica, 20% p/p de parafina líquida y 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80), de HLB idóneo (9.5), utilizando la técnica general, a la misma temperatura (60°C), pero variando las velocidades de agitación y de vertido, entre los límites que permite el dispositivo de trabajo, con objeto de averiguar si estas variaciones pueden influir en los valores de los parámetros de conductividad y en la estabilidad de las emulsiones obtenidas. Los resultados de la experiencia se recogen en los cuadros 9 y 10.

Valores t_i y t_M Aumentan apreciablemente al disminuir la velocidad del flujo, pero varían poco cuando se aumenta la velocidad de agitación (carga de energía mecánica). En el cuadro 10, en el que se resumen los valores medios de t_i y t_M que corresponden a las distintas velocidades de flujo del agua, se observa que el volumen de fase acuosa preciso para provocar la inversión de fase, por lo tanto en el tiempo t_i , es prácticamente el mismo para cada flujo, pero aumenta perceptiblemente en el tiempo t_M , en razón directa al aumento de la velocidad de flujo. Ello significa una disminución progresiva del volumen de fase lipófila en el sistema en el momento en que culmina el proceso de la inversión (t_M, k_M). Se aprecia también en el cuadro

Velocidad Adición Agua (ml/s)	Velocidad Agitación (r.p.m.)	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD		
							60°C	50°C	30°C
1,27	500	0,3	1,4	205	156	1,31	2 s	10 s	21 s
	1000	0,3	1,5	211	161	1,31	2 s	10 s	22 s
	2000	0,3	1,6	227	175	1,30	2 s	11 s	22 s
	2250	0,2	1,4	211	160	1,31	2 s	11 s	23 s
0,83	500	0,4	2,0	238	180	1,32	2 s	10 s	19 s
	1000	0,4	1,9	245	184	1,33	2 s	10 s	19 s
	2000	0,4	2,1	230	173	1,33	2 s	9 s	19 s
	2250	0,3	2,0	250	187	1,34	2 s	9 s	19 s
0,58	500	0,7	2,8	250	190	1,31	2 s	9 s	17 s
	1000	0,6	2,7	228	180	1,30	2 s	9 s	18 s
	2000	0,6	2,9	238	182	1,31	2 s	10 s	19 s
	2250	0,6	2,9	235	182	1,30	2 s	8 s	18 s
0,28	500	1,3	5,6	235	175	1,34	2 s	6 s	16 s
	1000	1,1	5,5	230	170	1,35	2 s	5 s	17 s
	2000	1,0	5,1	202	152	1,33	2 s	5 s	16 s
	2250	1,1	5,0	230	170	1,35	2 s	4 s	17 s

Cuadro 9

Parámetros conductimétricos y estabilidad de las emulsiones al 20% p/p de parafina líquida elaboradas con 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80), en el HLB idóneo (9.5), con diferentes velocidades de flujo de la fase acuosa y de agitación

Velocidad Flujo Agua (ml/s)	Agua adicionada (media de cada serie) en los tiempos t_i y t_M y en el intervalo $t_i \rightarrow t_M$		
	en t_i	en t_M	Intervalo $t_i \rightarrow t_M$
1,27	20,95 ml (0,28 min)	112,39 ml (1,48 min)	91,44 ml (1,2 min)
0,83	18,67 ml (0,38 min)	99,60 ml (2 min)	80,93 ml (1,63 min)
0,58	21,75 ml (0,63 min)	98,30 ml (2,83 min)	76,56 ml (2,2 min)
0,28	18,90 ml (1,13 min)	89,04 ml (5,30 min)	70,10 ml (4,18 min)

Cuadro 10

Valores medios de t_i y t_M y de los volúmenes de fase acuosa precisos para que se produzca el inicio y la culminación del proceso de inversión en las emulsiones del cuadro 9, en función de la velocidad de flujo de la fase acuosa. Los valores corresponden en cada caso, a la media de los obtenidos entre las velocidades de agitación 500 y 2000 r.p.m., que son prácticamente los mismos

que al lentificarse el flujo, aumenta el tiempo de emulsionamiento (t_M), lo que significa que es precisa una mayor cantidad global de energía mecánica para alcanzar esta fase del proceso (más tiempo de agitación) cuanto más lenta es la velocidad de adición de la fase acuosa.

Valor k_M/k_m Son muy próximos para todas las variantes velocidad de flujo/velocidad de agitación (cuadro 9), oscilando entre 1.30 y 1.35, con los valores siguientes:

Flujo 1.27 ml/seg.	Velocidad entre 500 y 2.250 rpm:	1.30-1.31
" 0.83 "	" "	500 y 2.250 rpm:1.32-1.34
" 0.58 "	" "	500 y 2.250 rpm:1.30-1.31
" 0.28 "	" "	500 y 2.250 rpm:1.33-1.35

4.5.4.1 Estabilidad a 30°C y 50°C

La estabilidad muestra tendencia a disminuir cuando se reduce la velocidad de flujo de la fase acuosa. Con ello se pone de manifiesto la relación que existe entre la facilidad de formación, que es tanto más favorable cuanto menor el intervalo de tiempo $t_i \rightarrow t_M$, y la estabilidad de la emulsión terminada. En nuestras experiencias queda de manifiesto que dicho intervalo disminuye al aumentar la velocidad de flujo.

Paralelamente, nuestras experiencias muestran que la estabilidad a 30°C y 50°C es poco influida por la velocidad de agitación, dentro de cada variante de flujo, entre los límites estudiados.

En definitiva , puede concluirse, en líneas generales, que:

- Cuando el HLB del emulgente coincide con el HLB requerido (circunstancia que se da en la formulación estudiada), la influencia del aporte energético crítico es relativamente baja.
En nuestro caso, inferior a 500 rpm del agitador.
- Que, por el contrario, la rapidez de adición de la fase externa debe controlarse más estrechamente, en cuanto a la estabilidad del producto final.
- Que los parámetros t_i , t_M y k_M/k_m solo son significativos comparativamente cuando se mantienen constantes las velocidades de flujo de la fase acuosa y de la agitación.

Debe tenerse en cuenta que la emulsión estudiada se ha elaborado en el HLB idóneo alcanzado mediante la pareja de anfifilos más adecuada de entre las estudiadas. La observación microscópica de todas las emulsiones obtenidas han puesto de manifiesto sistemas homogéneos con alto grado de dispersión ($\approx 1 \mu\text{m}$), que califica al HLB idóneo como equivalente al HLB requerido por la fase interna.

4.5.5. Influencia de los electrolitos sobre la curva conductimétrica

En las experiencias efectuadas en 4.5.1 a 4.5.3, se observa que el valor adimensional k_M/k_m es máximo en el HLB idóneo para cada grupo de emulsiones elaboradas con mezclas de los mismos anfifilos, que por tratarse

de productos comerciales pueden aportar cantidades variables de impurezas electrolíticas, que influirán de manera diferente en el valor absoluto de los parámetros conductimétricos referentes a la magnitud de la conductividad en cada punto de la gráfica. Evidentemente también deben considerarse las aportaciones electrolíticas variables procedentes de las diversas partidas diferentes de la fase lipófila y la conductividad del agua utilizada en cada elaboración.

Para comprobar la constancia del valor k_M/k_m en estas condiciones, referida a una emulsión al 20% p/p de parafina líquida elaborada con 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80) en el HLB idóneo(10), se ha efectuado una experiencia en la que a la mezcla fase lipófila+ emulgente se le añaden cantidades crecientes de KCl, procediéndose después al emulsionamiento con agua de baja conductividad, como en los casos anteriores. Con esta experiencia se pretende simular incrementos de cesión de iones por parte de las fases no acuosas, capaces de producir aumentos crecientes de la conductividad de la emulsión en formación.

Los resultados, que se resumen en el cuadro 11, ponen de manifiesto que, aunque los valores k_M y k_m se incrementan en función de la cantidad de KCl adicionada, el cociente k_M/k_m permanece prácticamente invariable.

En dicho cuadro se observa que el valor t_i permanece prácticamente constante, idéntico al proporcionado por el ensayo patrón y no resulta influido por las concentraciones electrolíticas crecientes. El perfil del tramo segundo no se modifica o lo hace en proporciones mínimas, en conductividades altas (valor de k_M del orden

ENSAYO	g. KCl adicionados	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
Patrón	0	0,4	2,2	240	180	1,33
1	0,0028	0,3	2,0	250	190	1,32
2	0,0085	0,4	2,0	420	315	1,33
3	0,0141	0,3	2,0	552	410	1,34
4	0,0283	0,4	2,0	730	544	1,34
5	0,0850	0,4	2,3	1290	960	1,34
6	0,1700	0,4	2,5	2315	1738	1,33
7	0,2830	0,4	2,6	4500	3380	1,33

Cuadro 11

Parámetros conductimétricos de la curva de formación de emulsiones al 20% p/p de parafina líquida, con 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80) en el HLB idóneo (HLB10), a cuya fase lipófila se adiciona cantidades crecientes de KCl, y elaboradas con agua de baja conductividad

de 2.000 a 5.000 μS , a 60°C). Ello significa que el proceso de formación no se modifica, dentro de los límites estudiados, cuando la totalidad del electrolito está presente desde el principio de la adición de agua de baja conductividad, y por lo tanto, su concentración va disminuyendo por dilución a lo largo del proceso.

En una segunda experiencia se pretende averiguar cómo se comporta la curva de formación bajo la influencia de una adición continuada de iones a la emulsión durante el proceso de formación, aportados por una fase acuosa de mayor conductividad que la empleada en los ensayos precedentes.

Para ello se utilizan soluciones acuosas de KCl de conductividad creciente, como se indica en el cuadro 12, en el que, además, figuran las características de la curva conductimétrica de una emulsión patrón elaborada con agua de baja conductividad. Como en el caso anterior, las emulsiones se han obtenido al 20% p/p de para fina líquida, con 4% p/p del emulgente adecuado (T20/S80), en el HLB idóneo(10).

De los datos que figuran en dicho cuadro se deduce que los valores de t_i se mantienen constantes en todos los casos, y análogos al del patrón. El valor t_M no varía tampoco cuando se emplea agua de conductividad relativamente baja (hasta valores iguales como mínimo a 90 μS , a 60°C), sufre un brusco ascenso con posterioridad y no existe ya cuando se utiliza agua de conductividad superior a 325 μS (a 60°C), en que el tramo tercero de la gráfica se hace prácticamente horizontal.

ENSAYO	kagua (60°C) (μS)	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD		
							60°C	50°C	30°C
Patrón	23,5	0,4	2,0	205	155	1,32	15 d	8 s	17 s
1	43	0,3	2,0	246	195	1,26	15 d	8 s	16 s
2	90	0,4	2,1	255	217	1,17	14 d	8 s	14 s
3	235	0,4	4,2	278	270	1,03	5 d	5 s	13 s
4	325	0,4	6,5	295	295	1	6 d	24 d	13 s
5	455	0,4	--	--	370	< 1	5 d	4 s	12 s
6	670	0,4	--	--	520	< 1	5 d	4 s	12 s
7	800	0,3	--	--	588	< 1	5 d	4 s	12 s
8	1800	0,4	--	--	1190	< 1	3 d	10 d	11 s
9	2250	0,3	--	--	1260	< 1	3 d	12 d	4 s
10	6000	0,4	--	--	3300	< 1	1 d	6 d	3 s

Cuadro 12

Parámetros conductimétricos de la curva de formación y estabilidades de emulsiones al 20% p/p de parafina líquida y 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80), en el HLB idóneo (HLB 10), elaboradas con soluciones acuosas de KCl, de conductividad creciente entre 23 y 6.000 μS

De todo lo que antecede se deduce que en estas condiciones (aporte creciente y significativo de electrolitos en el agua), la inversión de fase se resiente, con dificultades apreciables en la curva conductimétrica de formación, en cuanto la concentración en iones tiende a crecer, debido al aporte continuado por medio del agua que se adiciona paulatinamente.

El valor de k_M/k_m más alto corresponde a la gráfica conductimétrica de la emulsión patrón y va disminuyendo progresivamente a medida que la conductividad del agua va creciendo, hasta llegar a valores inferiores a 1 en la segunda mitad del cuadro ¹. En los ensayos 5 y siguientes, el relativamente alto aporte de electrolitos por la fase acuosa enmascara la curva conductimétrica: Las curvas conductimétricas no muestran ya el máximo k_M y su estabilidad decrece paulatinamente al incrementarse la conductividad de la fase acuosa adicionada.

La mayor estabilidad a 30°C, 50°C y 60°C corresponde a la emulsión patrón y va disminuyendo en todos los casos hasta la última de las pruebas efectuadas. En la fig.33 se representan las gráficas de la estabilidad frente a la conductividad del agua adicionada en cada caso. Se observa cómo la estabilidad de las emulsiones disminuye de manera gradual en función de la conductividad creciente del agua, hasta un límite,

¹ Cuando no existe máximo en k_M , representamos la relación k_M/k_m como inferior a la unidad

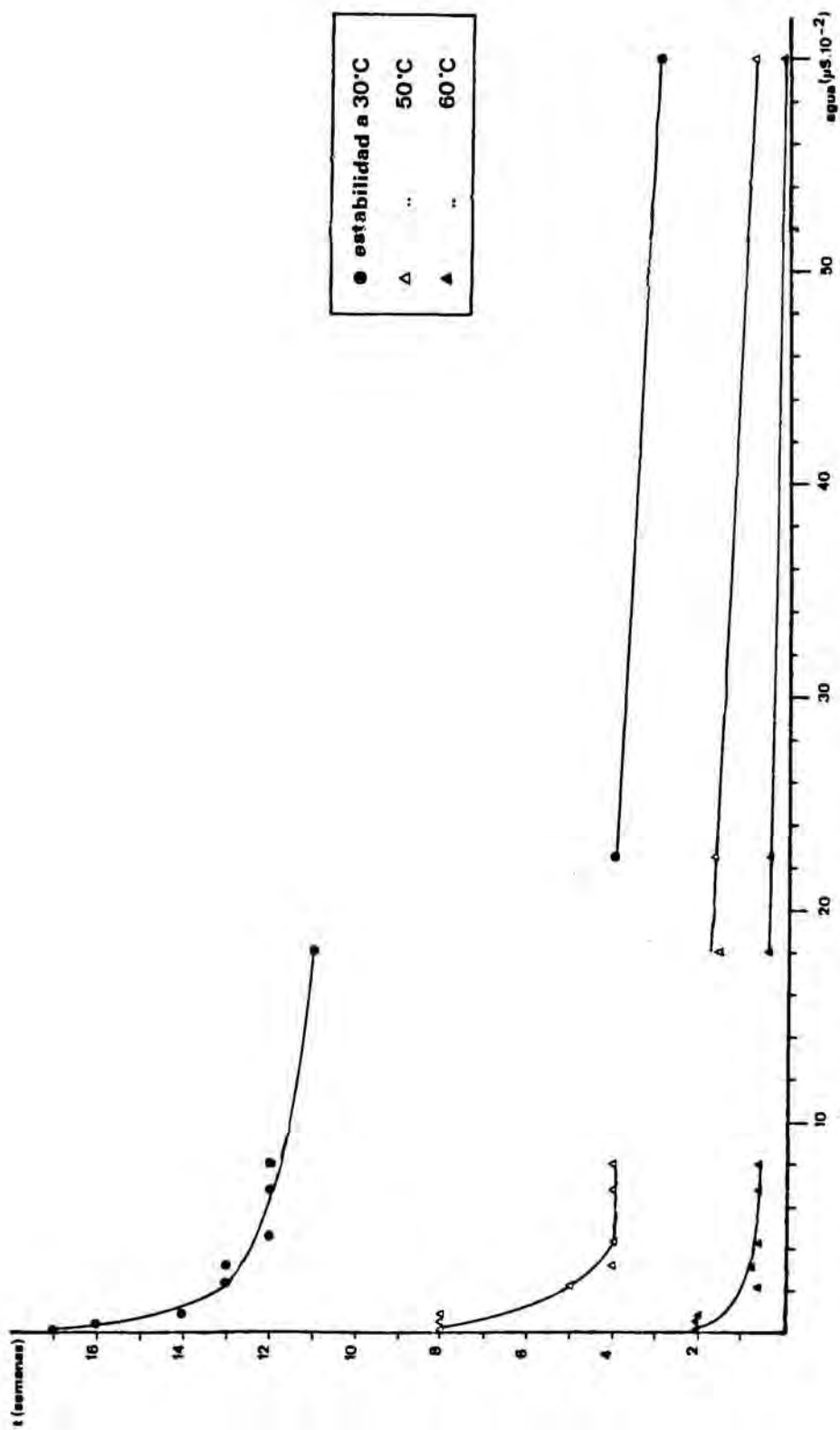


Fig.33

Gráfica de estabilidad/conductividad de la fase acuosa, de las emulsiones incluidas en el cuadro 12

que coincide con los ensayos 7 - 8 del cuadro 12 ($k_{\text{agua}} = 800-1800 \mu\text{S}$), momento en que se produce un salto brusco que rompe la continuidad de las curvas iniciales y que probablemente coincide con un cambio fundamentalmente en las interacciones interfaciales entre el emulgente y las fases de la emulsión.

4.5.6 Influencia de la concentración del emulgente sobre el parámetro k_M/k_m en el HLB idóneo y zonas próximas

Para averiguar la influencia de la concentración del emulgente sobre el valor del parámetro k_M/k_m se han preparado, según la técnica general, emulsiones con 20% p/p de parafina líquida, utilizando como emulgentes mezclas de Tween y Span en proporciones variables, entre 2 y 6% p/p, en HLB comprendidos alrededor de los valores idóneos. Para estos ensayos no se han empleado concentraciones por encima del 6% de emulgente, que es la máxima considerada en la literatura para emulsiones flúidas (corresponde, en nuestro caso, al 30% p/p en relación con la fase interna).

En el cuadro 13 figuran los resultados para la mezcla T20/S80 que, según experiencias anteriores es la más adecuada, en razón de la estabilidad de las emulsiones. En los cuadros 14 y 15 se recogen también los resultados para emulsiones preparadas con mezclas de T60/S80 y T80/S80, que proporcionaron estabilidades (al 4% p/p de emulgente) comparativamente satisfactorias.

La concentración adecuada de emulgente resulta ser, en líneas generales, de 3-4% p/p. Concentraciones inferior-

E	% E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD	
								60°C	30°C
T 20 -- S 80	2	9	0,9	3,6	182	161	1,13	I	1 d
		9,5	0,3	1,2	248	178	1,39	1 d	2 d
		10	0,3	5,1	188	171	1,10	I	I
	3	9	0,5	2,9	446	336	1,33	5 d	6 s
		9,5	0,3	1,5	453	309	1,46	5 d	19 s
		10	0,3	2,0	313	239	1,31	4 d	17 s
		10,5	0,5	1,5	374	289	1,29	4 d	16 s
		11	1,5	5,2	210	197	1,07	1 d	5 s
	4	9	1,1	2,4	501	417	1,20	4 d	6 s
		9,5	0,4	1,8	541	405	1,33	8 d	19 s
		10	0,4	1,8	501	380	1,32	8 d	19 s
		10,5	0,3	1,8	452	354	1,28	4 d	16 s
		11	0,3	1,8	392	320	1,23	2 d	13 s
	5	9	1,0	3,0	547	462	1,18	5 d	6 s
		9,5	0,4	2,3	658	497	1,32	10 d	14 s
		10	0,4	2,4	619	476	1,30	8 d	14 s
		10,5	0,8	2,3	581	460	1,26	5 d	13 s
		11	0,2	2,2	607	499	1,22	4 d	6 s
	6	9	3,0	6,7	613	601	1,02	3 d	2 s
		9,5	0,3	2,1	640	488	1,31	9 d	14 s
		10	0,3	2,2	693	538	1,29	8 d	14 s
		10,5	0,3	2,2	513	408	1,26	5 d	7 s

Cuadro 13

Influencia de la concentración de emulgente sobre el parámetro k_M/k_m . Emulsión al 20% p/p de parafina líquida y mezcla emulgente T20/S80, a diferentes HLB

E	% E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD	
								60°C	30°C
T 60 -- S 80	2	10	0,2	0,8	246	182	1,35	I	1 d
		10,5	0,2	0,8	176	138	1,27	I	1 d
		11	--	--	--	--	--	*	*
	3	10	0,4	1,8	330	238	1,39	2 d	2 s
		10,5	0,4	1,2	329	232	1,42	9 d	4 s
		11	0,2	1,3	267	238	1,12	1 d	5 d
	4	10	0,8	1,8	417	295	1,41	4 d	3 s
		10,5	0,3	1,5	410	274	1,50	12 d	16 s
		11	0,3	1,3	331	265	1,25	8 d	8 s
	5	10	1,2	3,3	486	428	1,13	2 d	2 s
		10,5	0,6	2,8	511	402	1,27	6 d	5 s
		11	0,2	1,8	357	301	1,18	6 d	4 s

* no conduce la corriente eléctrica

Cuadro 14

Influencia de la concentración de emulgente sobre el parámetro k_M/k_m . Emulsión al 20% p/p de parafina líquida y mezcla emulgente T60/S80, a diferentes HLB

E	% E	HLB	t_l	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD	
								60°C	30°C
T 80 -- S 80	2	9,5	4,3	5,8	159	154	1,03	I	I
		10	0,2	0,8	260	182	1,43	1 d	3 s
		10,5	0,3	1,0	211	160	1,31	I	3 d
		11	0,3	--	--	--	--	*	*
	3	9,5	1,4	3,7	309	260	1,19	I	1 d
		10	0,2	1,6	329	227	1,45	7 d	17 s
		10,5	0,3	1,7	309	238	1,30	3 d	5 d
		11	0,3	2,7	197	187	1,05	1 d	4 d
	4	9,5	1,7	3,5	378	315	1,20	4 d	2 s
		10	0,5	1,7	432	313	1,38	6 d	16 s
		10,5	0,3	1,3	400	291	1,37	5 d	14 s
		11	0,3	1,2	358	283	1,27	3 d	8 s
	5	9,5	2,3	5,4	442	442	1	3 d	1 s
		10	0,2	2,8	540	430	1,26	4 d	12 s
		10,5	0,2	1,8	521	374	1,39	18 d	14 s
		11	0,3	1,8	393	322	1,22	3 d	7 s
	6	9,5	2,5	--	--	515	< 1	I	I
		10	0,7	2,9	556	441	1,26	4 d	10 s
		10,5	0,2	1,9	486	356	1,36	12 d	12 s
		11	0,3	1,9	412	340	1,21	3 d	7 s

* no conduce la corriente eléctrica

Cuadro 15

Influencia de la concentración de emulgente sobre el parámetro k_M/k_m . Emulsión al 20% p/p de parafina líquida, mezcla emulgente T80/S80, a diferentes HLB

res al 3% p/p suelen mostrarse insuficientes para obtener emulsiones estables, y las superiores al 4% p/p dan lugar a emulsiones menos estables que a dicha concentración.

Considerando estos resultados se observa que, para cada emulgente de los utilizados, sea cual fuere su concentración, la emulsión más estable de cada grupo, presenta el valor máximo para k_M/k_m y corresponde a un mismo valor de HLB idóneo. Así para T 20/S80, dicho valor coincide con los HLB 9.5 y 10 y para T60/S80 y T80/S80, a los HLB 10 y 10.5, respectivamente, en las concentraciones más adecuadas de emulgente.

4.6 COMPORTAMIENTO CONDUCTIMETRICO DE DIFERENTES TIPOS DE FASE LIPOFILA

Con objeto de conocer el comportamiento de la curva conductimétrica en emulsiones elaboradas con fases lipófilas diferentes de la parafina líquida se han efectuado tres series de experiencias en las condiciones ya indicadas para este producto, pero utilizando fases lipófilas de diversa polaridad: miristato de isopropilo, Miglyol 812 (triglicérido de ácidos saturados de cadena corta, C_8 y C_{12} principalmente) y aceite de almendras dulces, cuyas características se incluyen en 4.4.1.

Los parámetros conductimétricos producidos en cada caso figuran en los cuadros 16 a 18, con expresión de la mezcla de anfifilos y su HLB, y en los que se hacen constar algunas características salientes de cada emulsión, así como la estabilidad a 30°C, 50°C y 60°C.

No es fácil hacer una síntesis acerca de las características comparativas de las emulsiones que figuran en los cuadros mencionados, pero en términos muy generales se podría resumir como sigue:

Miristato de isopropilo Abundancia de emulsiones fluidas con tendencia a cremado rápido con el tipo de emulgente de los grupos I y II (componentes tensioactivos hidrófilos T20 y T60, respectivamente¹).

¹Ver.: 4.5

Cuadros 16,17 y 18

Parámetros conductimétricos y estabilidad de emulsiones fluidas O/A de miristato de isopropilo(16 A,B), Miglyol 812(17A, B,C) y aceite de almendras dulces (18 A,B,C,), elaboradas con mezclas de Tween y Span a diferentes HLB

Fórmula general

Fase lipófila..... 20% p/p
 Mezcla emulgente..... 4% p/p
 Agua(15-30 μ S)..... c.s.

Abreviaturas:

E: Mezcla emulgente s: semanas
 I: Emulsión inestable d: días
 h: horas

NotasAspecto de la emulsión

- 1.- Emulsión blanco-amarillenta, muy fluida. Por lo general, poco estables.
- 2.- Emulsión blanca, opaca, fluida
- 3.- Emulsión blanca, opaca, viscosa
- 4.- Crema: flujo lento

Estabilidad

- A.-Cremado inmediato o al cabo de pocas horas (a 60°C)
- B.-Precisan agitación durante el enfriamiento
- C.-La viscosidad se incrementa durante las primeras horas de almacenamiento a 60°C. Formación de "nata"
- (**).-Estabilidad superior a 40 semanas

Observación microscópica(x500)

- a.-Gotículas muy polidispersas
- b.-Gotículas homogéneas, bien resolubles
- c.-Gotículas apenas resolubles
- d.-Gotículas apenas resolubles, con movimiento browniano

E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			N O T A S
							60°C	50°C	30°C	
T 20 -- S 20	11	0,5	2,1	870	680	1,28	1 d	15 d	5 s	2 A d
	12	2,0	2,8	505	425	1,18	I	I	1 d	1 a
T 20 -- S 60	8	0,6	1,7	950	680	1,40	6 d	4 s	9 s	2 A c
	9	0,3	1,1	655	490	1,33	6 d	4 s	7 s	2 A c
	10	0,4	1,6	640	550	1,16	3 d	12 d	5 s	2 A b
T 20 -- S 80	8	3,7	4,6	315	280	1,12	1 d	3 s	9 s	2 b
	9	1,3	2,7	470	368	1,28	2 d	6 s	11 s	2 b
	10	2,2	3,2	352	278	1,27	2 d	7 s	16 s	2 c
	11	2,4	3,4	392	310	1,26	2 d	6 s	16 s	1 A c
	12	2,3	3,4	292	278	1,05	1 d	2 s	5 s	1 A a

Cuadro 16-A

Miristato de isopropilo

E	HLB	t_l	t_M	K_M	K_m	K_M/K_m	ESTABILIDAD			NOTAS		
							60°C	50°C	30°C			
T 60	11	0,3	1,7	810	580	1,40	11 d	5 s	11 s	2	a	

T 20	12	0,3	1,7	545	440	1,24	5 d	16 d	7 s	2	c	
	8	2,5	3,9	620	545	1,13	5 d	9 d	**	2	c	b
T 60	9	0,3	1,3	640	468	1,36	11 d	21 d	6 s	2	b	

S 60	10	0,3	1,3	615	440	1,40	9 d	19 d	6 s	2	b	
	11	0,3	1,5	270	240	1,12	I	I	I	2	b	
T 60	7	0,6	1,5	510	360	1,42	5 d	12 d	7 s	2	b	

S 80	8	0,3	1,2	565	420	1,34	4 d	9 d	6 s	2	b	
	11	0,3	1,9	780	590	1,32	7 d	8 s	16 s	2	d	
T 80	12	0,3	1,7	480	380	1,26	4 d	16 d	7 s	1	c	

S 60	8	3,6	--	--	310	< 1	6 d	10 d	4 s	2	b	
	9	0,3	1,6	710	490	1,45	12 d	25 d	8 s	2	c	
T 80	10	0,3	1,8	540	440	1,23	10 d	19 d	7 s	2	b	

S 60	7	0,6	1,4	485	425	1,14	I	I	2 d	1	a	
T 80	8	0,3	1,2	615	435	1,42	6 d	4 s	6 s	2	c	

S 80	9	0,3	1,4	410	340	1,20	3 d	4 s	5 s	2	c	

Cuadro 16-B

Miristato de ispropilo

E	HLB	t ₁	t _M	k _M	k _m	k _M /k _m	ESTABILIDAD			N O T A S
							60°C	50°C	30°C	
T 20 -- S 20	9	1,9	4,7	545	525	1,04	1 d	3 d	2 s	1 A a
	10	1,9	3,9	638	508	1,26	2 d	9 d	10 s	2 A a
	11	0,7	2,8	605	460	1,31	2 d	9 d	10 s	2 A c
	12	0,7	2,6	550	415	1,33	4 d	9 d	10 s	2 A b
T 20 -- S 60	13	0,5	2,5	430	310	1,39	8 d	12 d	12 s	2 A b
	14	0,7	2,9	390	295	1,31	I	I	I	1
	7	1,5	4,8	440	420	1,04	4 d	3 s	**	4 c a
	8	1,3	3,4	458	410	1,12	6 d	6 s	**	4 c a
T 20 -- S 60	9	0,8	2,6	668	495	1,34	5 d	7 s	**	4 c a
	10	0,8	2,6	535	400	1,34	5 d	7 s	**	4 c a
	11	0,8	2,6	525	385	1,36	9 d	8 s	**	3 c a
	12	0,5	2,4	460	350	1,32	7 d	3 s	**	3 c b
T 20 -- S 80	13	1,7	2,8	345	260	1,32	I	I	I	2
	7	1,0	3,8	495	428	1,15	I	I	I	1 A
	8	1,0	3,0	428	325	1,31	6 d	14 s	15 s	2 A a
	9	0,8	2,5	502	380	1,32	10 d	15 s	21 s	2 A b
T 20 -- S 80	10	0,8	2,8	432	338	1,28	6 d	15 s	21 s	2 A b
	11	0,8	3,1	350	272	1,28	5 d	10 s	20 s	1 A c

Cuadro 17-A

E	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			N O T A S	
							60°C	50°C	30°C		
T 60 S 20	9	1,7	5,3	490	475	1,03	2 d	2 s	5 s	2 A-B	a
	10	1,0	3,0	500	390	1,28	4 d	3 s	6 s	2 A-B	b
	11	1,2	3,5	598	480	1,24	4 d	3 s	6 s	2 A-B	b
T 60 S 60	7	1,5	5,7	350	350	1	1 d	4 s	10 s	3 C	a
	8	1,4	5,0	440	412	1,06	1 d	4 s	17 s	3 C	b
	9	1,1	3,5	482	420	1,14	2 d	5 s	17 s	3 C	b
	10	0,8	2,9	505	398	1,27	3 d	6 s	24 s	3 C	b
	11	0,4	2,9	460	368	1,25	1 d	3 s	11 s	3 C	c
T 60 S 80	7	3,0	4,2	328	282	1,16	6 d	8 d	10 d	2 C	a
	8	1,1	3,7	410	332	1,23	7 d	13 d	3 s	2 C	a
	9	1,1	3,4	392	310	1,26	9 d	3 s	4 s	2 C	b
	10	1,0	3,1	290	220	1,31	9 d	3 s	4 s	2 C	b
	11	0,4	3,2	310	242	1,28	8 d	2 s	3 s	1 C	a

Cuadro 17-B

E	HLB	t_l	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			NOTAS
							60°C	50°C	30°C	
T 80 -- S 20	9	1,8	5,5	525	515	1,02	I	I	I	1 A-B
	10	1,6	3,3	718	590	1,22	2 d	11 d	8 s	2 A-B
	11	0,9	3,3	535	415	1,29	8 d	15 d	11 s	2 B
	12	0,8	3,3	482	380	1,26	1 d	10 d	7 s	2 A-B
T 80 -- S 60	7	1,7	5,0	360	355	1,01	4 d	12 d	8 s	3 a
	8	1,4	5,2	390	370	1,05	4 d	12 d	8 s	3 a
	9	1,0	4,1	505	415	1,21	4 d	14 d	8 s	3 a
	10	0,6	3,4	500	387	1,29	5 d	5 s	22 s	2 b
	11	0,3	2,8	400	290	1,38	5 d	5 s	22 s	2 b
	12	0,3	2,4	530	300	1,77	5 d	3 s	4 s	2 b
T 80 -- S 80	13	0,3	2,3	430	230	1,87	2 d	2 s	3 s	2 a
	14	0,4	2,7	210	135	1,55	I	I	I	1 a
	7	2,2	3,2	380	325	1,17	I	I	I	1 C
	8	1,1	3,5	390	315	1,24	6 d	18 d	7 s	1 C
	9	1,0	3,4	360	290	1,24	7 d	18 d	7 s	1 C
10	0,3	3,0	395	272	1,45	9 d	20 d	8 s	2 c	
11	0,3	3,2	265	205	1,29	I	I	I	1	

Cuadro 17-C

E	HLB	t_1	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			NOTAS	
							60°C	50°C	30°C		
T 20 -- S 20	9	3,2	--	--	360	< 1	I	1 d	6 d	1 A-B	a
	10	2,7	5,9	380	380	1	1 d	5 d	6 d	1 A-B	a
	11	2,3	4,6	450	354	1,27	2 d	7 d	7 s	1 A-B	a
	12	1,5	2,6	430	335	1,28	1 d	10 d	7 s	1 A	b
T 20 -- S 60	13	1,7	2,9	325	262	1,24	1 d	10 d	5 s	1 A	a
	7	2,5	6,7	360	360	1	1 d	10 d	**	4 C	a
	8	2,5	5,9	398	385	1,03	3 d	10 d	**	4 C	a
	9	2,0	4,2	348	330	1,05	6 d	5 s	**	4 C	a
T 20 -- S 80	10	1,6	3,5	365	320	1,14	10 d	7 s	**	4 C	a
	11	1,4	2,4	445	335	1,33	8 d	7 s	20 s	3	a
	12	1,7	2,7	305	242	1,26	1 d	4 d	12 s	3	a
	7	2,2	6,0	300	300	1	3 d	7 d	4 s	1 A	a
T 20 -- S 80	8	1,9	3,9	282	248	1,13	4 d	7 d	7 s	1 A	a
	9	1,8	2,7	375	292	1,28	4 d	14 d	10 s	1 A	b
	10	1,8	2,7	345	255	1,35	4 d	20 d	11 s	1 A	b
	11	1,8	2,8	255	198	1,28	2 d	13 d	5 s	1 A	a

Cuadro 18-A

Aceite de almendras dulces

E	HLB	t _l	t _M	k _M	k _m	k _M /k _m	ESTABILIDAD			N O T A S
							60°C	50°C	30°C	
T 60 -- S 20	9	3,1	--	--	400	< 1	I	1 d	19 d	2 A
	10	4,0	6,3	308	308	1	1 d	3 d	19 d	2 A
	11	2,9	5,3	380	355	1,07	1 d	3 d	4 s	2 A
	12	1,2	3,4	412	325	1,27	1 d	9 d	5 s	2 A
	13	1,6	3,3	270	218	1,23	I	5 d	4 s	2 A
T 60 -- S 60	7	1,9	5,9	300	300	1	2 d	20 d	**	4 A
	8	2,4	5,7	290	290	1	2 d	20 d	**	4 A
	9	2,3	5,5	285	275	1,03	4 d	6 s	**	4 A
	10	2,2	4,1	332	300	1,10	6 d	6 s	**	4 A
	11	2,1	3,5	305	262	1,16	6 d	6 s	**	4 A
	12	2,0	3,3	342	280	1,22	5 d	4 s	5 s	2 A
	13	2,0	3,4	278	235	1,18	1 d	13 d	5 s	2 A
T 60 -- S 80	7	3,0	6,3	240	240	1	1 d	2 d	18 d	1 A-B
	8	3,0	5,1	220	210	1,04	1 d	3 d	18 d	1 A-B
	9	2,0	3,9	287	260	1,10	3 d	4 d	3 s	1 A-B
	10	1,6	3,3	298	245	1,21	3 d	4 d	4 s	2 A-B
	11	1,9	3,0	242	192	1,26	5 d	16 d	4 s	2 A
	12	1,9	3,5	248	202	1,22	3 d	11 d	3 s	1 A-B

Cuadro 18-B

Aceite de almendras dulces

E	HLB	t_I	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			N O T A S	
							60°C	50°C	30°C		
T 80 -- S 20	9	3,2	--	--	385	< 1	I	1 d	11 d	1 C	b
	10	3,0	6,1	368	368	1	I	1 d	5 s	1 C	b
	11	2,9	4,8	312	305	1,02	1 d	2 d	5 s	2 C	b
	12	2,0	3,0	385	300	1,28	2 d	10 d	6 s	2 C	b
T 80 -- S 60	13	2,1	2,9	342	262	1,31	2 d	9 d	6 s	2 C	b
	14	2,6	3,4	188	150	1,25	I	I	I	1	
	8	3,1	6,0	325	325	1	1 d	9 d	**	2 A	a
	9	2,8	5,5	320	310	1,03	1 d	9 d	**	2 A	a
T 80 -- S 60	10	2,5	4,0	358	320	1,12	2 d	16 d	4 s	2 A	a
	11	2,4	3,2	340	265	1,28	3 d	4 s	5 s	2 A	a
	12	2,4	3,4	342	265	1,29	3 d	6 s	7 s	1 C	a
	13	3,1	4,1	235	218	1,08	I	I	I	1	
T 80 -- S 80	8	2,6	5,4	250	240	1,04	I	I	1 d	2 A	a
	9	2,2	3,3	308	255	1,20	I	9 d	13 d	2 A	a
	10	2,6	3,3	260	205	1,27	1 d	9 d	4 s	2 A	a
	11	2,4	3,1	285	220	1,29	1 d	10 d	4 s	2 A	a
T 80 -- S 80	12	2,5	3,3	242	192	1,26	1 d	10 d	12 d	1 A	a
	13	2,7	3,6	168	135	1,24	I	I	I	1	

Cuadro 18-C

Aceite de almendras dulces

Por lo general, alto grado de dispersión, en las inmediaciones del HLB idóneo en cada grupo: las zonas de cremado suelen presentar, en general, resistencia aceptable a la rotura y separación de las fases en estas condiciones.

Miglyol 812 Emulsiones más o menos fluidas, con tendencia al cremado, excepto para el emulgente del grupo IIIb (T80/S60). Grado de dispersión variable según los casos, siempre más alto en las emulsiones elaboradas en las inmediaciones del HLB idóneo. Las zonas de cremado presentan, por lo general, resistencia aceptable a la rotura y separación de fases en estas condiciones.

Aceite de almendras dulces Emulsiones flúidas o viscosas, o cremas, según los casos, con tendencia al cremado rápido, menos acusada pero patente, en las zonas próximas al HLB idóneo. Abundancia de emulsiones polidispersas, incluso a este HLB. Las zonas de cremado suelen presentar resistencia aceptable a la rotura y separación de fases en las zonas próximas al HLB idóneo, que avalan cierta capacidad estabilizadora para algunas mezclas de tensiactivo¹.

¹Aunque el cremado es una causa de inestabilidad, debe tenerse en cuenta que este fenómeno puede reducirse considerablemente en la práctica mediante diversos artificios, como adición al sistema de coloides hdrófilos que actúan sobre la reología del preparado, homogeneización del producto, que puede incrementar en muchas ocasiones su grado de dispersión, etc., extremos a los que en el presente trabajo, dada su índole, no se ha acudido.

En el cuadro 19 se han seleccionado emulsiones cuya estabilidad supera a las 15 semanas de almacenamiento a 30°C (se incluyen también las de parafina líquida). En el mismo se mencionan, además, los correspondientes parámetros conductimétricos, los HLB idóneos y los emulgentes adecuados en cada caso.

Para la parafina líquida la mezcla emulgente más adecuada es, como se ha indicado con anterioridad, la constituida por T20/S80, a los HLB 9.5 y 10 (estabilidad de la emulsión: 19 semanas a 30°C) y un cociente k_M/k_m de 1.33 y 1.32, respectivamente.

Para el miristato de isopropilo, el HLB idóneo es 11, con un cociente k_M/k_m 1.32, para la mezcla emulgente T80/S20 (estabilidad de la emulsión: 16 semanas, a 30°C).

Para el Miglyol 812, el HLB idóneo corresponde a la mezcla emulgente T60/S60 con HLB 10 y cociente k_M/k_m 1.27 (estabilidad de la zona de cremado: 24 semanas a 30°C).

Y por último, para el aceite de almendras, la mezcla emulgente más adecuada es la constituida por T20/S60 de HLB 11, con un valor de cociente k_M/k_m de 1.33 (estabilidad de la zona de cremado: 20 semanas, a 30°C).

El perfil de las curvas es del mismo tipo para todas las emulsiones, y se corresponde con los ya descritos para la parafina líquida, con los tres tramos característicos de inversión de fases, estabilización y dilución. Esta última fase del proceso se ha comprobado de la misma manera que en el caso de la parafina líquida¹ para

¹Ver.: 4.5.3

FASE LIPOFILA	EMULGENTE	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD	
								60°C	30°C
Parafina líquida	T20/S60	11	0,4	1,5	625	452	1,38	4 d	16 s
	T20/S80	9,5*	0,4	1,8	541	405	1,33	8 d	19 s
		10*	0,4	1,8	501	380	1,32	8 d	19 s
	T60/S80	10,5	0,3	1,8	452	354	1,28	4 d	16 s
Miristato de Isopropilo	T80/S80	10,5	0,3	1,5	410	274	1,50	12 d	16 s
	T80/S80	10	0,5	1,7	432	313	1,38	6 d	16 s
	T20/S80	11	2,4	3,4	392	310	1,26	2 d	16 s
	T80/S20	11*	0,3	1,9	780	590	1,32	7 d	16 s
Miglyol 812	T20/S80	9	0,8	2,5	502	380	1,32	10 d	21 s
		10	0,8	2,8	342	338	1,28	6 d	21 s
	T60/S80	11	0,8	3,1	350	272	1,28	5 d	20 s
		8	1,4	5,0	440	412	1,06	1 d	17 s
Aceite almendras	T80/S60	9	1,1	3,5	482	420	1,14	2 d	17 s
	T20/S60	10*	0,8	2,9	505	398	1,27	3 d	24 s
		10	0,6	3,4	500	387	1,29	5 d	22 s
T20/S60	11	0,3	2,8	400	290	1,38	5 d	22 s	
T20/S60	11*	1,4	2,4	445	335	1,33	8 d	20 s	

Cuadro 19

Emulsiones (20% p/p de fase lipófila y 4% p/p emulgente) seleccionadas según se indica en el texto. Con asterisco(*): HLB idóneo seleccionado en cada caso

cada una de las fases lipófilas estudiadas, en emulsiones al 20% p/p de fase interna y 4% p/p de la mezcla emulgente adecuada, al HLB idóneo. Para ello se han tenido en cuenta los datos siguientes:

Para 500 gramos de emulsión (100 gramos de fase oleosa + 20 gramos de emulgente):

	<u>(Vol+Vem) a 60°C</u>
Miristato de isopropilo	142 ml (\pm 1 ml)
Miglyol 812	132 ml (\pm 1 ml)
Aceite de almendras dulces	134 ml (\pm 1 ml)

Volumen de emulsión en función del tiempo de adición del agua de baja conductividad:

$$V_t = 0.83t + (V_{ol} + V_{em})$$

Con los datos anteriores se ha elaborado el cuadro 20 en el que figuran las ecuaciones correspondientes a las rectas de regresión para cada tipo de emulsión, que se representan en la gráfica de la figura 34 y que corresponden al proceso de dilución de la crema emulsiva.

4.6.1 Influencia de la calidad del emulgente sobre los parámetros conductimétricos

Por tratarse de productos comerciales, es frecuente que un mismo anfifilo presente características algo diferentes y origine valores k_M y k_m también diferentes. Cabe por lo tanto considerar dos cuestiones a este respecto:

- Si estas circunstancias influyen en los parámetros

FASE OLEOSA	V(ml)	ln V	k (μS)	ln k	RECTAS DE REGRESION
Miristato de Isopropilo	283,4	5,646	785	6,66	$y = -0,738x + 8,804$ $r = 0,9964$
	308,3	5,731	768	6,64	
	333,2	5,808	748	6,61	
	358,1	5,880	728	6,59	
	383	5,948	710	6,56	
	407,9	6,011	690	6,53	
	432,8	6,070	678	6,51	
	457,7	6,126	660	6,49	
482,6	6,179	642	6,46		
Miglyol 812	333,2	5,808	538	6,28	$y = -0,438x + 9,094$ $r = 0,9914$
	358,1	5,880	522	6,25	
	383	5,948	508	6,23	
	407,9	6,011	492	6,20	
	432,8	6,070	478	6,17	
	457,7	6,126	462	6,13	
	482,6	6,179	448	6,10	
Aceite de Almendras	333,2	5,808	478	6,16	$y = -0,455x + 8,82$ $r = 0,9812$
	358,1	5,880	468	6,14	
	383	5,948	455	6,12	
	407,9	6,011	442	6,09	
	432,8	6,070	438	6,08	
	457,7	6,126	416	6,03	
	482,6	6,179	402	5,99	

Cuadro 20

Ecuaciones correspondientes a las rectas de regresión en el tramo final de la curva conductimétrica (dilución) de emulsiones preparadas al 20% p/p de fase lipófila y 4% p/p de emulgente adecuado, en el HLB idóneo en cada caso. Miristato de isopropilo, Miglyol 812 y aceite de almendras dulces

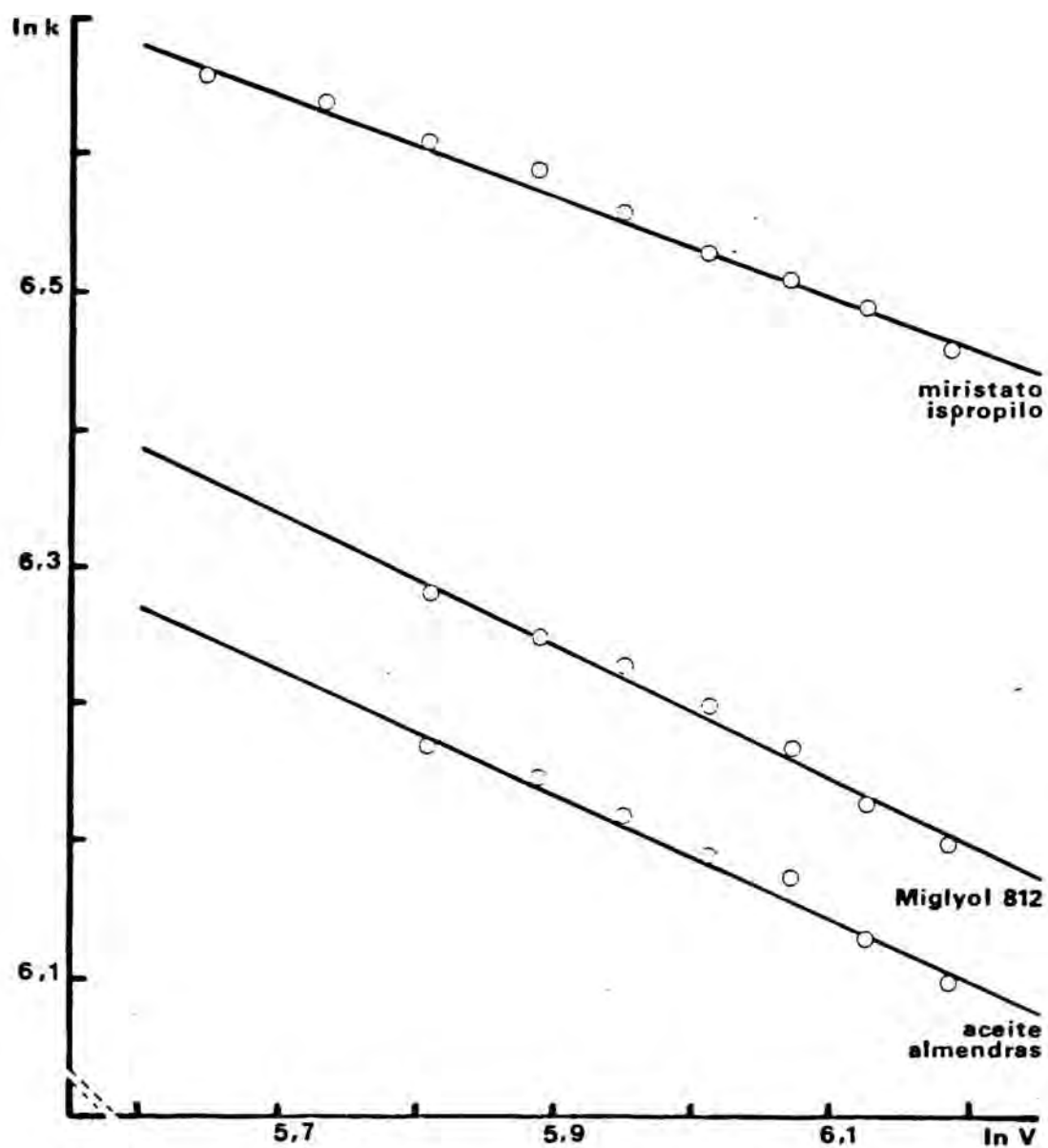


Fig.34

Gráficas que representan las rectas de regresión que figuran en el cuadro 20

conductimétricos

- Si el valor k_M/k_m sigue siendo válido como indicador del HLB idóneo, en cualquier caso.

4.6.1.1 Valor de los parámetros conductimétricos con diferentes lotes de tensiactivos

Se han elaborado emulsiones al 20% p/p de cada una de las fases lipófilas indicadas, con 4% p/p de emulgente, en los HLB idóneos y con la pareja de anfifilos seleccionada con anterioridad. Cada emulsión se ha obtenido empleando Tween y Spans de tres lotes diferentes. A las mezclas emulgentes así preparadas las denominamos 1, 2 y 3. En el caso de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces se efectuó un ensayo complementario en el que el Span 60 se sustituyó por Arlacel 60 (A60).

En el cuadro 21 se puede observar que los parámetros conductimétricos producidos por emulgentes a base de Tween y Span son prácticamente iguales, con independencia del lote utilizado. En las mezclas en que interviene el Arlacel se aprecian algunas diferencias, debidas, sin duda alguna, a los tratamientos más drásticos de purificación y decoloración a que dichos productos son sometidos por el fabricante, con objeto de hacerlos más adecuados para su empleo en Cosmetología.

4.6.1.2 Validez del parámetro k_M/k_m para la fijación del HLB con diferentes lotes de anfifilos

Se han elaborado emulsiones a diferentes HLB, con las cuatro fases lipófilas estudiadas, todas ellas al 20% p/p

FASE LIPOFILA	EMULGENTE		HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
	Mezcla	Nº						
Parafina	T20/S80	1	10	0,4	2,0	500	380	1,32
		2	10	0,5	2,0	232	175	1,33
		3	10	0,4	2,0	238	180	1,32
Miristato de Isopropilo	T80/S20	1	11	1,4	2,1	786	600	1,31
		2	11	1,6	2,0	835	640	1,30
		3	11	1,6	2,0	610	465	1,31
Miglyol 812	T60/S60	1	10	2,6	3,4	518	410	1,26
		1	10	2,3	3,0	585	465	1,26
		3	10	1,5	2,0	335	270	1,24
Aceite de Almendras	T20/S60	1	11	0,3	2,6	400	300	1,33
		2	11	0,3	2,6	440	330	1,33
		3	11	0,3	2,6	298	235	1,27

Cuadro 21

Valores de los parámetros conductimétricos correspondientes a lotes diversos de emulgentes

de fase interna y 4% p/p de cada emulgente seleccionado con anterioridad para cada caso y empleando los distintos lotes de anfifilos relacionados en 4.6.1.1.

Los resultados se recogen en los cuadros 22 - 25 y por ellos se comprueba que el HLB idóneo coincide con el ya averiguado con anterioridad, independientemente del lote de emulgente utilizado.

4.6.2 Estudio estadístico de los parámetros conductimétricos

Con objeto de conocer la reproductibilidad de los parámetros conductimétricos en las emulsiones estudiadas se han efectuado diez experiencias iguales, sucesivas, con cada fórmula seleccionada para las cuatro fases lipófilas, en el HLB idóneo correspondiente, empleando 4% del emulgente adecuado en cada caso. En todas las experiencias se ha utilizado agua de baja conductividad (15-30 μ S, a 60°C).

Los resultados se han resumido en los cuadros 26 a 29. De su consideración se desprende:

- Los valores t_i y t_M se repiten prácticamente dentro de cada tipo de emulsión. Estos valores son bajos para la parafina líquida (0.4 y 2.1-2.2 minutos, respectivamente) y para el miristato de isopropilo (0.3 y 1.9-2.0 min.); más altos para el aceite de almendras (1.6-1.7 y 2.6-2.7 min., respectivamente) y todavía superiores para el Miglyol 812 (2.6-2.7 y 3.2-3.6 min.), lo que da idea de una formación progresivamente más difícil, con inversión más tardía y menor grado de dispersión, según el orden indicado.

Nº LOTE EMULGENTE	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	NOTAS
1	8	--	--	--	--	--	A/O
	9	1,1	2,4	463	386	1,20	
	10	0,4	2,0	505	382	1,32	
	11	0,4	1,8	392	320	1,23	
	12	3,0	5,0	251	237	1,06	
2	8	--	--	--	--	--	A/O
	9	1,2	2,2	190	158	1,20	
	10	0,4	2,1	230	173	1,33	
	11	0,4	1,7	210	172	1,22	
	12	3,3	4,5	148	130	1,13	
3	8	--	--	--	--	--	A/O
	9	1,3	2,2	184	153	1,20	
	10	0,4	2,1	245	184	1,33	
	11	0,3	1,7	227	186	1,22	
	12	3,4	5,2	137	127	1,08	

Cuadro 22

Parámetros conductimétricos obtenidos a diferentes HLB, en emulsiones al 20% p/p de parafina líquida y 4% p/p de emulgente correcto (T20/S80), con diferentes lotes de emulgentes

Nº LOTE EMULGENTE	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	NOTAS
1	10	--	--	--	--	--	A/O
	11	0,3	2,1	810	623	1,30	
	12	0,3	1,7	480	380	1,26	
2	10	--	--	--	--	--	A/O
	11	0,3	1,9	750	575	1,30	
	12	0,3	1,7	485	385	1,26	
3	10	--	--	--	--	--	A/O
	11	0,2	1,9	810	618	1,31	
	12	0,3	1,5	415	332	1,25	

Cuadro 23

Parámetros conductimétricos obtenidos a diferentes HLB, en emulsiones al 20% p/p de miristato de isopropilo y 4% p/p de emulgente correcto (T80/S20), con diferentes lotes de emulgentes

Nº LOTE EMULGENTE	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	NOTAS
1	9	0,8	3,3	535	462	1,15	
	10	0,5	2,4	530	415	1,28	
	11	0,9	3,0	340	280	1,21	
2	9	1,2	3,2	500	440	1,14	
	10	0,7	2,8	555	435	1,28	
	11	0,5	2,4	340	280	1,21	
3	9	1,0	4,1	275	250	1,10	*
	10	0,5	2,6	260	210	1,23	*
	11	0,4	3,1	240	200	1,20	*

* T60/A60

Cuadro 24

Parámetros conductimétricos obtenidos a diferentes HLB, en emulsiones al 20% p/p de Miglyol 812 y 4% p/p de emulgente correcto (T60/S60), con diferentes lotes de emulgentes

Nº LOTE EMULGENTE	HLB	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	NOTAS
1	10	1,7	3,6	450	390	1,15	
	11	1,5	2,7	480	360	1,33	
	12	1,8	3,0	325	258	1,26	
2	10	1,7	3,8	410	360	1,14	
	11	1,7	2,7	478	358	1,33	
	12	1,4	2,7	325	268	1,25	
3	10	2,1	4,1	198	192	1,03	*
	11	1,5	2,8	295	235	1,26	*
	12	2,0	3,1	260	222	1,17	*

* T20/A60

Cuadro 25

Parámetros conductimétricos obtenidos a diferentes HLB, en emulsiones al 20% p/p de aceite de almendras dulces y 4% de emulgente correcto (T20/S60), con diferentes lotes de emulgentes

ENSAYO	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
1	0,4	2,1	205	154	1,33
2	0,4	2,1	226	171	1,32
3	0,5	2,2	230	173	1,33
4	0,4	2,2	202	151	1,34
5	0,4	2,2	230	175	1,31
6	0,4	2,1	236	179	1,32
7	0,4	2,1	195	146	1,33
8	0,4	2,1	230	175	1,31
9	0,4	2,1	236	180	1,31
10	0,4	2,2	230	173	1,33

Valores medios	Varianza $V = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1}$	Desviación típica ($S = \sqrt{V}$)	Coefficiente de variación (c.v. = $100 \frac{S}{\bar{x}}$)	Intervalo de confianza $\bar{x} \pm \frac{S}{\sqrt{N}} t$ N=10 P=0,01 t=3,25
$\overline{k_M/k_m} = 1,32$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,0105	0,79	$1,32 \pm 0,01$ 1,33 1,31
$\overline{t_M} = 2,14$ (min)	$26 \cdot 10^{-4}$	0,0517	2,42	$2,14 \pm 0,05$ 2,19 2,09
$t_i = 0,41$ (min)	$1 \cdot 10^{-3}$	0,032	7,80	$0,41 \pm 0,03$ 0,44 0,38

Cuadro 26

Valores de los parámetros conductimétricos de la emulsión al 20% p/p de parafina con 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S80) en el HLB idóneo(10). Estudio estadístico para N=10

ENSAYO	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
1	0,3	1,9	620	480	1,29
2	0,3	1,9	810	620	1,30
3	0,3	2,0	645	500	1,29
4	0,3	1,9	788	600	1,31
5	0,3	1,9	780	595	1,31
6	0,3	2,0	690	525	1,31
7	0,3	2,0	808	622	1,30
8	0,3	1,9	580	445	1,30
9	0,3	1,9	625	485	1,29
10	0,3	2,0	685	525	1,30

Valores medios	Varianza $V = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1}$	Desviación típica ($S = \sqrt{V}$)	Coficiente de variación ($c.v. = 100 \frac{S}{\bar{x}}$)	Intervalo de confianza $\bar{x} \pm \frac{S}{\sqrt{N}} t$ N=10 P=0,01 t=3,25
$\overline{k_M/k_m} = 1,30$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,0816	0,6277	$1,30 \pm 0,01$ 1,31 1,29
$\overline{t_M} = 1,94$ (min.)	0,024	0,155	7,98	$1,94 \pm 0,159$ 2,10 1,80
$\overline{t_i} = 0,3$ (min.)	Valor constante para todos los ensayos			

Cuadro 27

Valores de los parámetros conductimétricos de la emulsión al 20% p/p de miristato de isopropilo, con 4% p/p de emulgente adecuado (T80/S20), en el HLB idóneo(11). Estudio estadístico para N=10

ENSAYO	t_1	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
1	2,7	3,4	430	335	1,28
2	2,8	3,4	535	422	1,27
3	2,2	2,9	570	440	1,30
4	2,7	3,5	415	328	1,27
5	2,9	3,6	520	412	1,26
6	2,3	3,2	530	430	1,23
7	2,6	3,6	420	330	1,27
8	2,9	3,6	525	415	1,26
9	2,7	3,6	525	425	1,24
10	2,8	3,5	535	420	1,27

Valores medios	Varianza $v = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1}$	Desviación típica ($S = \sqrt{V}$)	Coefficiente de variación (c.v. = $100 \frac{S}{\bar{x}}$)	Intervalo de confianza $\bar{x} \pm \frac{S}{N} t$ N=10 P=0,01 t=3,25
$\overline{k_M/k_m} = 1,265$	$3,83 \cdot 10^{-4}$	0,0196	2,48	$1,265 \pm 0,059$ 1,33 1,21
$\overline{t_M} = 3,43$	0,0512	0,2263	6,59	$3,43 \pm 0,233$ 3,66 3,19
$\overline{t_1} = 2,69$	0,0562	0,2371	8,81	$2,69 \pm 0,244$ 2,93 2,44

Cuadro 28

Valor de los parámetros conductimétricos de la emulsión al 20% p/p de Miglyol 812, con 4% p/p de emulgente adecuado (T60/S60), en el HLB idóneo(10). Estudio estadístico para N=10

ENSAYO	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m
1	1,7	2,6	502	375	1,34
2	1,7	2,6	385	290	1,33
3	1,7	2,7	390	290	1,34
4	1,7	2,7	500	375	1,33
5	1,7	2,7	470	350	1,34
6	1,7	2,7	500	372	1,34
7	1,6	2,7	388	292	1,33
8	1,6	2,6	415	310	1,34
9	1,7	2,7	480	360	1,33
10	1,7	2,7	388	292	1,33

Valores medios	Varianza $V = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1}$	Desviación típica ($S = \sqrt{V}$)	Coefficiente de variación (c.v. = $100 \frac{S}{\bar{x}}$)	Intervalo de confianza $\bar{x} \pm \frac{S}{\sqrt{N}} t$ N=10 P=0,01 t=3,25
$\overline{k_M/k_m} = 1,335$	$0,28 \cdot 10^{-4}$	0,00529	0,396	$1,335 \pm 0,005$ 1,34 1,33
$\overline{t_M} = 2,67$	0,00544	0,074	2,77	$2,67 \pm 0,076$ 2,75 2,59
$\overline{t_i} = 1,68$	0,00178	0,042	0,64	$1,68 \pm 0,043$ 1,72 1,64

Cuadro 29

Valor de los parámetros conductimétricos de la emulsión al 20% p/p de aceite de almendras dulces, con 4% p/p de emulgente adecuado (T20/S60), en el HLB idóneo(11). Estudio estadístico para N=10

- Los valores k_M y k_m varían muy significativamente para cada emulsión, como ya se había observado con anterioridad, por lo que no pueden tomarse como parámetros indicativos de la curva conductimétrica y, por lo tanto, inaplicables para estudios comparativos, ni siquiera en una serie homogénea como es el caso descrito. Esta variabilidad está relacionada, sin duda alguna, con factores de contaminación electrolítica, que la alta sensibilidad del método pone de manifiesto ostensiblemente.
- Por el contrario, el valor k_M/k_m permanece invariable dentro de límites estadísticos muy buenos, en todos los casos, para cada emulsión. En las condiciones de la experiencia pueden considerarse, juntamente con t_i y t_M , como parámetros indicativos del proceso de formación, siempre comparativamente dentro de cada grupo de emulsiones.

Las microfotografías de la fig.35 muestran que los sistemas que corresponden a la parafina líquida y al miristato de isopropilo son homogéneas y presentan alto grado de dispersión. Los valores bajos de t_i y t_M presuponen facilidad de formación y las pruebas correspondientes indican que las emulsiones respectivas presentan buena estabilidad térmica, por lo que la mezcla emulgenta puede considerarse adecuada y su HLB(idóneo) coincide con el HLB requerido por la fase lipófila.

Por el contrario, las emulsiones de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces (Fig.36) son polidispersas, con gotículas de tamaño considerablemente mayor, lo que macroscópicamente se pone de manifiesto por una acusada rapidez de cremado. Obsérvese que, sobre todo en el caso

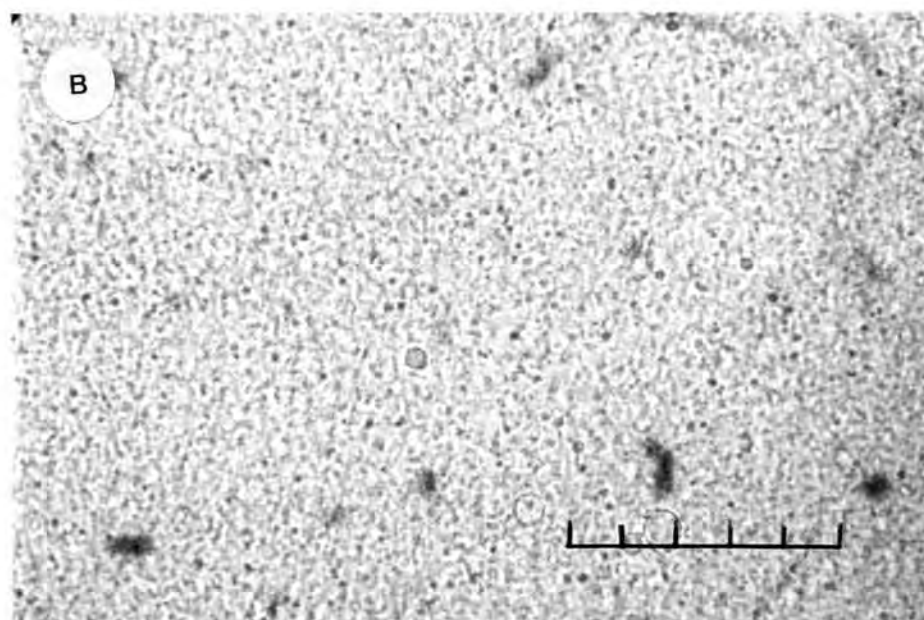
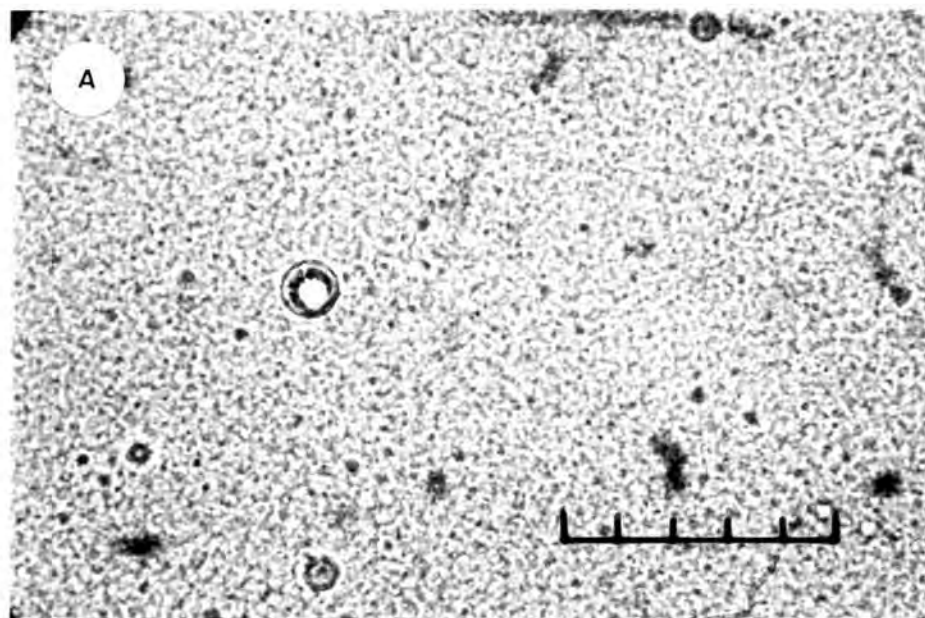


Fig.35

Microfotografías(x500) de: A.- Parafina líquida al 20% p/p con 4% p/p de emulgente adecuado(T20/S80), en el HLB idóneo(HLB 10)

B.-Miristato de isopropilo al 20% p/p, con 4% p/p de emulgente adecuado(T80/S20), en el HLB idóneo(HLB 11)

Escala: una división = 10 μ m. Escala total: 50 μ m.

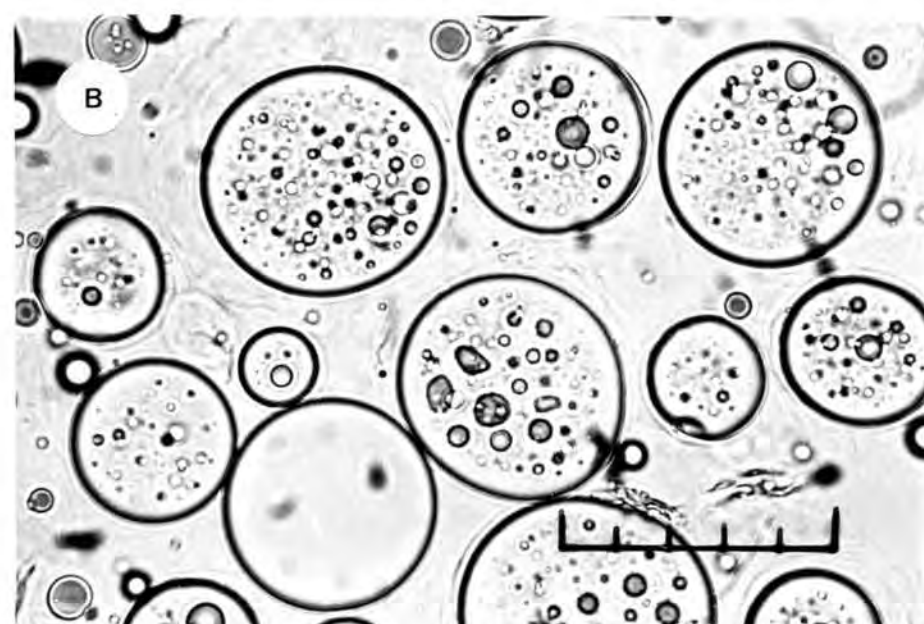
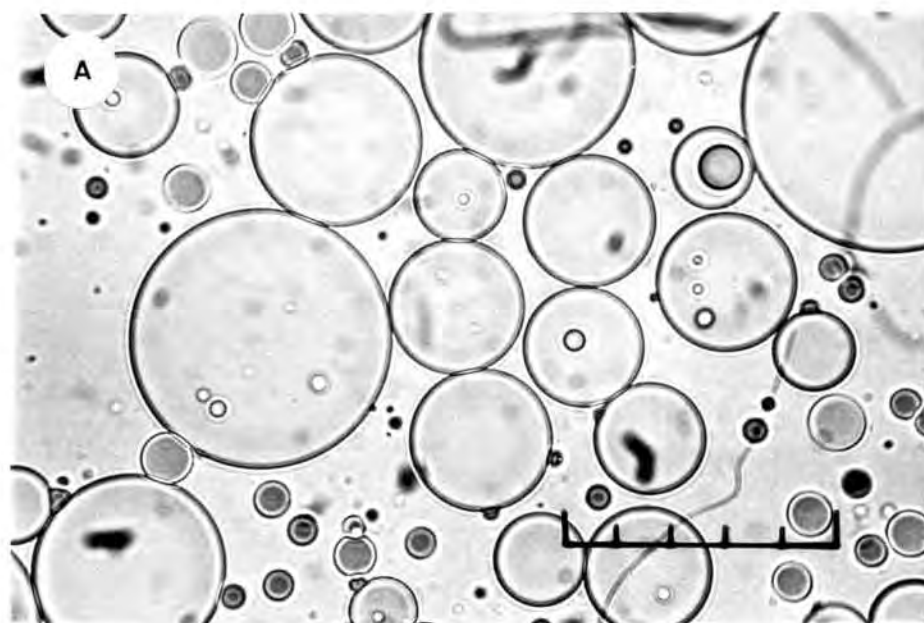


Fig.36

Microfotografías(x500) de A.-Miglyol 812 al 20% p/p con 4% de emulgente adecuado(T60/S60), en el HLB idóneo (HLB 10)

B.- Aceite de almendras dulces al 20% p/p con 4% p/p de emulgente adecuado(T20/S60), en el HLB idóneo (HLB 11)

Escala: una división = 10 μm . Escala total: 50 μm .

de la emulsión de aceite de almendras dulces, abundan gotículas correspondientes a un sistema múltiple A/O/A.

Aunque los valores de t_i y t_M ponen de manifiesto dificultades en la formación de las emulsiones de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces, la estabilidad a la separación de fases a 30°C y 60°C de la crema sobrenadante es análoga a la de las emulsiones completas de parafina líquida y de miristato de isopropilo, lo que avala la calidad estabilizadora de la película interfacial. En este caso, el HLB de los emulgentes respectivos puede considerarse idóneo, pero no cumple las condiciones exigibles para el HLB requerido por la fase lipófila. Para conseguirlo sería preciso emplear anfifilos o condiciones de elaboración diferentes de los utilizados en el presente trabajo. Sin embargo, a este respecto debe tenerse en cuenta lo que se indica en nota a pié de página en 4.6.

Los resultados precedentes, junto con los que figuran en 4.6.1, son testimonio de la repetitividad de los valores numéricos de t_i y t_M y del cociente k_M/k_m , cuando se determinan con una fase lipófila cualitativamente invariable y con mezclas de anfifilos de idéntica cualificación y origen, si se utilizan la misma técnica y dispositivos de ensayo. Es posible que no se pueda generalizar a otros condicionantes diferentes de los propios de nuestro trabajo; su comprobación exige nuevas series de experiencias, actualmente en proceso de ejecución, que serán dadas a conocer en su momento. Pero es indudable que dichos resultados avalan, por el momento, la aplicabilidad de la técnica propuesta a los problemas de la acertada selección de la mezcla emulgente en cualquier caso práctico que se pueda plantear al emulsólogo en re-

lación con los elementos materiales que elija para la correcta resolución de un problema concreto de emulsiónamiento. La magnitud relativa de los valores de t_i , t_M y k_M/k_m pueden significar una ayuda importante en un terreno tradicionalmente difícil.

4.6.3 Influencia de la concentración de la fase lipófila sobre los parámetros conductimétricos

En 4.5.6 se ha establecido que en una formulación del tipo de emulsión fluida O/A de parafina líquida, en la que se va variando el porcentaje de emulgente, manteniendo constante la cantidad de la fase interna, la curva conductimétrica de formación pone de manifiesto que existe una concentración de emulgente que satisface las condiciones del HLB idóneo y por consiguiente proporciona emulsiones de estabilidad máxima, que pueden detectarse mediante el cociente k_M/k_m .

En la serie de experiencias que se indican a continuación, se han preparado emulsiones O/A de parafina líquida, miristato de isopropilo, Miglyol 812 y aceite de almendras, con 4% p/p del emulgente adecuado, en los correspondientes HLB idóneos y concentraciones diferentes de fase interna, con objeto de apreciar esta influencia sobre los parámetros conductimétricos.

Los resultados, que se recogen en los cuadros 30 y 31, en los que se señalan también las características macroscópicas de los productos obtenidos, permiten apreciar una zona de emulsiones fluidas con concentraciones comprendidas entre 10 y 40% p/p de fase lipófila, según los casos. En concentraciones más bajas suelen aparecer líquidos translúcidos, lechosos, con valores k_M/k_m excep-

FASE OLEOSA	EMULGENTE	% DE FASE OLEOSA	t_1	t_M	K_M	k_m	K_M/k_m	ESTABILIDAD			NOTAS	
								60°C	50°C	30°C		
Parafina	T 20 S 80 (HLB 10)	5	0,7	2,1	630	300	2,10	I	I	I	Líquido traslúcido	
		20	0,4	1,8	501	380	1,32	8 d	10 s	19 s	Emulsiones fluidas,	
		30	0,3	2,3	348	290	1,20	8 d	9 s	18 s	blancas, opacas	
		40	0,6	2,6	285	270	1,06	2 d	3 s	5 s		
		50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	No conduce
Miristato de isopropilo	T 80 S 20 (HLB 11)	5	--	--	--	--	--	--	--	--	No conduce	
		10	3,0	7,0	175	175	1	3 d	9 d	18 d	Emulsiones fluidas,	
		20	0,3	1,9	780	590	1,32	7 d	8 s	16 s	blancas, opacas	
		30	2,2	6,3	335	335	1	1 d	4 d	6 d		
		40	1,5	--	--	--	--	--	--	--	--	No se forman
		50	1,4	--	--	--	--	--	--	--	--	No conduce
60	--	--	--	--	--	--	--	--	--	No conduce		

Cuadro 30

Parámetros conductimétricos y aspecto macroscópico de emulsiones fluidas de parafina líquida y de miristato de isopropilo, preparadas al 4% p/p de emulgente adecuado, en el HLB idóneo, con cantidades crecientes de fase lipófila

FASE OLEOSA	EMULGENTE	% DE FASE OLEOSA	t_1	t_M	K_M	k_m	k_M/k_m	ESTABILIDAD			N O T A S	
								60°C	50°C	30°C		
Miglyol 812	T60/S60 (HLB 10)	5	0,4	2,7	435	290	1,50	I	I	I	Liq. lechosos algo traslúcidos	
		10	0,4	2,5	535	392	1,36	I	I	I		
		20	0,8	2,9	505	398	1,27	3 d	6 s	24 s	emulsiones fluidas	
		30	2,5	5,0	360	355	1,01	2 d	6 d	4 s		
		40	3,3	--	--	--	275	<1	I	I	I	crema-flujo lento
		50	4,0	--	--	--	--	--	--	--	--	no se forma emulsión
		60	--	--	--	--	--	--	--	--	no conduce	
Aceite de almendras	T20/S60 (HLB 11)	5	0,3	1,9	740	445	1,66	I	I	I	liq. lechoso algo traslucido	
		10	0,6	1,9	640	415	1,54	18 d	9 s	22 s		
		20	1,4	2,4	445	335	1,33	8 d	7 s	20 s	emulsiones fluidas	
		30	3,2	4,3	280	280	1	5 d	6 s	18 s		
		40	3,4	--	--	--	285	<1	I	I	I	crema-flujo lento
		50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	no conducen
		60	--	--	--	--	--	--	--	--		

Cuadro 31

Parámetros conductimétricos y aspecto macroscópico de emulsiones fluidas de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces, preparadas al 4% p/p de emulgente adecuado, en el HLB idóneo, con cantidades crecientes de fase lipófila

cionalmente altos y baja viscosidad. En concentraciones superiores a las señaladas, se suelen producir cremas y también sistemas que no conducen la corriente eléctrica ni corresponden a emulsiones de tipo A/O.

En la zona de emulsiones flúidas, la estabilidad máxima coincide con el cociente k_M/k_m más alto del grupo, excepto para el aceite de almendras dulces, que con 10% p/p de fase interna produce emulsión flúida más estable que con 20% p/p, y presenta un cociente k_M/k_m excepcionalmente alto(1.54).

En las emulsiones flúidas de parafina líquida, la estabilidad al calor es máxima para un contenido de 20 y 30% p/p de fase interna. En las de miristato de isopropilo y Miglyol 812, para un contenido de 20% p/p y en las de aceite de almendras, para contenidos de 10,20 y 30% p/p de fase interna.

4.7 PARAMETROS CONDUCTIMETRICOS Y DIAGRAMAS TERNARIOS

4.7.1 Diagramas ternarios de equilibrio de fase

Los diagramas ternarios agua-tensiactivo-fase lipófila, establecidos por vía experimental permiten conocer el conjunto de sistemas susceptibles de aparecer en cualquiera de las proporciones de mezcla de los tres componentes. La utilización de diagramas de fase parece haber sido preconizada por primera vez en el terreno de los coloides por Mc Bain en 1922(112) y su interés práctico en la formulación de las emulsiones fué puesto en evidencia por Lachampt y Vila en 1967(113,114).

En un diagrama ternario se suelen apreciar zonas de fases puras (soluciones micelares) y cierto número de productos, con estructura mesomórficas más o menos ordenadas, que pertenecen al grupo de cristales líquidos (gel o fase viscosa, hexagonal o mediana y laminar o lisa)¹, y zonas de coexistencia de dos o más fases mezcladas, entre las que figura la zona de las emulsiones, que corresponde a concentraciones bajas, por lo general no superiores al 20%, del emulgente, (anfifilo o mezclas de anfifilos) (Fig.37).

Según Lachampt y Vila, en el diagrama ternario la zona de emulsiones está delimitada por dos rectas:

-Recta SQ, que separa la región de las soluciones micelares y emulsoides de las emulsiones propiamente dichas.

¹ Ver 2.3

Fig.37

Representación esquemática de un diagrama ternario de fases
agua-emulgente-parafina líquida

En la región AJT se encuentran diversas fases y mezclas de fases. La zona QPT corresponde a las dispersiones O/A. La línea PT(línea de emulsiones límites) marca la frontera de la zona en que se obtienen, por dilución, emulsiones verdaderas O/A. En este diagrama, el triángulo QPT engloba regiones de soluciones micelares(QPR) emulsoides (QRS) y emulsiones(QST)

En el esquema, que corresponde a sistemas elaborados con Brij 96^R (alcohol oleílico-10 moles de óxido de etileno), no se producen emulsiones estables. De Lachamp y Vila(114)

Abreviaturas:

I.A.: Isótropo acuoso

I.O.: Isótropo oleoso

G.: Isótropo elástico (gel)

Ems.: Emulsoides

H.: Fase hexagonal (mediana)

L.: Fase laminar (lisa)

A.: Fase acuosa (agua)

O.: Fase lipófila (parafina líquida)

E.: Emulgente (Brij 96)

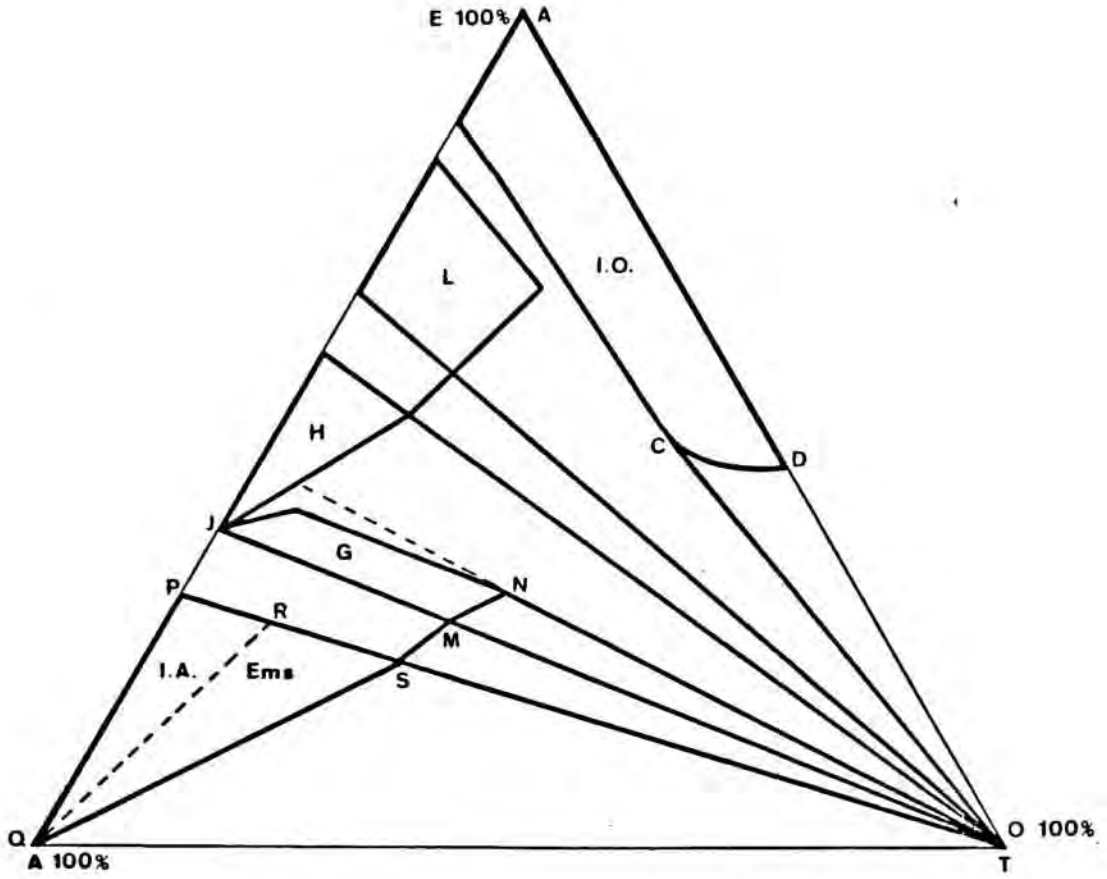


Fig.37

- Recta PT, que une el punto P, límite de las soluciones micelares con el punto T, que corresponde al 100% de fase lipófila(Fig.38).

Para la localización de las emulsiones se comienza por fijar el punto P, es decir, el límite de las soluciones micelares, para lo cual se diluye progresivamente en agua el tensiactivo o la mezcla de tensiactivos, anotándose el punto en que la solución se hace isótropa, con brusca caída de la viscosidad y, a continuación, se traza la línea que une el punto P con el punto 100% de fase oleosa(línea de emulsiones límites). Por último, dentro de la zona así delimitada se prepara cierto número de emulsiones, para la cantidad elegida de fase lipófila, en la que se investiga la concentración mínima de emulgente que permite obtener una emulsión estable.

Evidentemente, todas estas operaciones deben efectuarse para cada tensiactivo y para cada mezcla de tensiactivos susceptibles de ser utilizados.

Es de advertir que algunas fases mesomórficas pueden existir o no, según la naturaleza del tensiactivo y de la fase lipófila y que el número de emulsiones estables que aparecen en el diagrama es máximo cuando el HLB de los tensiactivos es igual o próximo al HLB requerido (Treguier y colabs.115,116), confirmándose así la importancia del HLB requerido de Griffin(Fig.39).

Según Treguier y colabs.(115,116) el estudio de la zona de emulsiones y sobre todo su evolución en función de la hidrofilia de la mezcla de tensiactivos muestra que, contra la opinión de Lachamp y Vila, dicha zona no suele estar delimitada por la recta PT antes aludida, resultando evi-

Fig.38

Zona de emulsiones en un esquemático diagrama ideal de fases

Sobre la línea PT, de S a V las emulsiones son finas y estables pero las gotículas aumentan de tamaño de S a V. Desde V, las emulsiones son mucho menos dispersas y desde W, inestables. La inestabilidad se manifiesta por coalescencia. De Lachamp y Vila (114)

Abreviaturas:

I.A.: Isótropo acuoso
 Ems.: Emulsoides
 E.F.: Emulsiones finas
 E.G.: Emulsiones groseras
 E.i.: Emulsiones inestables

A :Fase acuosa

O :Fase lipófila

E :Emulgente

Zonas

QPT.: Región de dispersiones O/A que no corresponden a sistemas termodinámicamente en equilibrio.

QPR.: Isótropo micelar: dispersión límpida, transparente, irresoluble al microscopio¹.

QRS.: Zona de emulsoides: dispersión translúcida, irresoluble al microscopio¹.

ZSVY.: Zona de emulsiones blancas, opacas, resolubles al microscopio, constituidas por glóbulos de tamaño próximo a 1 μm .

YVWX.: Emulsiones groseras: glóbulos de hasta varias decenas de μm .

PAT.: Sistemas en equilibrio, constituidos por diversas fases y sus mezclas. No son emulsiones.

¹ Esta zona puede ser muy restringida o falta en algunos casos

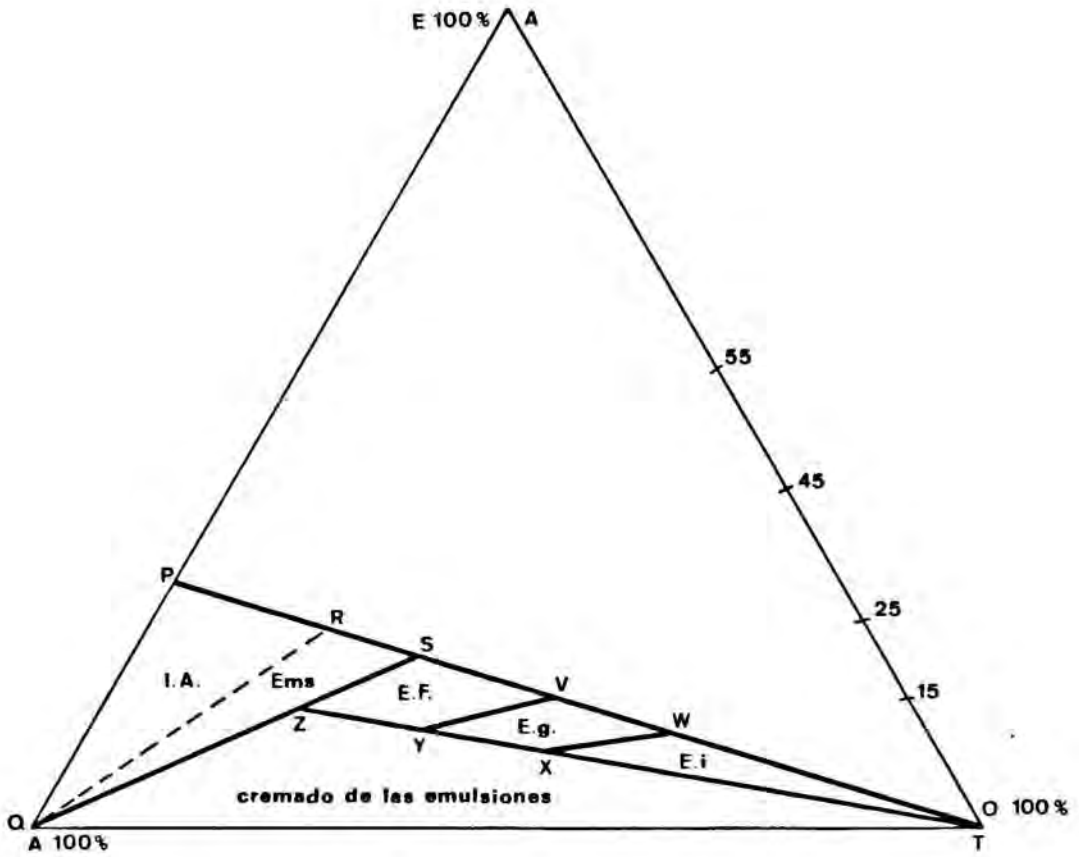


Fig.38

Fig.39

Diagramas ternarios de emulsiones O/A de parafina líquida en agua. Emulgente: mezcla de Brij 96^R (alcohol oléico-10 moles de óxido de etileno) y Brij 92^R (alcohol oleílico-2 moles de óxido de etileno). De Treguier y colabs.(116)

La línea límite de la zona de emulsiones varía con la hidrofililía del emulgente y el número de emulsiones pasa por un máximo cuando el HLB del emulgente se corresponde con el HLB requerido por la fase lipófila(en este caso,HLB 8.5)

Abreviaturas:

I.A. : Isótropo acuoso

I.O. : Isótropo oleoso

I.E. : Isótropo elástico (gel)

H. : Fase hexagonal (mediana)

L. : Fase laminar (lisa)

Ems. : Emulsoides

E.r.a.: Emulsiones con reflejos azulados

E.e. : Emulsiones estables

E.i. : Emulsiones inestables

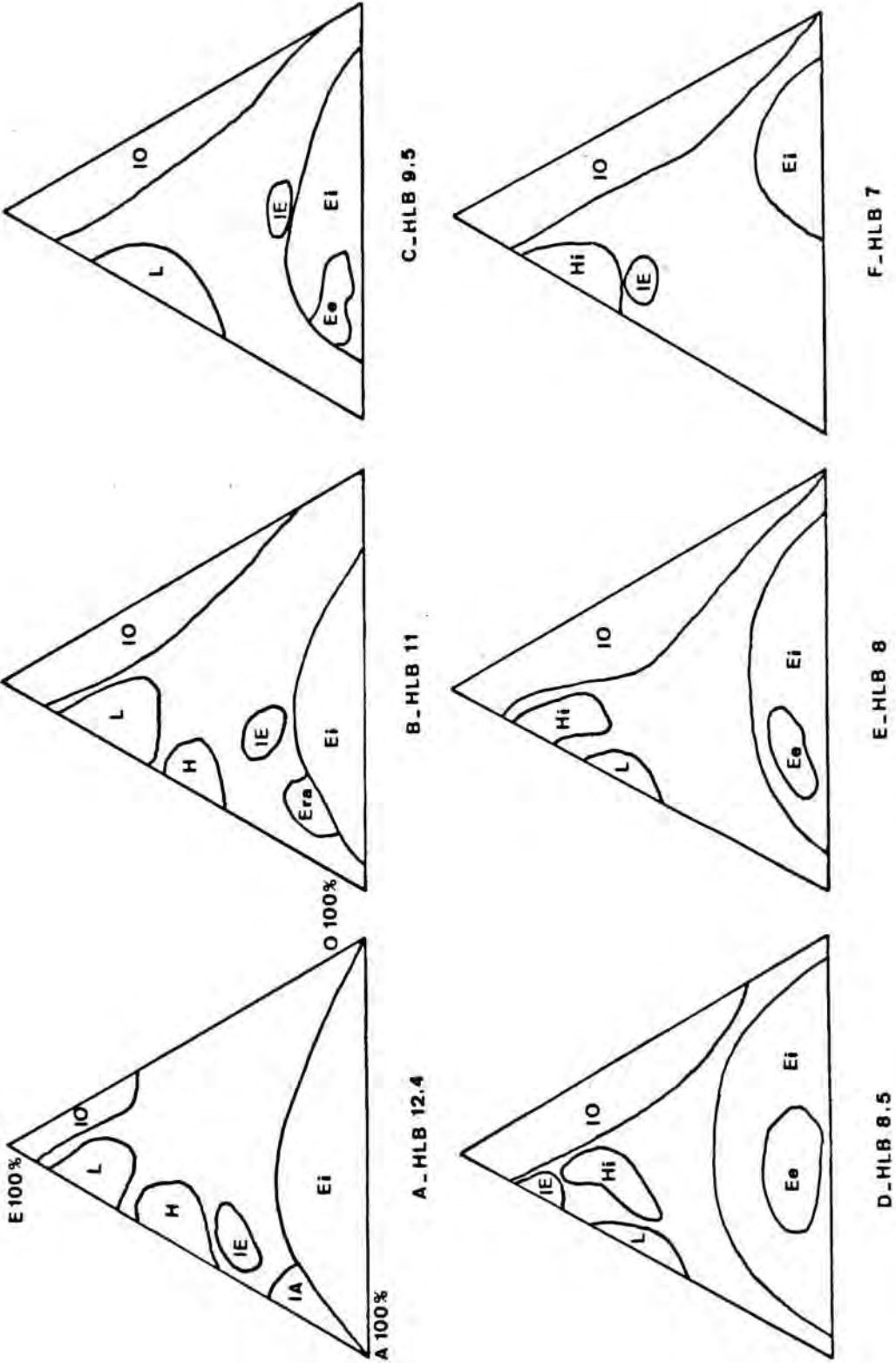


Fig. 39

dente que su límite varía con la hidrofilia del tensiactivo.

La formulación de las emulsiones puede simplificarse asociando la técnica del HLB-HLB requerido, con la propia de los diagramas ternarios de equilibrio de fases:

- Determinando el HLB requerido de la fase lipófila por un procedimiento rápido (115, 117).
- Estableciendo los diagramas ternarios en HLB del emulgente próximos al HLB requerido y trabajando dentro de la zona habitual de las emulsiones (p.ej., en concentraciones de emulgente inferiores al 25%) (116).

Atendiendo a estos antecedentes, se ha pensado en buscar la posible significación del parámetro k_M/k_m en cuanto a la localización de las emulsiones estables dentro del contexto de un diagrama ternario elaborado con las cuatro fases lipófilas que se estudian en nuestro trabajo, en las zonas correspondientes del HLB idóneo en cada caso.

4.7.2 Determinación conductimétrica del punto P en el diagrama ternario

Como se ha anticipado, según Lachamp y Vila el punto P corresponde, precisamente, a la concentración máxima del emulgente (o mezcla de anfifilos), en solución acuosa, en la que aparece una segunda fase, generalmente anisótropa, con aumento brusco de la conductividad.

En los ensayos que siguen, hemos determinado el compor-

% E (T20/S80)	CONDUCTIVIDAD		ECUACION RECTA $k=f(\%E)$		CARACTERISTICAS DE LA DISPERSION (t_{0C} AMBIENTE)
	k_{30}	k_{60}	30°C	60°C	
0,5	50	100	$y=45,9x+35,3$ $r=0,9983$	$y=67x+77,8$ $r=0,9991$	Líquido fluido, blanquecino, traslúcido La opacidad <u>amen</u> <u>ta</u> con la <u>concen</u> <u>tración</u>
1	80	140			
2	120	210			
3	170	280			
4	220	350			
5	280	430			
7	360	540			
8	420	730			
10	490	730			
12 (B)	570	880			
14	660	1010			
16	680	1120			Líquido blanco amarillento Viscosidad y opa cidad <u>crecien</u> <u>tes</u>
18	710	1180			
20	730	1210			
25	780	1290			
30 (C)	810	1350			
35	450	690			Liq. blanco, visco- so, opaco
40	130	250			Crema blanca ama rillenta Viscosidad cre- ciente <u>separa</u> 2 <u>capas</u> (24h)
45	40	130			
50	60	140			Sustancia pasto- sa amarillenta, opaca
55	190	360			
60	280	520			Geles muy visco- sos amarillos, traslúcidos
65	300	560			
70	260	470			Geles practica- mente <u>transparen</u> <u>tes</u> amarillos
75	120	150			
80	20	40			
85	20	40			
90	20	40			

Cuadro 32

Valores de las curvas conductimétricas determinadas a 30°C y 60°C, correspondiente a dispersiones de concentración creciente de la mezcla de Tween 20 y Span 80 (HLB 9.5)

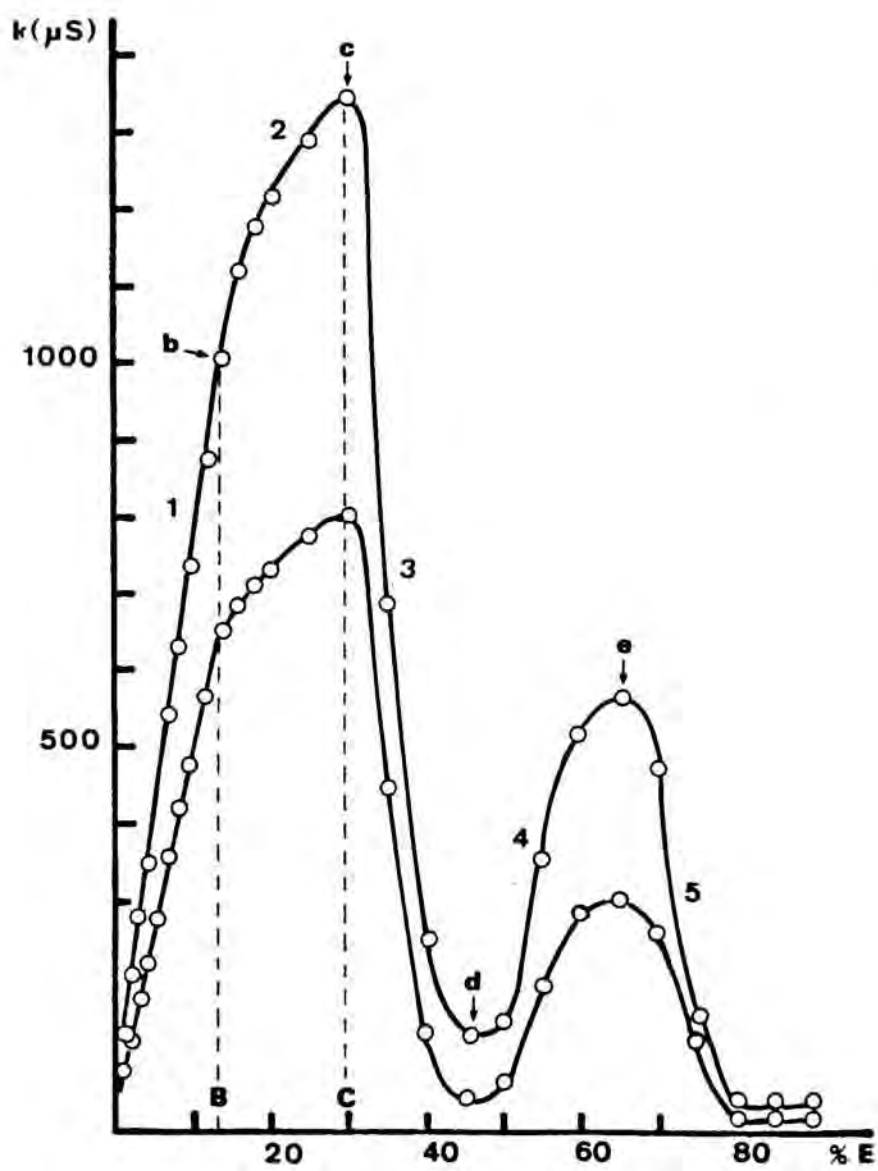


Fig.40

Gráfica de conductividad elaborada con los datos del cuadro 32

tamiento conductimétrico, a 60°C, de dispersiones de concentración creciente entre 1 y 90% p/p de una mezcla de T20/S80 de HLB 9.5 que, de acuerdo con determinaciones anteriores juntamente con el HLB 10, coincide con el requerido por la parafina líquida para la preparación de emulsiones de tipo O/A.

Para ello, cada dispersión acuosa se calienta en baño de agua a 60°C, temperatura elegida por ser la utilizada para la elaboración rutinaria de las emulsiones. Una vez estabilizada la temperatura, se homogeneiza manualmente y se introducen 3 ml de cada muestra en un tubo de vidrio Pyrex de 13 mm de diámetro interno y 90 mm de altura, de calidad y dimensiones análogas a las del receptáculo de medición de la conductividad en el dispositivo de emulsionamiento. A continuación se encaja en el tubo la célula conductimétrica, con los electrodos sumergidos en el líquido, a 5 mm del fondo del tubo. El conjunto se introduce en un baño de agua a 60°C, en el que se mantiene hasta constancia de la lectura en el conductímetro. Con los datos de conductividad se ha elaborado el cuadro 32 y la gráfica de la fig.40. En ambos, complementariamente, se incluyen los resultados de una experiencia análoga, efectuada a 30°C, con objeto de comprobar si el factor temperatura ejerce influencia en los perfiles de ambas curvas.

4.7.2.1 Perfil de las curvas conductimétricas de las dispersiones micelares del emulgente

En el perfil de la gráfica se suceden los tramos siguientes:

Tramo 1

Corresponde a una dispersión blanquecina, translúcida. La gráfica es rectilínea, como lo pone de manifiesto su ecuación (regresión lineal) y el valor de su coeficiente de correlación, que figuran en el cuadro 32. El incremento de la conductividad es función lineal de la concentración, en las dos temperaturas consideradas.

Tramo 2

Se inicia en el punto b, en el que la gráfica pierde la linealidad. La conductividad se incrementa a continuación con menor rapidez, hasta que se alcanza el máximo c.

Como se verá más adelante, el punto P del diagrama ternario de Lachampt y Vila puede corresponder, según los casos, a un valor de concentración del emulgente comprendido entre los valores B y C, de la abscisa, que corresponden a los puntos b y c, respectivamente, en la gráfica.

Tramo 3

Se extiende desde c a d y corresponde a un descenso brusco de la conductividad. Las preparaciones de esta zona se caracterizan por una consistencia creciente, entre cremosa y pastosa, incluso a 60°C. Son opacas y ligeramente amarillentas.

Tramo 4

La conductividad se incrementa de nuevo hasta llegar a un segundo máximo (e). A lo largo de este tramo el

sistema es pastoso, opaco. El segundo máximo es inferior en valor absoluto al primero.

Tramo 5

La conductividad desciende hasta valores muy bajos, que caracterizan inicialmente a un gel viscoso, amarillo, translúcido, que por reposo a temperatura ambiente se separa en dos capas bien definidas. Hacia el final de la gráfica el producto pierde su viscosidad y su aspecto es transparente, tanto a 60°C como a 30°C, y relativamente flúido.

En el cuadro 33 y gráfica de la figura 41 se incluyen las curvas conductimétricas obtenidas a 60°C con la misma mezcla de T20/S80, a distintos HLB entre 9 y 10.5. El perfil de todas ellas es análogo. El punto B coincide para los diferentes HLB (14-15%), y el punto C es análogo para los HLB 9, 9.5 y 10 (30%), mientras que para el HLB 10.5 difiere mucho (18%) probablemente debido a su mayor hidrofilia.

Experiencias análogas se han efectuado con las mezclas de anfifilos que corresponden, en el HLB idóneo e inmediatamente superior e inferior en una unidad de HLB, seleccionados para las otras tres fases lipófilas que se estudian en el presente trabajo.

Puesto que de los diferentes tramos de las gráficas de conductividad, únicamente los dos primeros corresponden a concentraciones de emulgente adecuadas para la elaboración de emulsiones flúidas O/A, solo se presentan los datos en su totalidad para los HLB idóneos (o requeridos) y únicamente los que afectan a los dos primeros tramos para el resto. Ello se recoge en los cuadros 34

% E (T20/S80)	CONDUCTIVIDADES A 60°C (μS)				ECUACION RECTA k=f (%E) 1a FASE DE LA GRAFICA
	HLB 9	HLB 9,5	HLB 10	HLB 10,5	
1	140	140	140	140	
2	230	210	220	230	
3	290	280	--	--	
4	--	350	360	380	
5	390	430	440	460	
6	--	--	510	550	
7	540	540	--	590	
8	--	630	640	660	
9	--	--	--	710	
10	760	730	770	760	
12	830	880	880	870	
14	940	1010	960	960	
15	1000	--	--	1020	
16	1030	1120	1060	--	
18	1080	1180	1120	1010	
20	1150	1210	1160	1000	
25	1220	1290	1230	860	
30	1300	1350	1280	780	
35	700	690	560	590	
40	410	250	230	400	
45	225	130	160	210	
50	185	140	140	138	
55	195	360	150	128	
60	420	520	310	160	
65	560	560	420	400	
70	500	470	420	330	
75	240	150	110	175	
80	33	40	72	85	
90	30	40	66	72	

Cuadro 33

Valores de las curvas conductimétricas, determinadas a 60°C, correspondientes a dispersiones de concentración creciente de mezclas de Tween 20 y Span 80, de HLB comprendidos entre 9 y 10.5

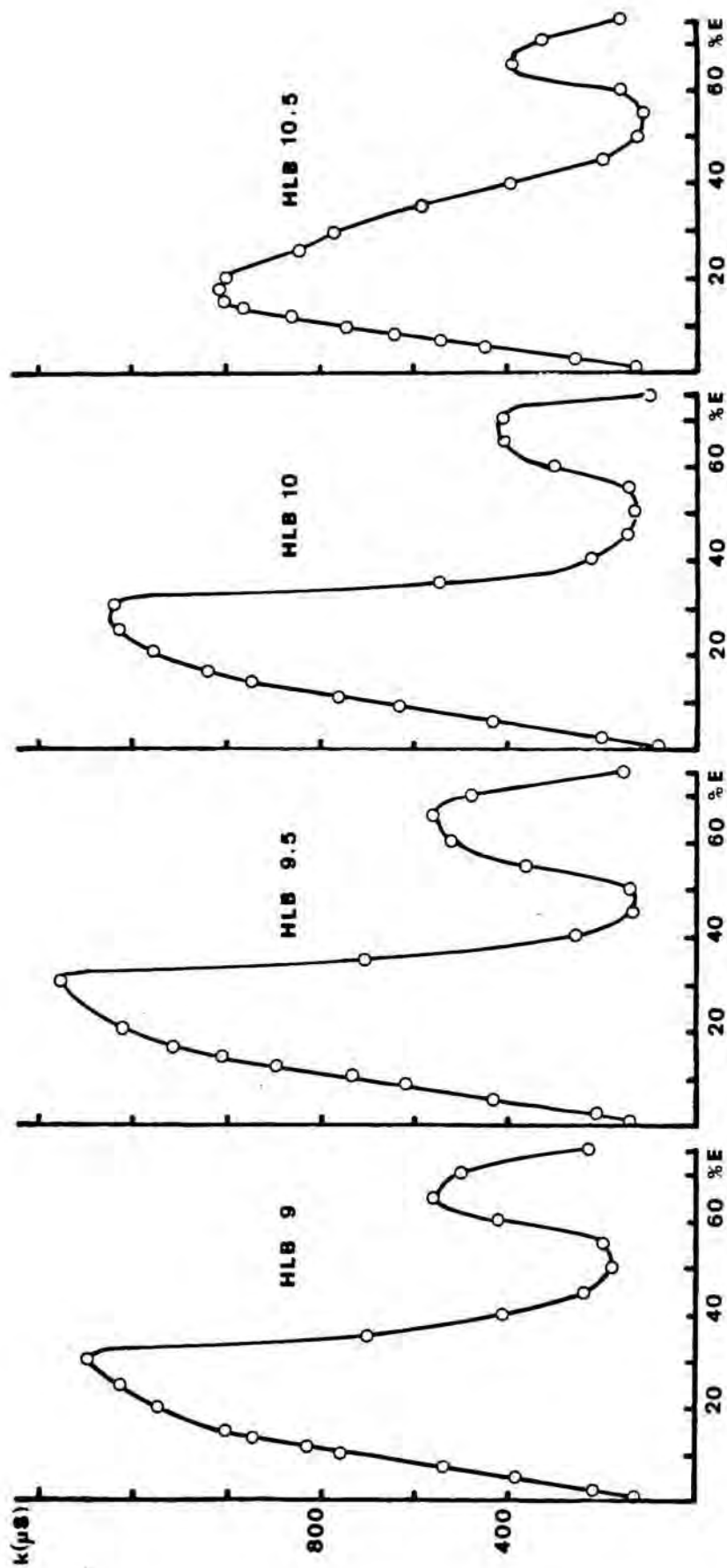


Fig.41

Gráficas obtenidas con los datos del cuadro 33

% E (T80/S20)	CONDUCTIVIDAD 60% (μS)			ECUACION RECTA k=f (%E) 1ª FASE DE LA GRAFICA
	HLB 10	HLB 11	HLB 12	
1	--	230	195	<u>HLB 10</u> $y=180x -55$ $r= 0,9996$ entre 1-5% B:5% C:8-10%
2	310	360	290	
3	480	--	380	
4	660	490	470	
5	850	520	540	
6	980	580	560	
7	--	610	580	<u>HLB 11</u> $y=88,5x +130$ $r= 0,9938$ entre 1-4% B:4% C:8%
8	1120	650	580	
9	--	630	--	
10	1120	570	560	
12	1050	500	--	<u>HLB 12</u> $y= 87,6x +11,3$ $r= 0,9984$ entre 1-5% B:5% C:7-8%
20	--	1600	--	
30	--	1920	--	
40	--	2100	--	
50	--	2000	--	
60	--	1520	--	
70	--	320	--	
80	--	240	--	

Cuadro 34

Valores de las curvas conductimétricas, determinadas a 60°C, correspondientes a dispersiones de concentración creciente de mezclas de Tween 80 y Span 20, de HLB comprendidos entre 10 y 12

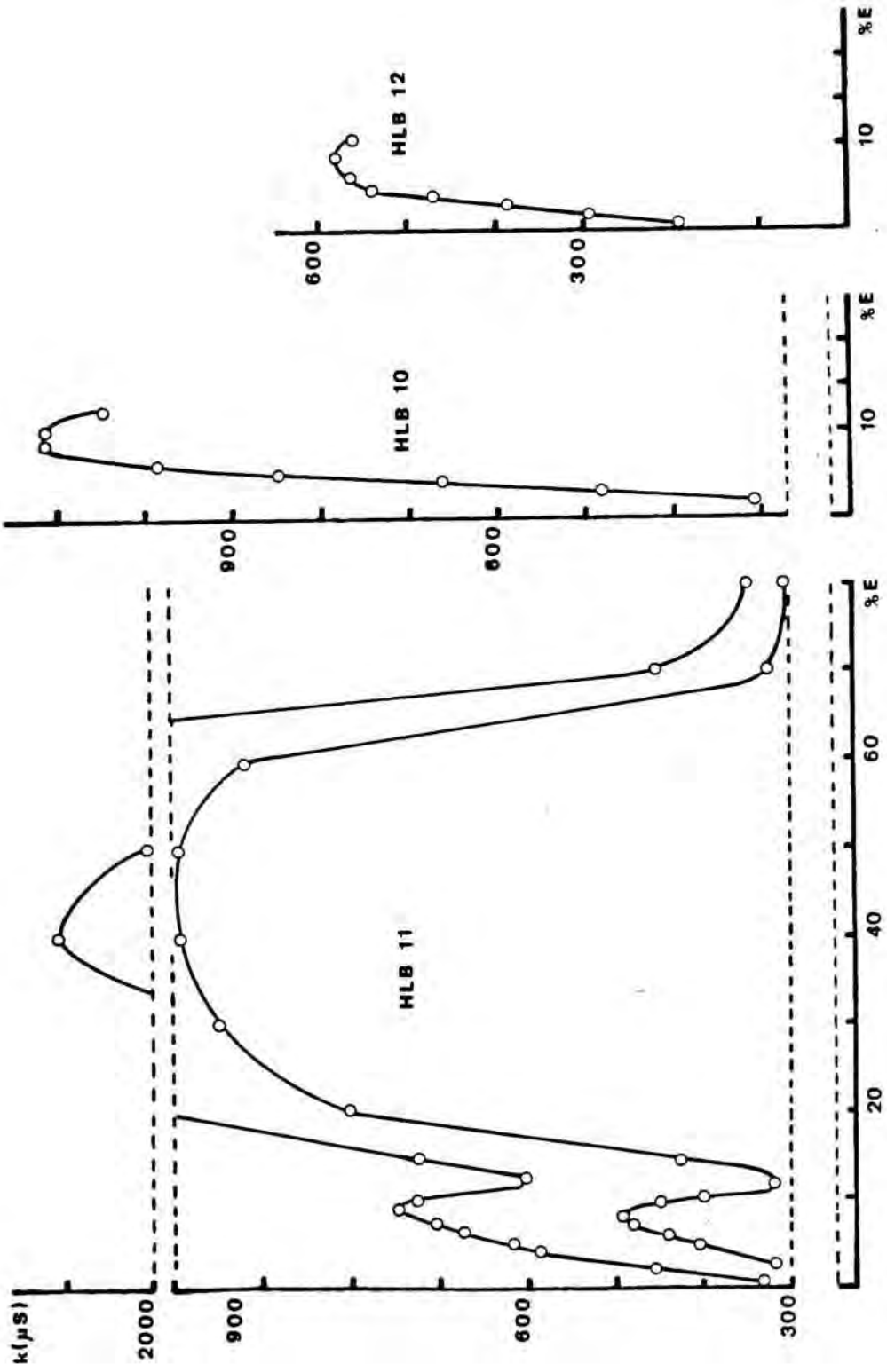


Fig.42 Gráficas obtenidas con los datos del cuadro 34

% E (T60/S60)	CONDUCTIVIDAD 60% (μ S)			ECUACION RECTA $k=f(\% E)$ 1ª FASE DE LA GRAFICA
	HLB 9	HLB 10	HLB 11	
1	200	230	160	
2	330	320	265	
3	--	440	--	
4	580	570	485	
5	720	650	--	
6	810	--	680	
7	950	700	740	
8	1000	800	800	
9	--	890	--	
10	1095	920	910	
12	1100	920	940	
14	1100	900	940	
15	--	--	890	
16	1090	--	--	
20	--	600	--	
30	--	380	--	
40	--	260	--	
50	--	180	--	
60	--	220	--	
70	--	440	--	
80	--	80	--	

<u>HLB 9</u>			
$y=124,16x + 80,99$			
$r=0,9992$			
entre 1-7%			
B: 7%			
C: 12%			

<u>HLB 10</u>			
$y=109x + 115$			
$r=0,9982$			
entre 1-5%			
B: 5%			
C: 10-12%			

<u>HLB 11</u>			
$y=104,57x + 57.62$			
$r=0,9996$			
entre 1-6%			
B: 6%			
C: 12-14%			

Cuadro 35

Valores de las curvas conductimétricas, determinadas a 60°C, correspondientes a dispersiones de concentración creciente, de mezclas de Tween 60 y Span 60, de HLB comprendidos entre 9 y 11

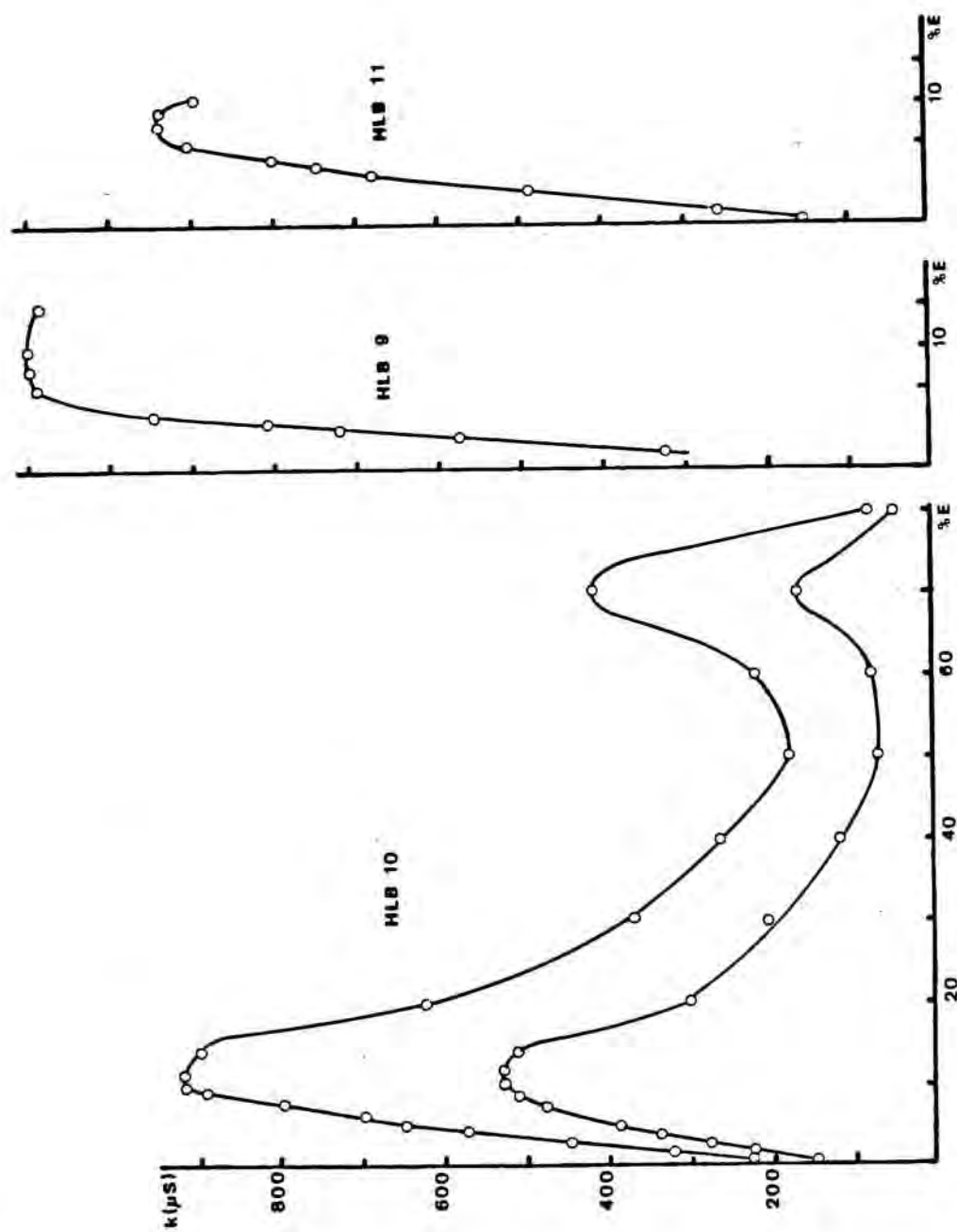


Fig. 43

Gráficas obtenidas con los datos del cuadro 35

% E (T20/S60)	CONDUCTIVIDAD 60% (µS)			ECUACION RECTA k=f (%E)
	HLB 10	HLB 11	HLB 12	1ª FASE DE LA GRAFICA
1	210	160	190	<u>HLB 10</u> $y=107,79x + 103,96$ $r= 0,9999$ entre 1-6% B: 6% C: 12%
2	320	270	285	
4	540	520	480	
5	640	--	--	
6	750	730	680	
7	820	--	--	
8	860	890	890	
9	--	950	920	
10	890	980	930	
12	920	980	940	
14	910	920	920	
20	--	800	--	
30	--	380	--	
40	--	260	--	<u>HLB 12</u> $y=99,84 x + 85,64$ $r= 0,9998$ entre 1-8% B: 8% C: 12%
50	--	200	--	
60	--	375	--	
70	--	225	--	
80	--	200	--	

Cuadro 36

Valores de las curvas conductimétricas, determinadas a 60°C, correspondientes a dispersiones de concentración creciente, de mezclas de Tween 20 y Span 60, de HLB comprendidos entre 10 y 12

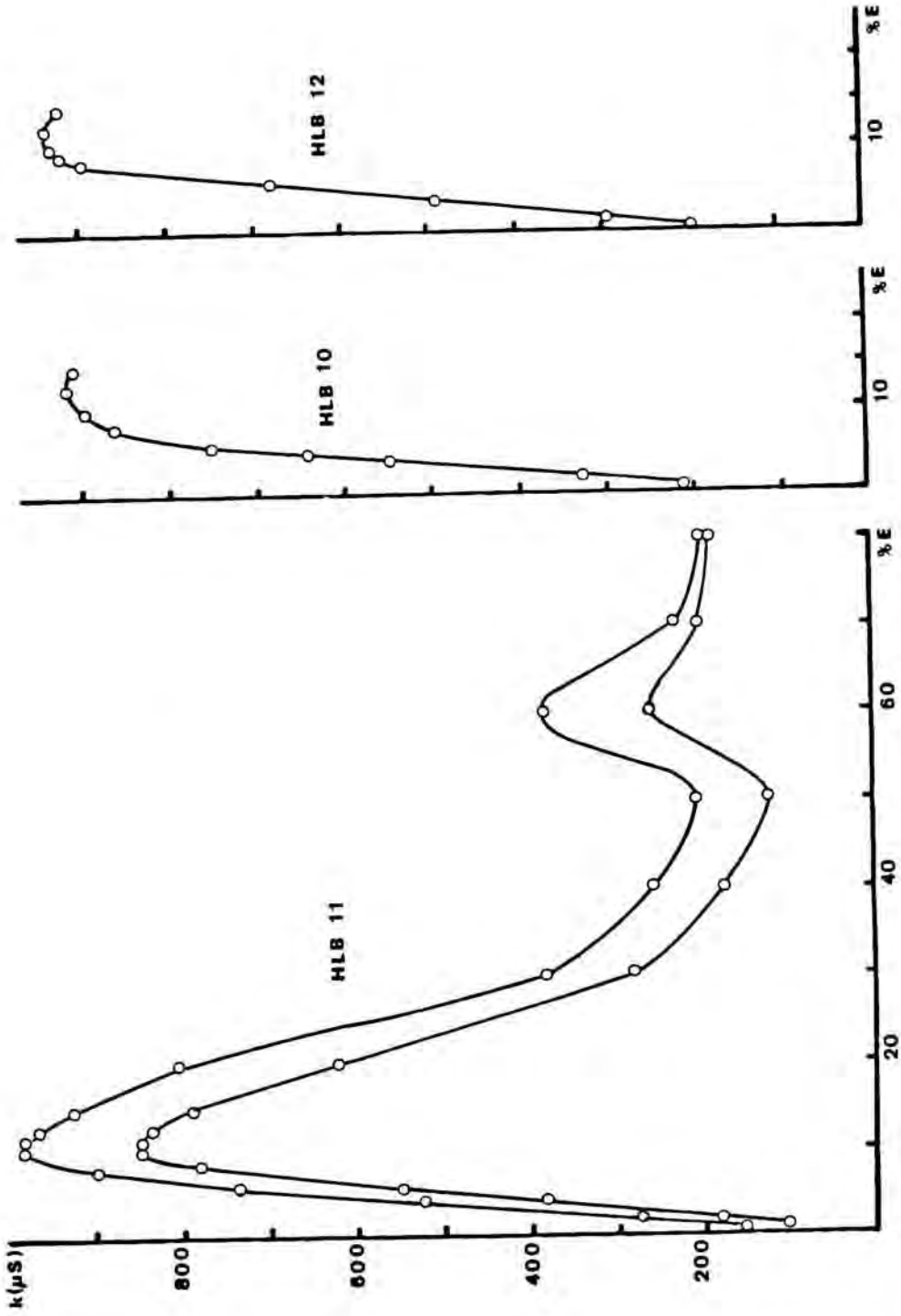


Fig.44

Gráficas obtenidas con los datos del cuadro 36

a 36 y gráficas de las fig.42 a 44.

Dentro del contexto general, se puede decir que los perfiles de las gráficas son análogos, con la excepción de la mezcla T80/S20, que presenta un primer máximo (c), bajo, y un segundo máximo (e) desmesuradamente elevado en conductividad. Sin embargo, los puntos B y C se mantienen entre límites muy próximos, como se observa en el cuadro 37, en el que se aprecian dichos valores para las diferentes mezclas, en la zona de HLB idóneos en cada caso.

4.7.2.2 Influencia de la calidad del emulgente en las curvas conductimétricas

Dadas las diferencias de características externas, ya comentadas con anterioridad, que presentan diferentes lotes de un mismo anfifilo, se ha considerado conveniente comprobar si a ellas van asociadas variaciones conductimétricas que puedan influir en el perfil de las curvas y, en consecuencia, en la localización de los puntos B y C.

Para ello se han repetido los ensayos descritos, empleando diferentes emulgentes, constituidos como sigue:

Grupo I: Mezcla de anfifilos correcta para parafina líquida, HLB 10. Constituido por tres lotes diferentes de mezclas T20/S80 (lotes 1,2 y 3).

Grupo II: Idem., para miristato de isopropilo. Constituido por tres lotes diferentes de mez-

MEZCLA EMULGENTE	HLB 9			HLB 9,5			HLB 10			HLB 11			HLB 12		
	B	C		B	C		B	C		B	C		B	C	
T20/S80 (1)	15	30		14	30		14	30		--	--		--	--	
T80/S20 (2)	--	--		--	--		5	8/10		4	8		5	8	
T60/S60 (3)	7	12/14		--	--		5	10/12		6	12/13		--	--	
T20/S60 (4)	--	--		--	--		6	10/12		6	10/12		8	10/12	

(1).- Mezcla emulgente adecuada para parafina líquida

(2).- Id. id. para miristato de isopropilo

(3).- Id. id. para Miglyol 812

(4).- Id. id. para aceite de almendras dulces

Cuadro 37

Resumen de los valores de los puntos B y C en las gráficas conductimétricas de las dispersiones de Tween y Span referidas en el texto

clas T80/S20 (lotes 1,2 y 3).

Grupo III: Idem., para Miglyol 812, HLB 10. Constituido por dos lotes diferentes de mezclas T60/S60 (lotes 1 y 2) y por un lote de T60/A60¹ (lote 3).

Grupo IV: Idem., para aceite de almendras dulces, HLB 11. Constituido por dos lotes diferentes de mezclas T20/S60 y por un lote de T20/A60¹ (lote 3)

En los ensayos efectuados, que se resumen en los cuadros 38-41 y gráficas de las figs. 45-48 se observa una similitud de comportamiento en las características conductimétricas en cuanto a los valores que determinan los puntos B y C.

Las diferencias que se observan entre los valores absolutos de las conductividades, se deben, indudablemente a factores inherentes a la fabricación y purificación de los productos ensayados. Ello se pone de manifiesto, sobre todo, cuando en los ensayos se ha reemplazado un Span 60 por un Arlacel 60, con valores absolutos de conductividad mucho más bajos con Arlacel: pero también en estos casos los puntos B y C son prácticamente coincidentes con los de los lotes análogos preparados con S60.

¹A = Arlacel

% E (T20/S80)	CONDUCTIVIDAD 60°C (uS)			ECUACION RECTA k=f(%E) 1a FASE DE LA GRAFICA
	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	
1	140	75	100	<u>Lote 1</u> $y=64,4x + 102,8$ $r=0,9967$ entre 1-14% B: 14% C: 30%
2	220	127	140	
4	360	195	215	
5	440	--	--	
6	510	265	295	
8	640	320	370	
10	770	385	450	
12	880	460	520	
14	960	490	550	
16	1060	510	570	
17	1090	--	--	<u>Lote 2</u> $y=53,55x + 33,77$ $r=0,9985$ entre 1-12% B: 12% C: 25%
18	1120	525	590	
20	1160	540	600	
22	--	550	610	
24	--	550	620	<u>Lote 3</u> $y=38,3x + 62,7$ $r=0,9998$ entre 1-12% B: 12% C: 25%
25	1230	--	620	
30	1280	525	590	
34	--	450	480	
35	560	--	--	

Cuadro 38

Valores de las curvas conductimétricas obtenidas con tres lotes diferentes de Tween 20/Span 80 (HLB 9.5)

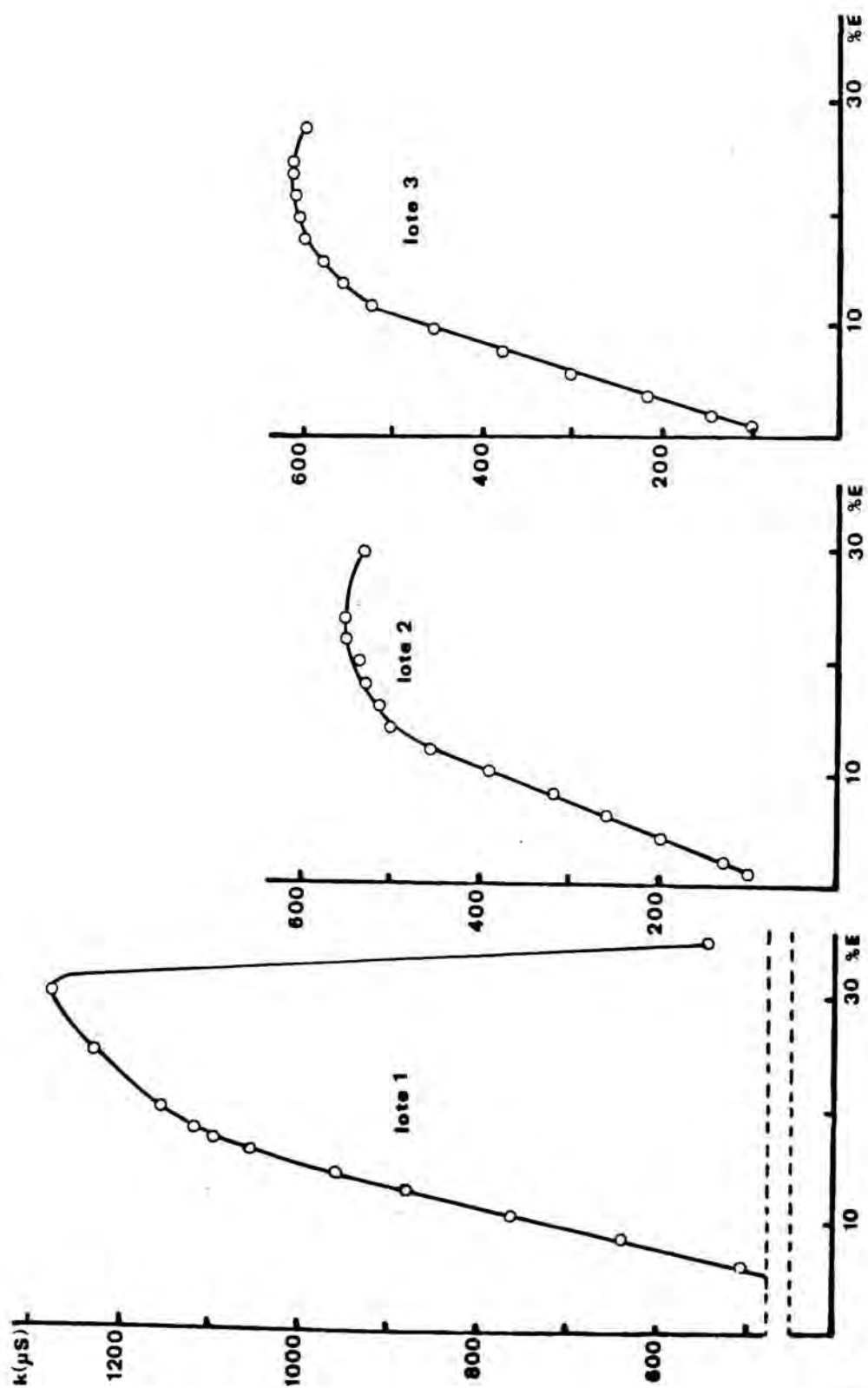


Fig.45

Gráficas correspondientes a los datos del cuadro 38

% E (T80/S20)	CONDUCTIVIDAD 60°C (µS)			ECUACION RECTA k=f (%E)	
	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	1ª FASE DE LA GRAFICA	
1	230	220	250	<u>Lote 1</u>	
2	360	330	340	$y=83,57x +165,03$	B:4%
3	--	--	--	$r=0,9919$	C:8%
4	490	550	550	entre 1-4%	
5	520	--	--	<u>Lote 2</u>	
6	580	720	720	$y=110x +110$	B:4%
7	610	720	745	$r=1$	C:6-7%
8	650	695	760	entre 1-4%	
9	630	--	730	<u>Lote 3</u>	
10	570	640	660	$y=100,71x +145,03$	B:4%
				$r=0,9993$	C:8%
				entre 1-4%	

Cuadro 39

Valores de las curvas conductimétricas obtenidas con tres lotes diferentes de Tween 80/ Span 20 (HLB 11)

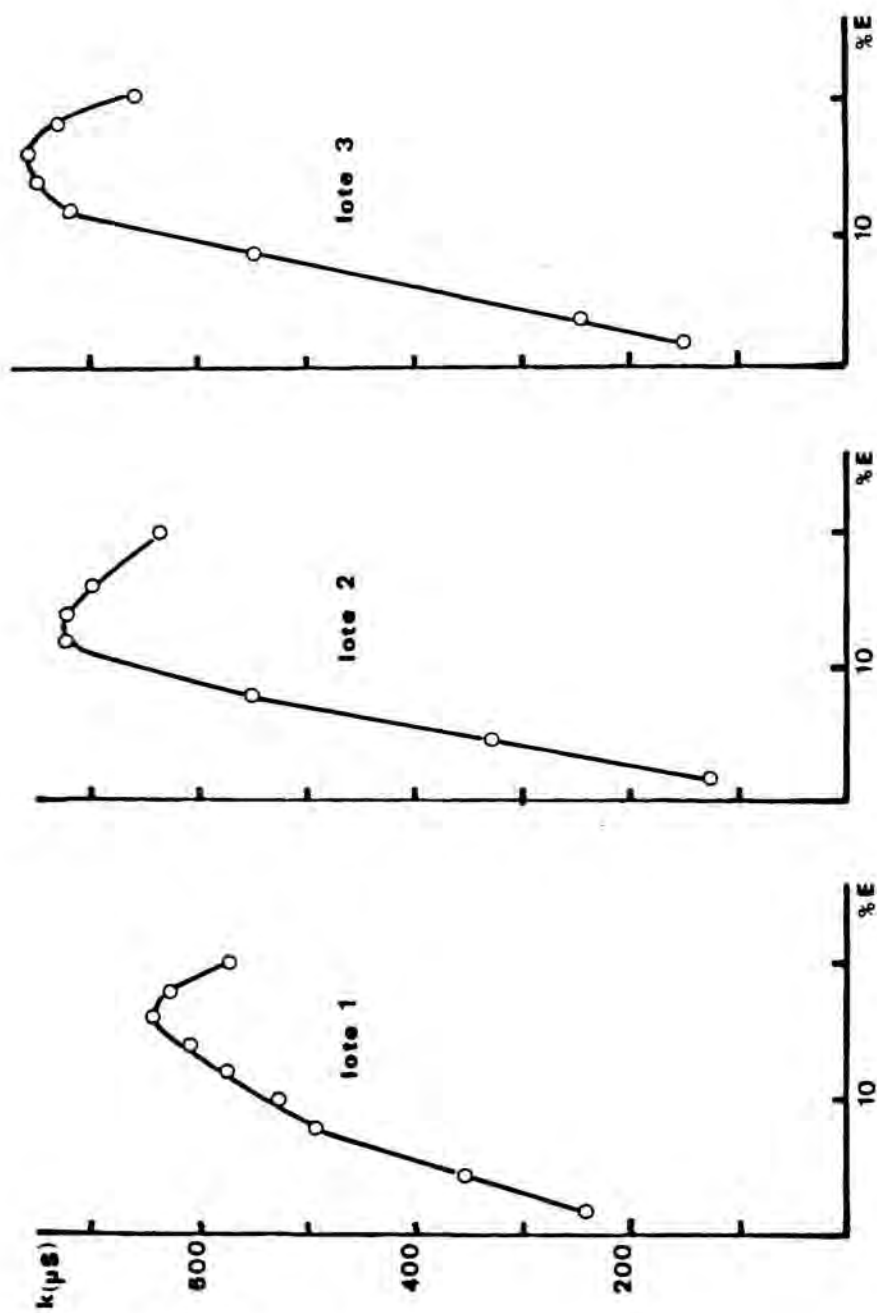


Fig. 46

Gráficas correspondientes a los datos del cuadro 39

% E (T60/S60)	CONDUCTIVIDAD 60°C (µS)			ECUACION RECTA $k=f(\%E)$ 1ª FASE DE LA GRAFICA
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	
1	175	175	100	<p><u>Lote 1</u></p> $y = 124,5x + 30$ $r = 0,9978$ entre 1-4% B: 4% C: 11% <p><u>Lote 2</u></p> $y = 130,7x + 50$ $r = 0,9992$ entre 1-4% B: 4% C: 13% <p><u>Lote 3 (*)</u></p> $y = 66x + 39,5$ $r = 0,9986$ entre 1-5% B: 5% C: 12%
2	320	320	180	
3	440	--	--	
4	610	570	300	
5	690	670	370	
6	790	735	420	
7	890	--	--	
8	990	860	490	
9	--	--	--	
10	1080	985	550	
11	1090	--	--	
12	1080	1120	560	
13	--	1125	--	
14	840	1120	550	
16	--	800	460	

* Mezcla T60/A60

Cuadro 40

Valores de las curvas conductimétricas obtenidas con dos lotes de Tween 60/Span 60 y un lote de Tween 60/Arlacel 60 (HLB 10)

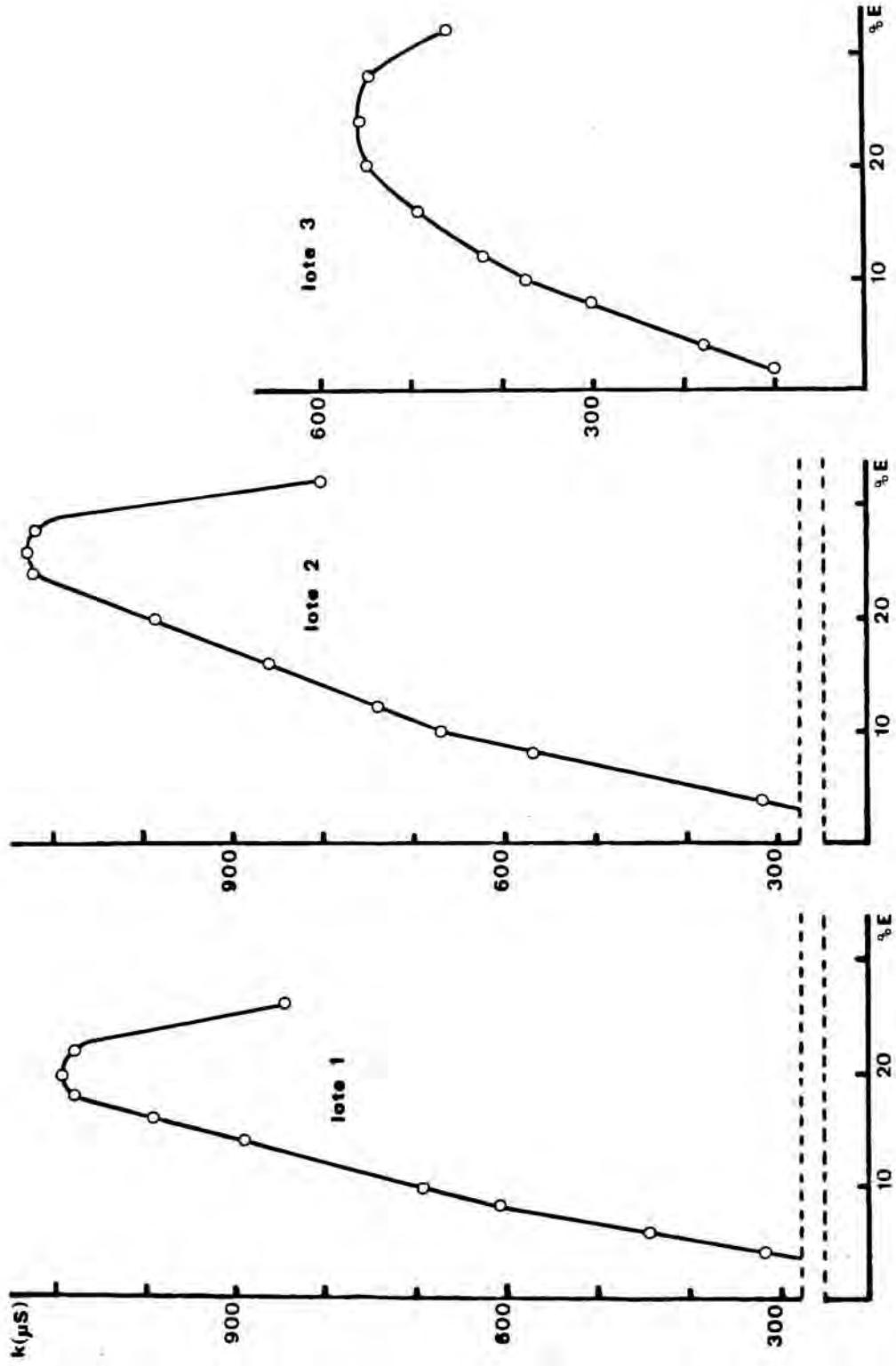


Fig. 47

Gráficas correspondientes a los datos del cuadro 40

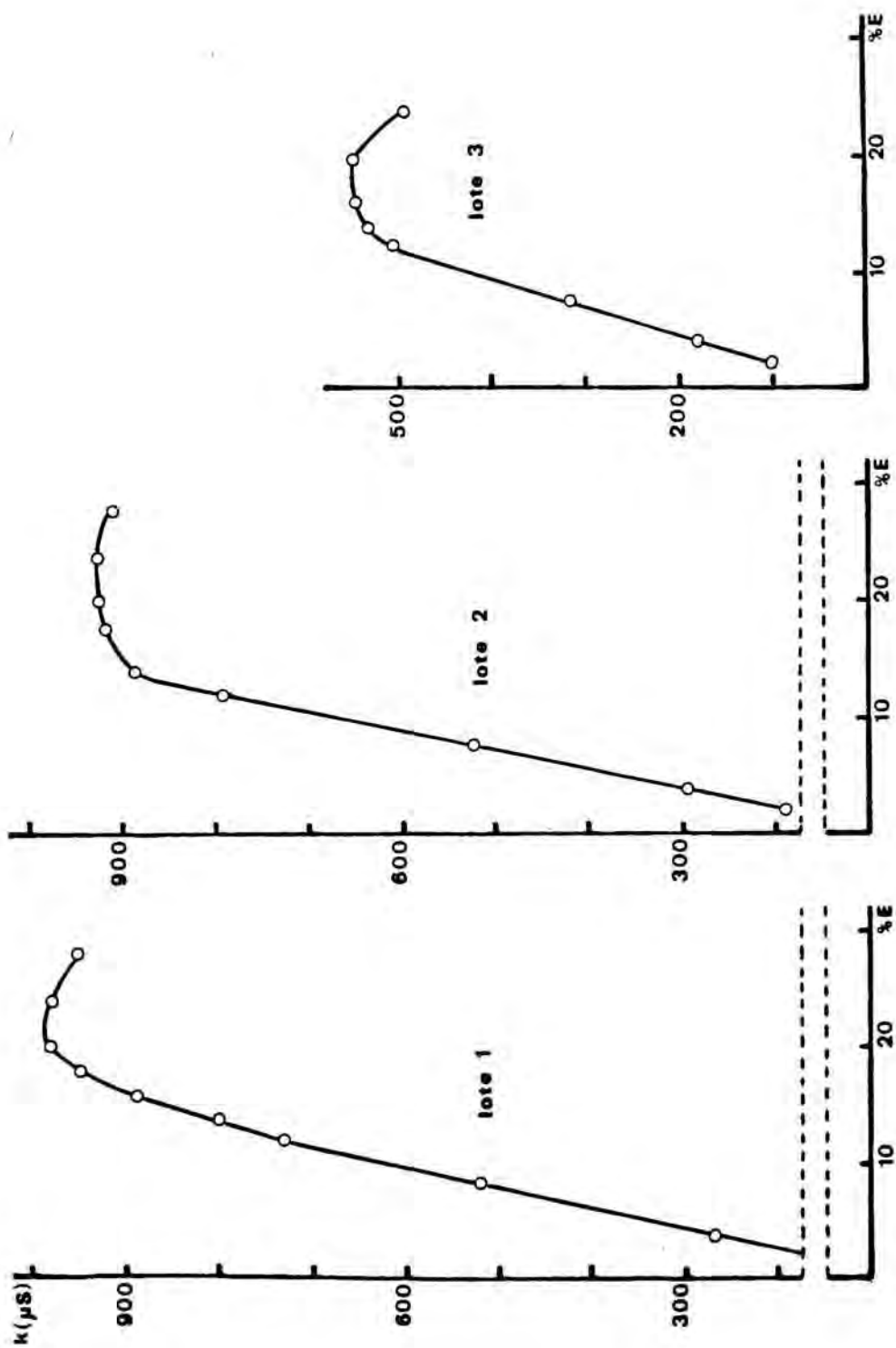


Fig.48

Gráficas correspondientes a los datos del cuadro 41

4.7.3 Diagramas ternarios en el HLB idóneo

En las experiencias siguientes se han determinado las gráficas conductimétricas de sistemas constituidos por parafina líquida, miristato de isopropilo, Miglyol 812 y aceite de almendras con agua destilada de baja conductividad (15-30 μ S, a 60°C), a los HLB idóneos determinados en las experiencias previas. Los ensayos se han efectuado con diversas proporciones de fase lipófila y de mezcla emulgente.

Para las fases lipófilas consideradas se ha puesto de manifiesto que solo pueden conseguirse emulsiones fluidas O/A más o menos estables con concentraciones de fase interna relativamente bajas, por lo general entre 10 y 30% de producto lipófilo y con proporciones de emulgente no superior a las comprendidas debajo de la recta GC que une, en los diagramas ternarios de las figs.49 A-D, el punto 100% de fase lipófila con el correspondiente a la concentración que determina el punto máximo en el tramo segundo de las conductividades que presentan las dispersiones de la mezcla emulgente en el agua de baja conductividad (a 60°C).

Los sistemas agua/emulgente/fase lipófila, de acuerdo con el valor del cociente k_M/k_m de sus curvas conductimétricas a 60°C, se han localizado en los correspondientes diagramas ternarios, simbolizándolos como se indica a continuación:

$\frac{k_M}{k_m}$		
> 1.5.....		□
1-1.5.....		●
1		○
< 1 {	Emulsiones flúidas, poco estables, o cremas.....	▲
	No se forma emulsión o ésta se se para al cesar la agitación,.....	★
El sistema no conduce la corriente eléc trica, o los valores de la conductivi- dad en cualquier fase del emulsionamien to son prácticamente inapreciables.....		△

4.7.4 Análisis de los diagramas ternarios

En los cuadros 42 a 45 se recogen los parámetros conductimétricos de los diferentes sistemas estudiados, con observaciones pertinentes acerca de su aspecto y características macroscópicas, que localizan las zonas de emulsiones fluidas, blancas y opacas. En algunas ocasiones el enjuiciamiento se ha completado con microfotografías (x500) (Figs. 50 a 54).

Cuadros 42,43,44 y 45

Parámetros conductimétricos y observaciones macroscópicas a temperatura ambiente de las emulsiones localizadas en los diagramas ternarios de la figura 49 (A-D)

Cuadro 42 (A, B y C): Parafina líquida(Ver fig.49-A)

Cuadro 43 (A y B) : Miristato de isopropilo(Ver fig.49-B)

Cuadro 44 (A y B) : Miglyol 812 (Ver fig.49-C)

Cuadro 45 (A y B) : Aceite de almendras dulces (Ver fig.49-D)

% F.L.	% E	t_L	t_M	K_M	K_m	K_M/K_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
5	2	0,3	1,2	425	185	2,29	Líquidos algo traslúcidos, blanquecinos
	4	0,7	2,1	630	300	2,10	
	6	0,9	2,1	750	445	1,68	
	8	0,9	2,1	750	475	1,58	Líquidos viscosos amarillentos
	10	2,0	4,5	420	411	1,02	
	12	2,0	4,5	390	382	1,02	
	14	2,1	5,0	400	400	1	
	15	2,4	6,2	360	360	1	
	20	2,6	6,2	358	358	1	
	25	3,7	6,4	352	352	1	
30	--	--	--	--	--	No muestran conductividad	
10	3	0,5	1,8	432	250	1,72	Líquidos muy fluidos lechosos, grisáceos
	5	0,7	2,0	635	400	1,58	
	7	0,7	3,2	875	625	1,40	Emulsiones blancas
	9	1,0	4,6	846	741	1,14	
	10	1,0	4,6	420	397	1,05	
	12	1,5	--	--	650	<1	
	14	3,2	--	--	492	<1	
	15	3,2	--	--	440	<1	
	16	3,5	--	--	360	<1	
	20	2,6	--	--	350	<1	
25	2,5	--	--	340	<1		
30	2,1	--	--	--	--	No se forma emulsión	

Cuadro 42-A

Parafina líquida

% F.L.	% E	t_1	t_M	K_M	K_m	K_M/K_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
20	1	6,3	7,2	70	70	1	Líquido algo traslúcido, blanquecino
	2	0,3	4,0	195	162	1,20	
	4	0,4	1,8	501	380	1,32	
	6	0,3	2,1	640	488	1,31	Emulsiones fluidas, blancas
	8	0,5	2,6	882	710	1,24	
	10	1,2	4,6	870	780	1,11	
	12	1,4	5,6	890	875	1,01	Crenas fluidas, blancas
	15	1,8	--	--	788	< 1	
	20	1,8	--	--	215	< 1	Crema flujo lento
	25	--	--	--	--	--	No muestran conductividad
30	--	--	--	--	--		
30	3	0,3	1,7	300	238	1,26	
	4	0,3	2,3	348	290	1,20	
	5	0,7	2,4	450	390	1,15	Emulsiones fluidas, blancas
	6	0,7	2,7	510	450	1,13	
	7	1,0	3,0	560	500	1,12	
	10	1,0	3,3	695	659	1,07	
	12	1,1	5,0	715	715	1	
	15	1,7	--	--	750	< 1	Crenas flujo lento
	20	2,6	--	--	110	< 1	
	25	--	--	--	--	--	No muestran conductividad
30	--	--	--	--	--		

Cuadro 42-B

Parafina líquida

% F.L.	% E	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
40	3	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	4	0,4	2,6	285	270	1,06	Cremas fluidas blancas
	5	0,6	2,8	350	335	1,04	
	6	0,6	3,2	405	392	1,03	
	7	0,5	3,3	455	445	1,02	
	10	0,7	3,5	610	610	1	
	12	0,9	4,4	645	645	1	
	15	1,6	--	--	545	< 1	Crema amarilla opaca
	20	2,2	--	--	100	< 1	
30	--	--	--	--	--	No muestra conductividad	
50	3	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	4	--	--	--	--	--	Cremas flujo lento, blanco-amarillentas
	5	0,4	3,1	312	302	1,03	
	6	0,4	3,5	370	370	1	
	7	0,4	3,8	420	420	1	
	10	0,7	3,5	510	510	1	
	12	0,8	4,0	605	605	1	
	15	1,2	--	--	295	< 1	No muestran conductividad
	20	1,6	--	--	88	< 1	
30	--	--	--	--	--	No muestra conductividad	
60	4	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	5	--	--	--	--	--	
	6	--	--	--	--	--	Cremas flujo lento amarillentas
	10	1,2	1,2	--	--	< 1	
	15	3,7	3,7	--	--	< 1	
	20	--	--	--	--	--	No muestran conductividad
30	--	--	--	--	--		
70	5	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	7	0,6	--	--	320	< 1	Cremas flujo lento amarillentas
	10	0,6	--	--	390	< 1	
	15	1,1	--	--	35	< 1	
80	5	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	7	0,7	1,4	230	230	1	Cremas flujo lento amarillentas
	10	1,2	2,5	230	230	1	
	15	--	--	--	--	--	No muestra conductividad

Cuadro 42-C

Parafina líquida

% F.L.	% E	t_1	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
5	2	0,6	2,2	250	182	1,37	Emulsión poco estable
	4	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	6	--	--	--	--	--	
	8	--	--	--	--	--	
	10	--	--	--	--	--	
10	2	0,2	0,9	600	280	2,14	Líquido blanquecino traslúcido
	4	3,0	7,0	175	175	1	Emulsión blanca
	6	--	--	--	--	--	No muestra conductividad
	8	--	--	--	--	--	
	10	--	--	--	--	--	
20	1	1,0	4,4	128	110	1,16	Emulsiones blancas más estables
	2	1,5	5,5	242	215	1,12	
	4	0,3	1,9	780	590	1,32	
	6	0,3	5,8	660	650	1,01	
	8	--	--	--	--	--	
10	--	--	--	--	--		

Cuadro 43-A

Miristato de isopropilo

% F.I.	% E	t _L	t _M	k _M	k _m	k _M /k _m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
30	2	1,4	6,5	210	210	1	Emulsiones blancas poco estables
	4	2,2	6,3	335	335	1	
	6	0,3	2,4	672	612	1,10	
	8	0,3	4,4	920	911	1,01	
	10	--	--	--	--	--	
40	2	3,9	--	--	--	--	No muestra conductividad
	4	1,5	--	--	--	--	
	6	3,0	--	--	--	--	
	8	0,3	--	--	810	< 1	
	10	0,3	--	--	785	< 1	
50	2	1,0	--	--	--	--	No se forman emulsiones
	4	1,4	--	--	--	--	
	6	2,8	--	--	--	--	
	8	0,4	--	--	572	< 1	
	10	1,8	--	--	--	--	
60	2	1,2	--	--	--	--	Emulsión muy inestable
	4	--	--	--	--	--	
	6	--	--	--	--	--	
	8	--	--	--	--	--	
	10	--	--	--	--	--	
70	2	--	--	--	--	--	No se forma emulsión
	4	--	--	--	--	--	
	6	--	--	--	--	--	
	8	--	--	--	--	--	
	10	--	--	--	--	--	
70	2	--	--	--	--	--	No muestran conductividad
	4	--	--	--	--	--	
	6	--	--	--	--	--	
	8	--	--	--	--	--	
	10	--	--	--	--	--	

Cuadro 43-B

Miristato de isopropilo

% F.L.	% E	t_I	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
5	4	0,4	2,7	435	250	1,50	Líquidos algo traslúcidos
	6	0,4	3,5	510	460	1,11	
	8	0,4	--	--	310	1	Id. id. más viscosos
	12	0,4	--	--	100	< 1	
10	2	0,8	1,5	400	200	2	Líquido, algo traslúcidos
	4	0,4	2,5	535	392	1,36	
	6	0,5	3,6	550	510	1,08	Emulsiones blancas
	8	0,7	3,7	608	588	1,03	
20	12	0,7	--	--	370	< 1	Cremas blancas flujo lento
	1	0,7	2,0	270	180	1,50	
	2	0,7	3,0	390	269	1,45	Emulsiones blancas - más estables
	4	0,8	2,9	505	398	1,27	
20	6	1,0	3,1	645	528	1,22	Cremas fluidas
	8	1,4	4,4	582	565	1,03	
	10	1,2	--	--	495	< 1	

Cuadro 44-A

% F.L.	% E	t ₁	t _M	k _M	k _m	k _M /k _m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
30	1	1,7	4,1	98	88	1,11	Emulsiones blancas
	2	1,7	5,0	152	142	1,07	
	4	2,5	5,0	360	355	1,01	Crenas fluidas
	6	2,5	--	--	545	<1	
	8	2,5	--	--	660	<1	
	10	3,0	--	--	680	<1	
40	1	3,5	--	--	--	--	No se forma emulsión
	2	3,5	5,8	128	128	1	Crenas fluidas
	4	3,3	--	--	275	<1	
	6	3,0	--	--	--	--	No se forman emulsiones
	8	3,0	--	--	--	--	
	1	3,0	--	--	--	--	
2	4,1	--	--	--	--		
50	4	4,0	--	--	--	--	No se forman emulsiones
	6	3,2	--	--	--	--	
	8	--	--	--	--	--	
	2	--	--	--	--	--	
60	4	--	--	--	--	--	No muestran conductividad
	6	--	--	--	--	--	
	6	--	--	--	--	--	

Cuadro 44-B

Miglyol 812

% F.L.	% E	t_i	t_M	k_M	k_m	k_M/k_m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
5	4	0,3	1,9	740	445	1,66	Líquido amarillento algo traslúcido--inestable
	8	0,3	5,0	450	450	1	Id. id. opaco - más viscoso
	12	0,2	6,2	140	140	1	
10	4	0,6	1,9	640	415	1,54	Emulsiones fluidas
	8	0,5	5,0	795	720	1,10	
	12	0,4	--	--	470	<1	
20	1	2,0	3,1	130	92	1,41	Emulsiones fluidas
	2	1,8	2,8	242	179	1,35	
	4	1,4	2,4	445	335	1,33	
	6	1,4	2,9	590	480	1,23	
	8	1,5	3,3	705	615	1,14	
	10	1,5	4,4	645	612	1,05	
12	1,7	5,3	765	765	1	Crema - flujo muy lento	

Cuadro 45-A

Aceite de almendras dulces

% F.L.	% E	t ₁	t _M	k _M	k _m	k _M /k _m	OBSERVACIONES A TEMP. AMBIENTE
30	1	3,0	4,4	100	100	1	Crenas fluidas
	2	2,8	4,4	145	145	1	
	4	3,2	4,3	280	280	1	
	6	2,7	3,8	442	410	1,08	Crenas flujo lento
	8	2,4	3,9	590	560	1,05	
	10	2,4	4,5	588	580	1,01	
40	12	2,4	5,3	630	630	1	Sistema inestable
	2	3,5	5,5	155	155	1	
	4	3,4	—	—	285	<1	Crenas flujo lento
	6	3,5	—	—	398	<1	
	8	3,2	—	—	478	<1	
	50	10	3,4	—	—	590	<1
12		3,5	—	—	740	<1	
2		4,0	—	—	—	—	
60	4	4,3	—	—	—	—	No se forman emulsiones
	6	2,0	—	—	—	—	
	8	3,2	—	—	—	—	
	2	—	—	—	—	—	No muestra conductividad
	4	2,4	—	—	—	—	
	6	3,2	—	—	—	—	

Cuadro 45-B

Aceite de almendras dulces

Fig.49 A,B,C,D,

Diagramas ternarios de equilibrio de fase, a 60°C, de emulsiones de tipo O/A, elaboradas en el emulgente adecuado, en el HLB idóneo

A.- Parafina líquida

B.- Miristato de isopropilo

C.- Miglyol 812

D.- Aceite de almendras dulces

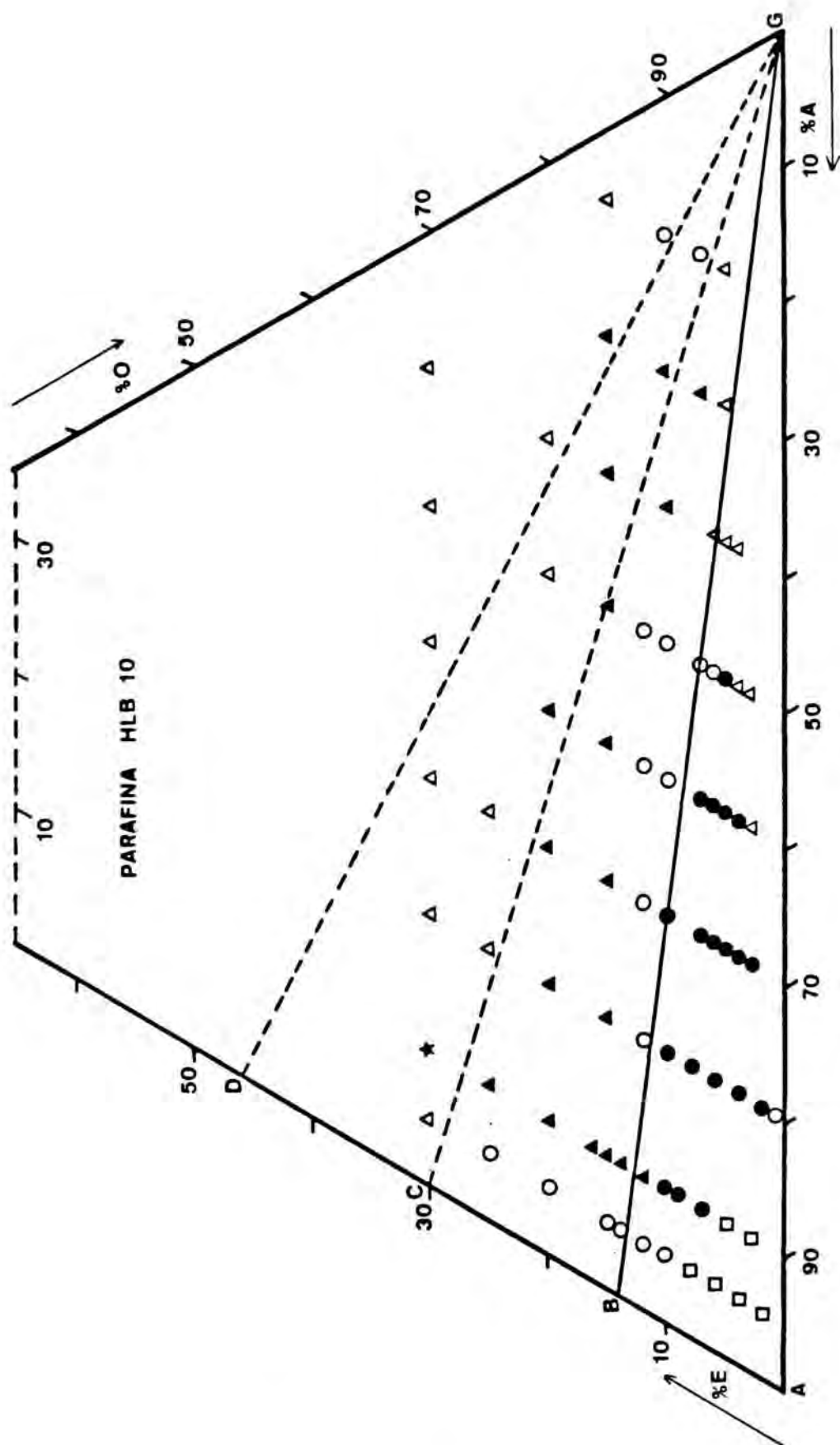


Fig. 49-A

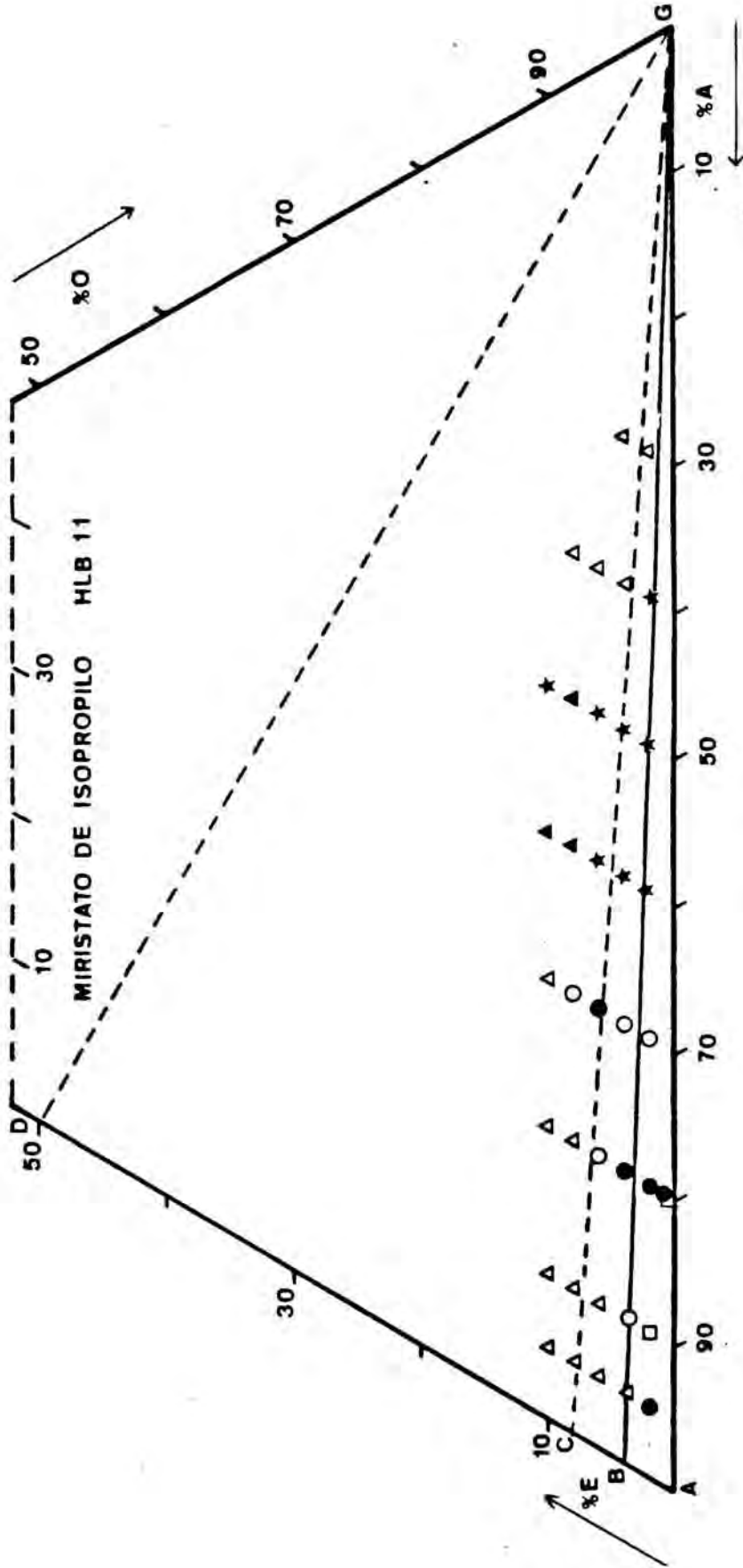


Fig. 49-B

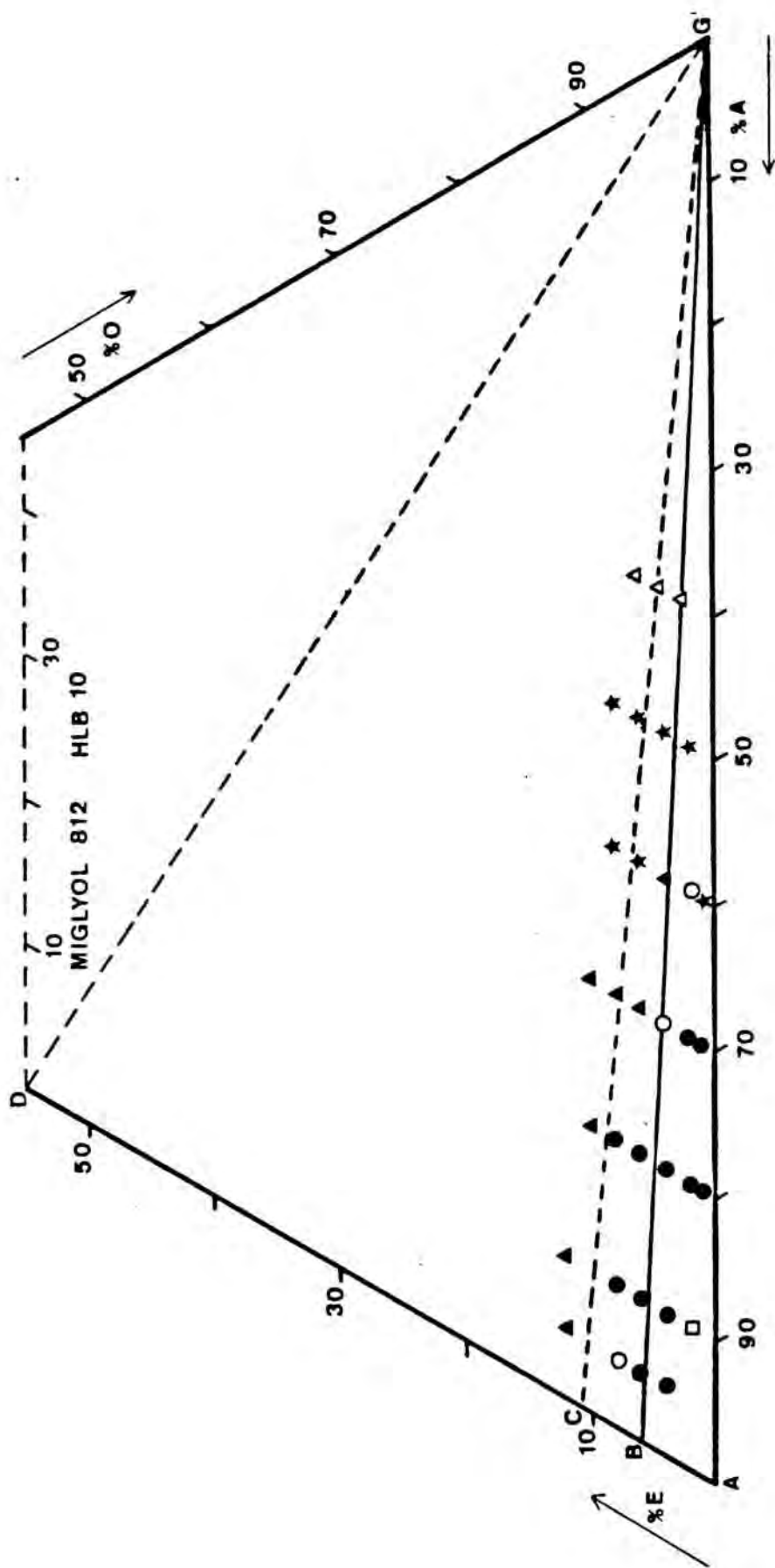


Fig. 49-C

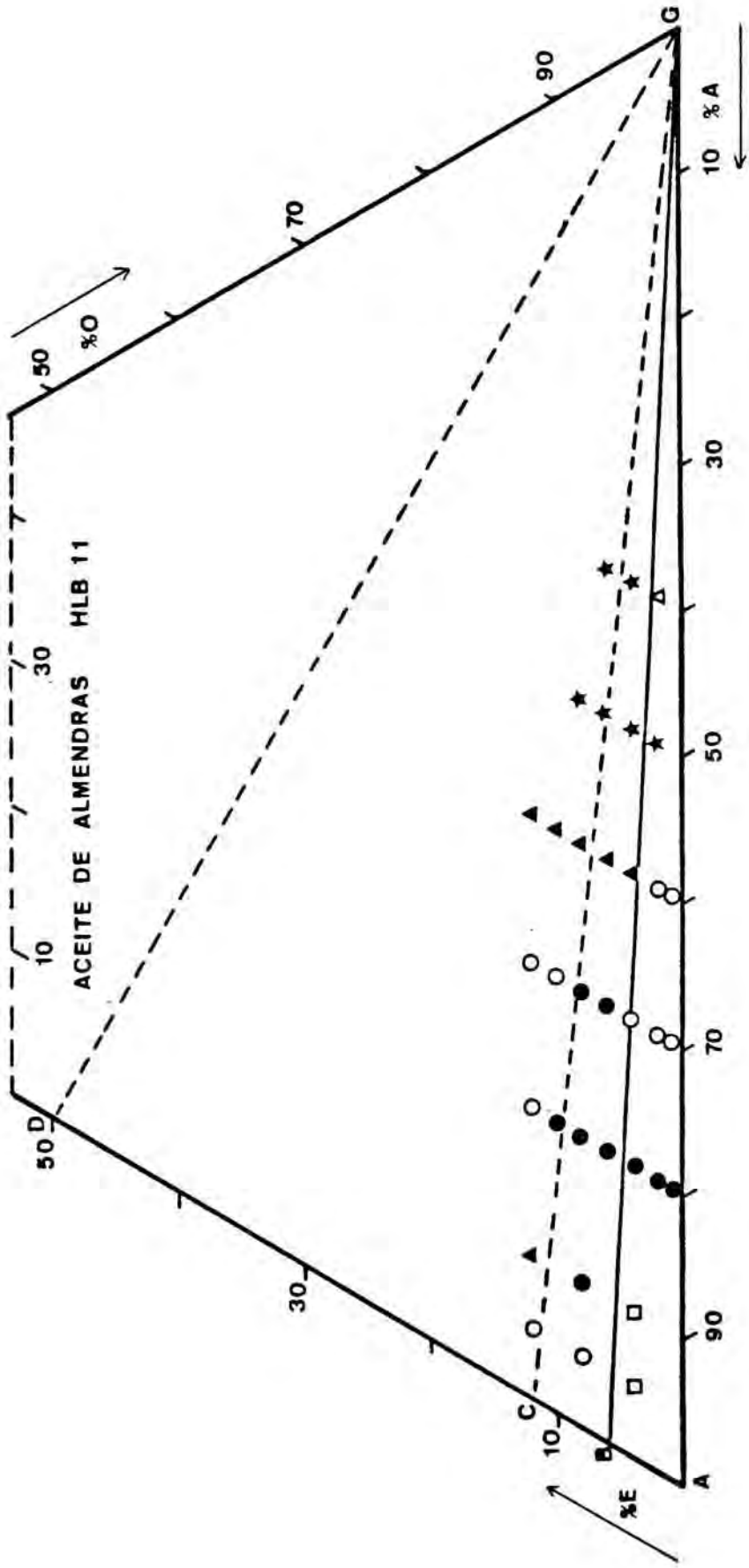


Fig. 49-D

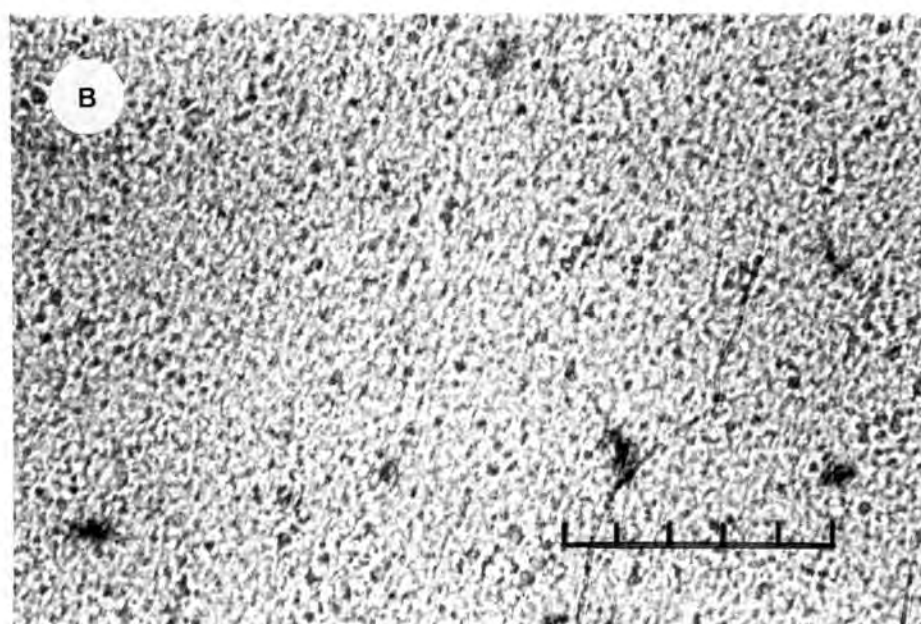
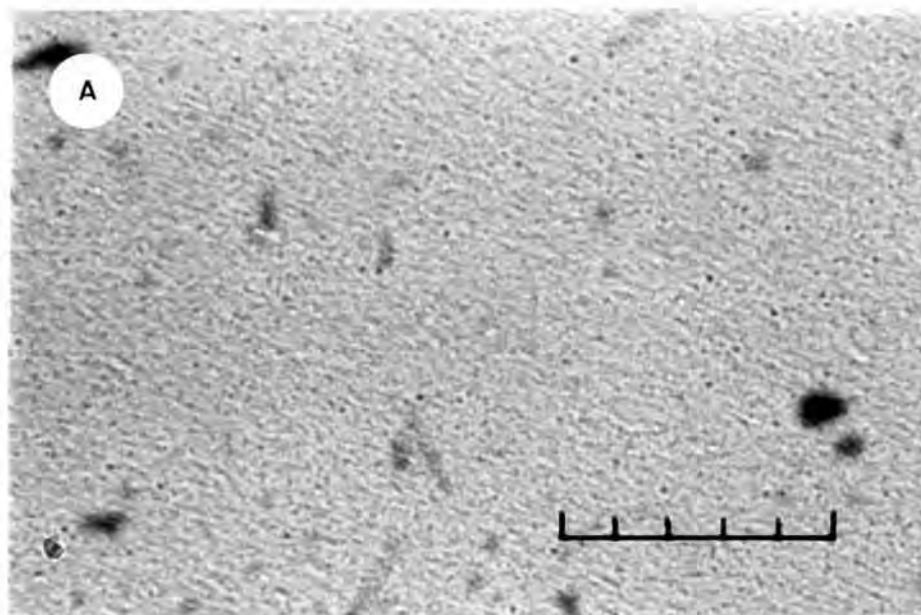


Fig. 50

Microfotografías (x500) de emulsiones de parafina líquida

A: 20% p/p de fase interna y 4% p/p de emulgente (T20/S80)
HLB 10

B: 20% p/p de fase interna y 8% p/p de emulgente (T20/S80)
HLB 10

Escala: una división = 10 μm . Escala total: 50 μm .

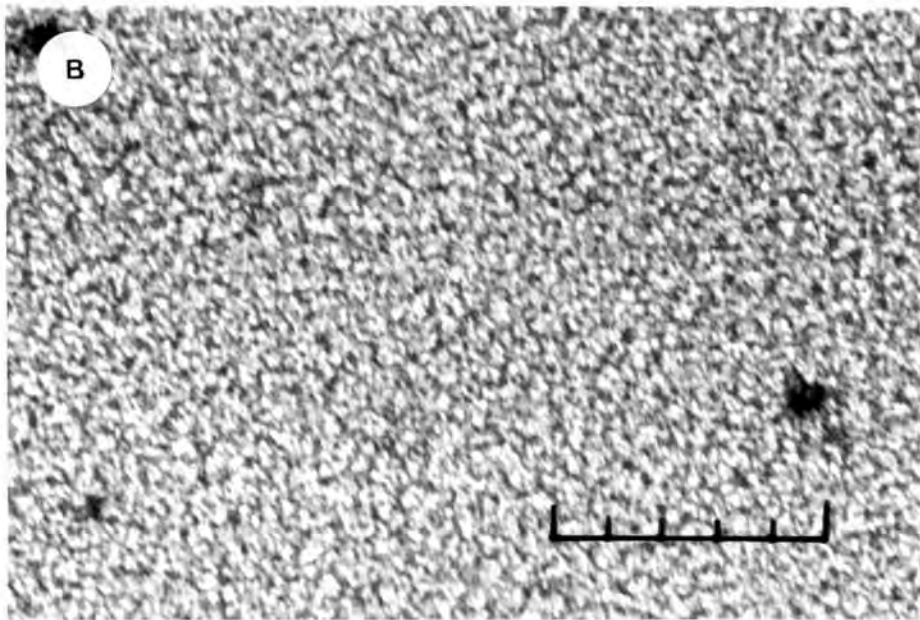
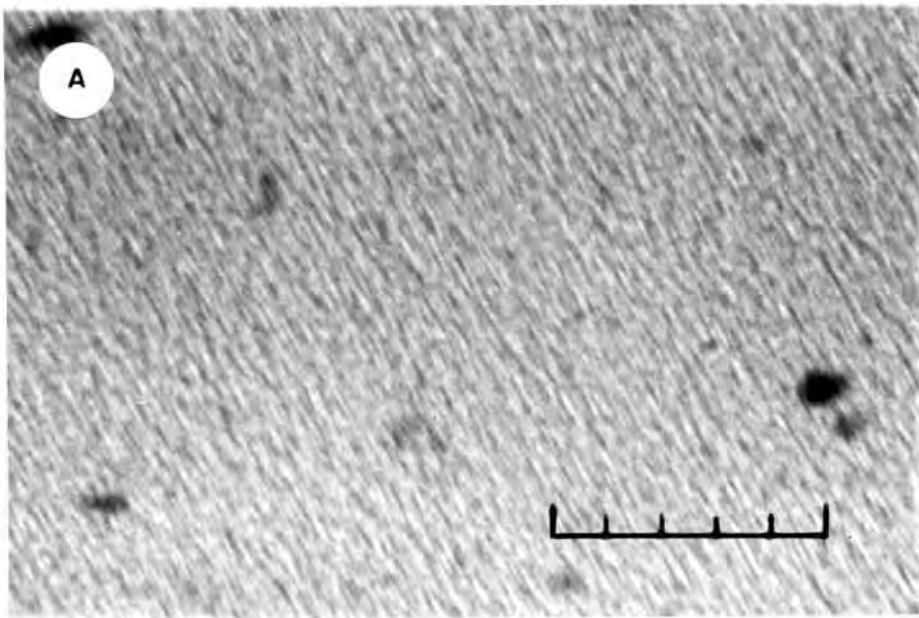


Fig.51

Microfotografías(x500) de emulsiones de parafina líquida.

A:30% p/p de fase interna y 6% p/p de emulgente(T20/S80)HLB 10

B:40% p/p de fase interna y 7% p/p de emulgente(T20/S80)HLB 10

Escala: una división = 10 μm . Escala total: 50 μm .

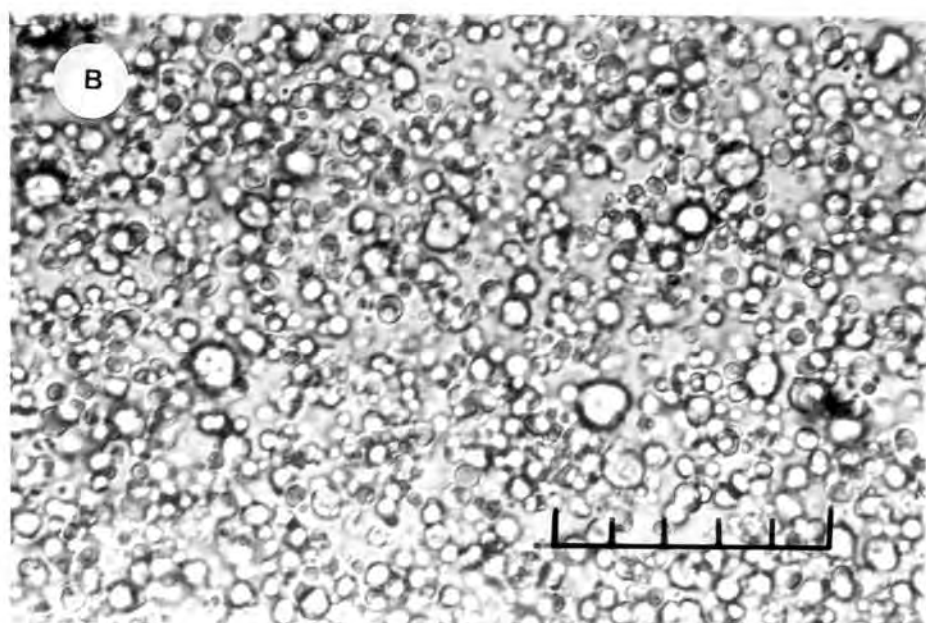
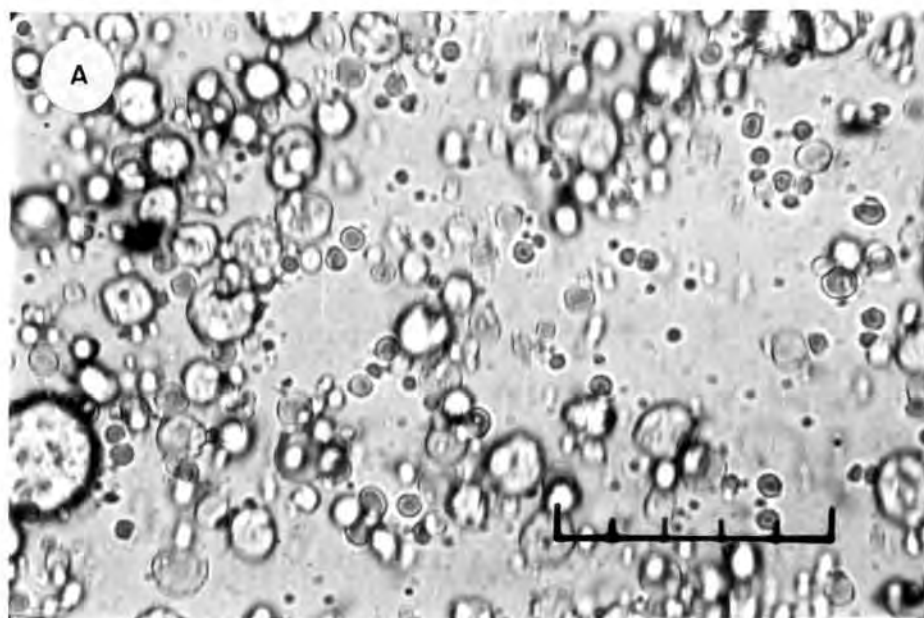


Fig.52

Microfotografías(x500) de emulsiones de aceite de almendras dulces

A: 5% p/p de fase lipófila y 4% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11.
Grado de dispersión bajo.Polidispersión.Floculación.

B:10% p/p de fase lipófila y 8% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11.
Grado de dispersión algo mayor que en A. Polidispersión.Floculación.

Escala: una división = 10 μ m. Escala total: 50 μ m.

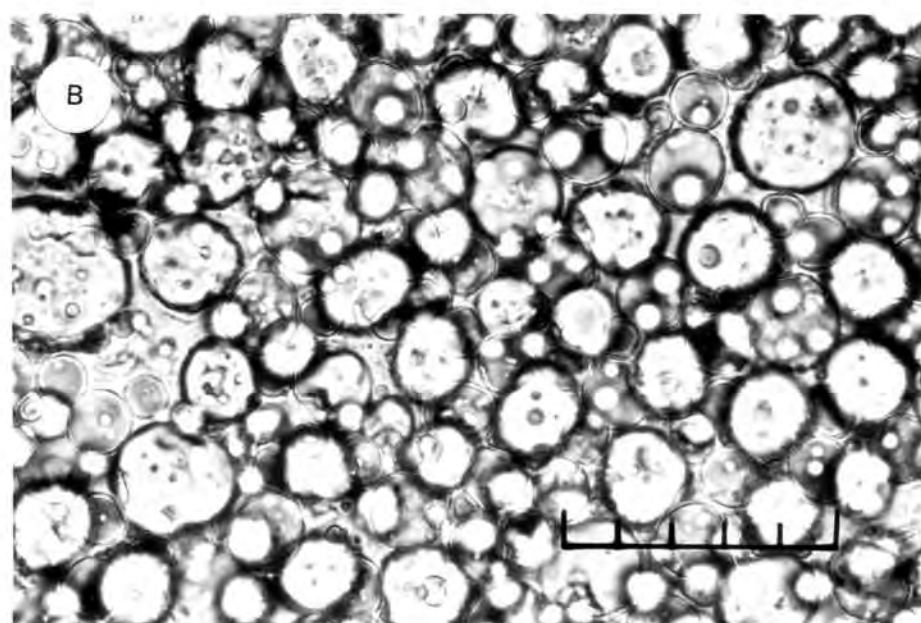
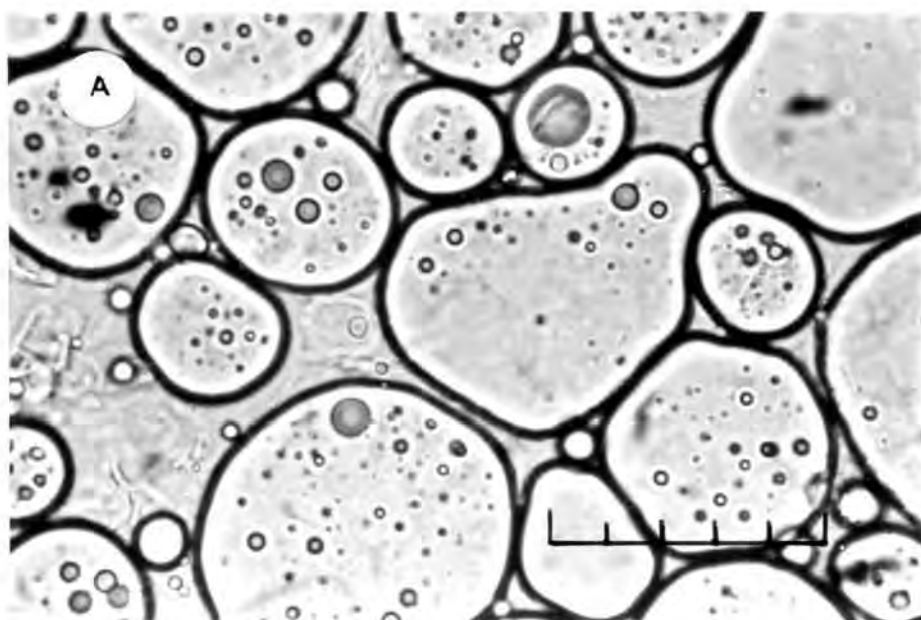


Fig.53

Microfotografías(x500) de emulsiones de aceite de almendras dulces

A: 20% p/p de fase lipófila y 4% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11. Cremado rápido. La microfotografía corresponde a la crema formada al poco tiempo de elaborada la emulsión (apr.30 min.). Peor sistema que el de la fig.52B (8% p/p de emulgente)

B: 20% p/p de fase lipófila y 10% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11. Grado de dispersión menor que el de la fig.52B(8% p/p de emulgente)

Escala: una división = 10 μ m. Escala total: 50 μ m.

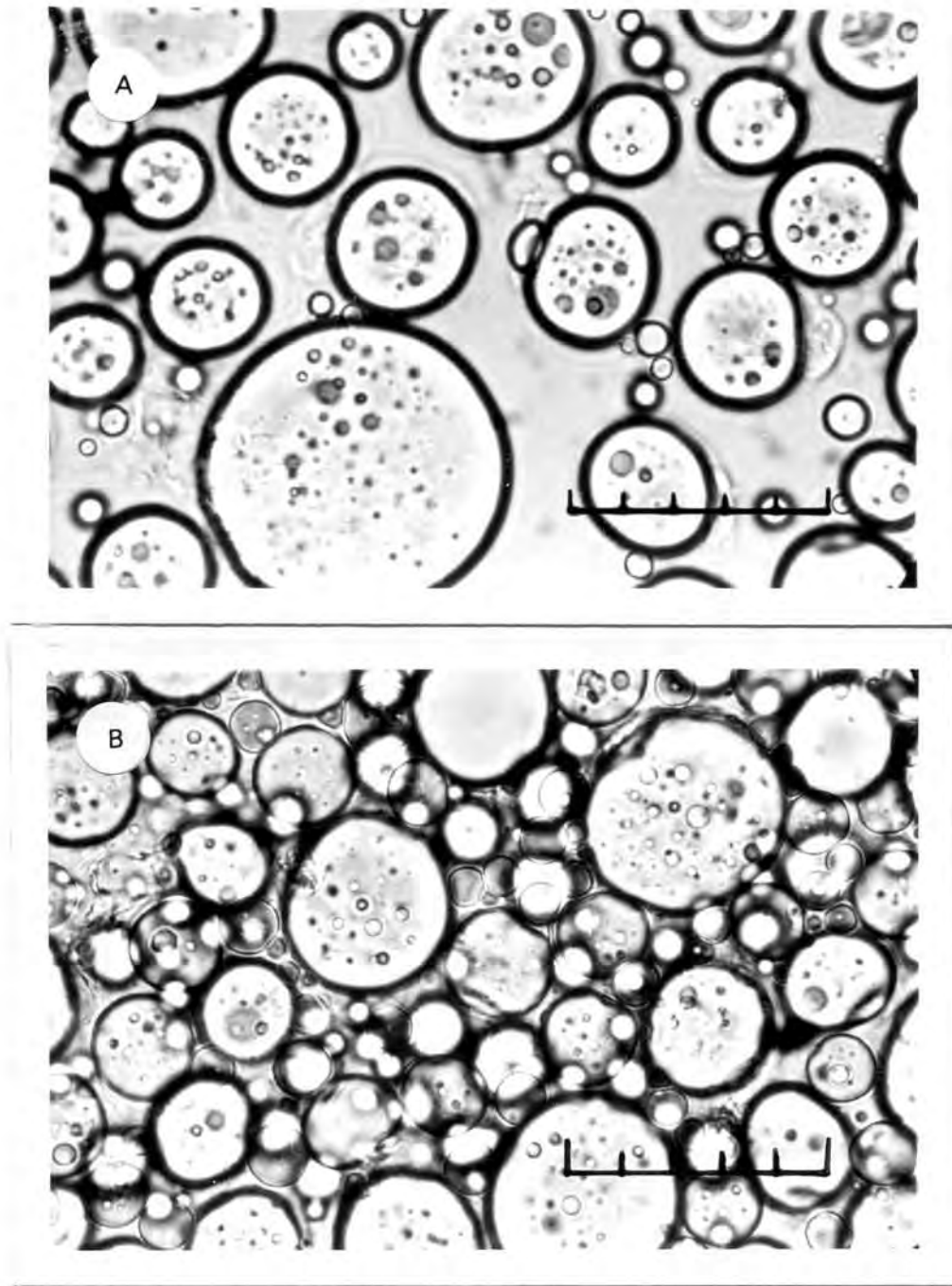


Fig.54

Microfotografías(x500) de emulsiones de aceite de almendras dulces

A: 30% p/p de fase lipófila y 6% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11.
Cremado relativamente rápido (inferior al de la fig.53 A)

B: 30% p/p de fase lipófila y 10% p/p de emulgente(T20/S60)HLB 11.
Grado de dispersión deficiente. Polidispersión. Más estable
que la de la fig.53 A

Escala: una división = 10 μm . Escala total: 50 μm

4.7.4.1 Cociente k_M/k_m superior a 1.5

Suelen corresponder a sistemas con gran contenido en fase acuosa y bajo contenido en fase lipófila y en emulgente, de aspecto translúcido. Son líquidos muy fluidos, cuyas fases suelen separarse con rapidez a temperatura ambiente¹.

4.7.4.2 Cociente k_M/k_m comprendido entre 1 y 1.50

Esta zona engloba emulsiones fluidas de color blanco, opacas, en las que, al microscopio óptico (x500) se observan gotículas oleosas dispersas, de magnitud y homogeneidad de tamaño variables entre límites amplios, según los casos.

En principio, las emulsiones óptimas de parafina líquida y de miristato de isopropilo presentan alto grado de dispersión y buena estabilidad a 30°C. Por el contrario, las de Miglyol 812 y aceite de almendras dulces, en el mejor de los casos, son polidispersas y menos divididas, lo que se pone de manifiesto por una

¹Por dificultades operativas en el dispositivo utilizado en nuestras experiencias, debido al pequeño volumen inicial de fase interna+emulgente, no se han podido estudiar sistemas con un contenido inferior al 5% de fase lipófila, que corresponderían a la zona del isotropo acuoso, que en caso de producirse se localizan más a la izquierda del campo del diagrama explorado.

rapidez de cremado mayor, aunque los tiempos de ruptura y separación de fase lipófila a 30°C de la crema sobrenadante son muy análogos a los de las emulsiones de parafina líquida y de miristato de isopropilo. Ello parece significar que los emulgentes utilizados en las dos emulsiones últimas son correctos desde los dos puntos de vista formador (alto grado de dispersión del sistema) y estabilizador, en tanto que los empleados con Miglyol 812 y aceite de almendras, actúan mucho mejor como estabilizadores (resistencia a la coalescencia) que como formadores (emulsión polidispersa, con gotículas de hasta varias decenas de μm de diámetro).

Estas emulsiones fluidas corresponden a composiciones de baja y media concentración en fase lipófila, y entre ellas, las que muestran mejor grado de dispersión y máxima estabilidad suelen coincidir con los valores más altos del cociente k_M/k_m .

Para las fases lipófilas estudiadas, como ya se ha anticipado en 4.6.2, solamente se forman emulsiones con alto grado de dispersión con parafina líquida y con miristato de isopropilo, en que puede considerarse que el HLB idóneo del emulgente empleado coincide con el HLB requerido por la fase interna en una amplia gama de concentraciones de fase lipófila y emulgente (Microfotografías de las figuras 50 y 51).

Para el Miglyol 812 y para el aceite de almendras dulces solo puede hablarse de un HLB idóneo con los emulgentes que hemos estudiado y en las condiciones de la experiencia: el HLB requerido habría de investigarse con otros tipos de emulgentes capaces de proporcionar en dichas circunstancias emulsiones más finas y homogéneas.

neas, con grado de dispersión más elevado y mayor resistencia al cremado.

La serie de microfotografías de las figs. 52 a 54 corresponden a emulsiones de aceite de almendras dulces, con cocientes k_M/k_m comprendidos entre 1 y 1.5. En ellas se observa polidispersión más o menos pronunciada, cremado intenso y grado de dispersión deficiente en cualquier combinación de concentraciones de fase lipófila y emulgente.

La zona de emulsiones flúidas, blancas, con cociente k_M/k_m comprendido entre 1 y 1.5 está limitada, para la parafina líquida y para el miristato de isopropilo, por la línea GB, en la que el punto B coincide con el de la concentración que determina el punto b al final del primer tramo de las conductividades de las dispersiones del emulgente en agua.

Por el contrario, para las emulsiones de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces, dicha zona está limitada por la recta GC, anteriormente definida. Ello parece indicar que la posición del punto P de Lachampt y Vila puede depender de la naturaleza de la fase lipófila, como afirman Treguier y colabs.: es decir, del HLB requerido por dicha fase, puesto que en los ejemplos considerados por nosotros, fluctúa entre el punto B para emulsiones elaboradas en el HLB requerido y el punto C, cuando, aún entrando en la categoría que denominamos HLB idóneo, no se cumplen las condiciones específicas por el HLB requerido.

4.7.4.3 Cociente k_M/k_m igual o inferior a 1

Los sistemas emulsionados comprendidos en la zona GAC, cuyo cociente k_M/k_m presenta un valor igual o inferior a 1, cuando se producen, es por exceso o defecto del emulgente. Por lo general si el emulgente es deficitario en relación con el contenido en fase lipófila, no se forman emulsiones o, si se forman, éstas son inestables, en cuyo caso la gráfica es irregular y muestra que la emulsión no se ha invertido satisfactoriamente al término de la adición de la fase acuosa. Si una vez alcanzado este punto, se continúa agitando el sistema, sin adición ulterior de agua, y manteniendo la temperatura, se puede incrementar la conductividad, pero la emulsión se rompe al cesar la agitación (Fig. 55). Cuando existe exceso de emulgente se originan cremas cuyas gráficas de formación muestran también cocientes k_M/k_m iguales o inferiores a la unidad, como en el caso de los sistemas de la fig. 56 A y B.

La gráfica de la figura 56 A corresponde a un sistema al 40% p/p de aceite de almendras dulces, con 8% p/p de emulgente adecuado T20/S60 y en el HLB idóneo (11) y se presenta en forma de crema.

La gráfica de la fig. 56 B corresponde a un sistema de características análogas preparado al 20% p/p de parafina líquida con 15% de emulgente adecuado (T20/S80) en el HLB idóneo (10) y asimismo, se presenta en forma de crema.

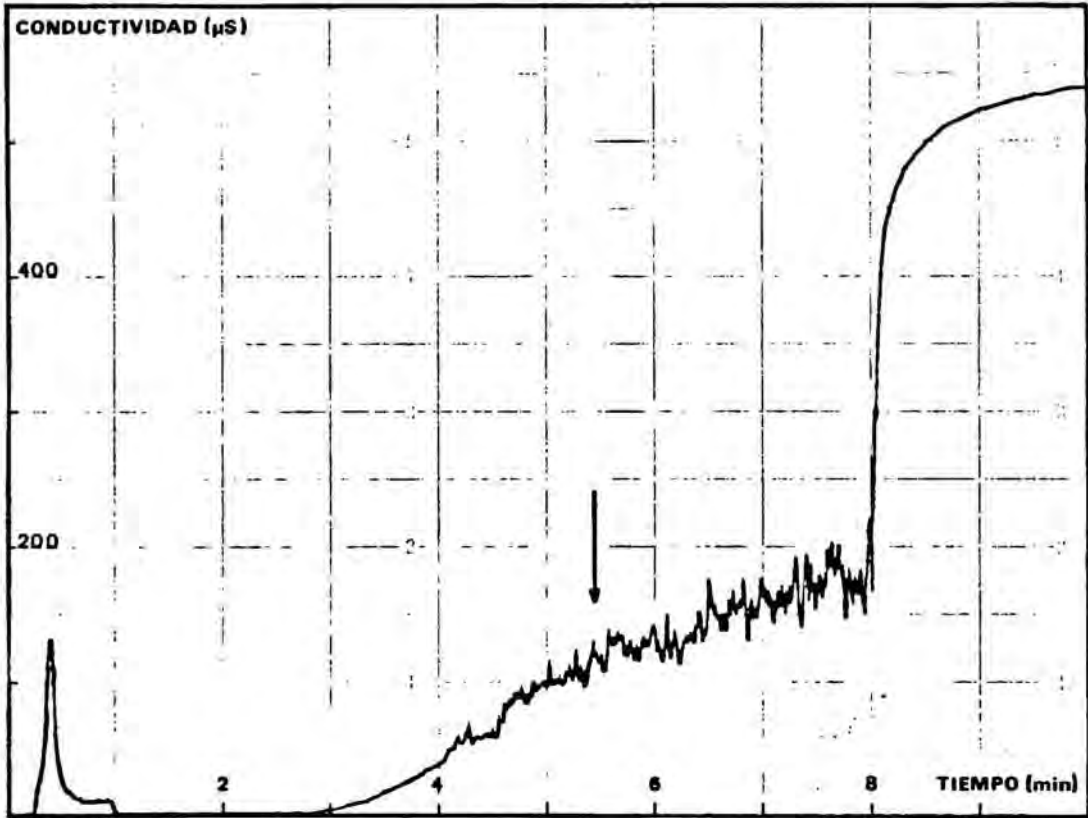
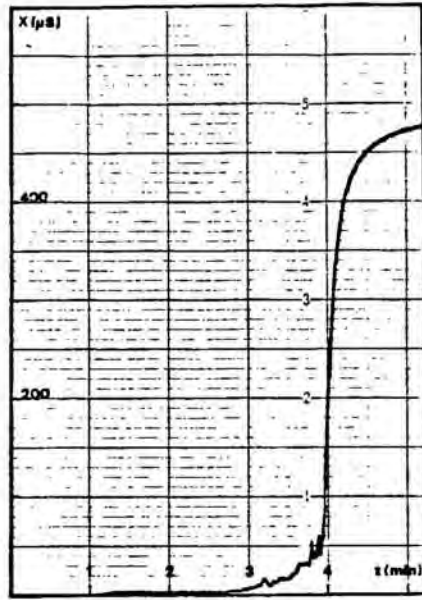
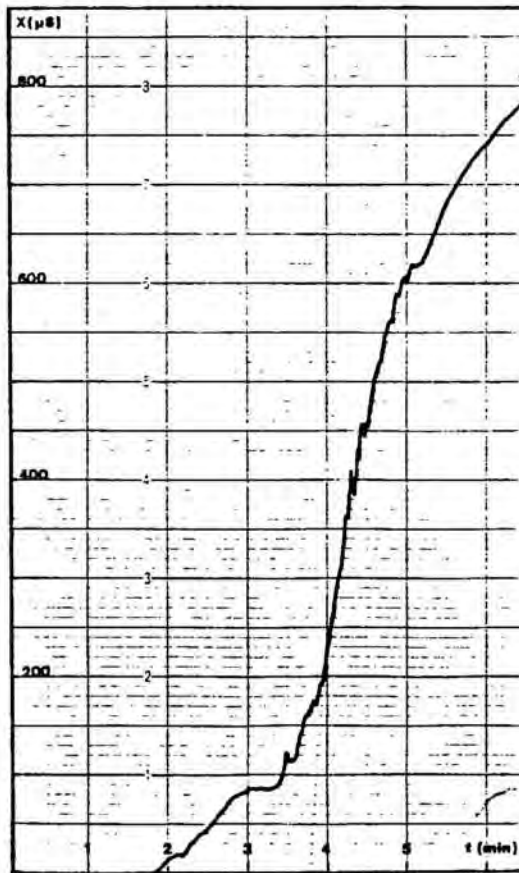


Fig.55

Gráfica conductimétrica de una emulsión 40% p/p de Miglyol 812, con 6% de emulgente adecuado (T60/S60), en el HLB idóneo. Sistema situado fuera de la zona de emulsiones estables (Ver fig.49 C). La flecha indica el final de la adición de fase externa acuosa, a partir de cuyo momento se continúa la agitación sin ulterior aporte de agua. La fase de inversión, que viene produciéndose en forma irregular, continúa a partir de este punto, hasta que la energía mecánica por sí logra regularizar el proceso. Sin embargo el sistema es inestable, y una vez que cesa la agitación, se separa en sus fases.



A



B

Fig. 56

Los sistemas situados por encima de la línea GC no conducen la corriente eléctrica y son termodinámicamente estables. Corresponden a fases puras o a sus mezclas y por lo tanto, no constituyen emulsiones.

5. CONCLUSIONES
=====

1

Se ha diseñado un dispositivo de emulsionamiento que permite determinar la gráfica de la variación continua de la conductividad eléctrica durante el proceso de formación de una emulsión fluida O/A, elaborada a 60°C por el procedimiento de inversión de fases(4.2).

2

Se han estandarizado las condiciones de trabajo en cuanto a temperatura, velocidad, constancia de flujo y valor de la conductividad de la fase acuosa, velocidad de agitación y posición del agitador, geometría del recipiente de emulsionamiento y velocidad, volumen y características de flujo de la emulsión a través del dispositivo de medida de la conductividad durante el proceso de formación(4.2) (4.3).

3.

Se han determinado las características conductimétricas y la estabilidad comparativa de las emulsiones elaboradas sobre la base de una fórmula tipo, análoga para cuatro fases lipófilas: parafina líquida, miristato de isopropilo, Miglyol 812 y aceite de almendras dulces, empleando como emulgentes diversas mezclas de Tweens y Spans, correspondientes a una gama de HLB(4.5) (4.6).

4.

En cada caso se han establecido los parámetros conductimétricos y estudiado el tipo de la curva, describiéndose e interpretándose los parámetros siguiente

tes:

- Tiempo de inicio de la inversión de fase (t_i)
- Tiempo de culminación del proceso de inversión (t_M)
- Relación entre la conductividad en el tiempo t_M y la de la emulsión al final del proceso de emulsionamiento: k_M/k_m (4.5.2) (4.5.3) (4.6)

5

Los parámetros t_i y t_M ponen de manifiesto las vicisitudes de formación. No sólo deben considerarse sus magnitudes absolutas sino también el perfil de la gráfica conductimétrica, que da idea de la mayor o menor dificultad durante esta fracción del proceso y del futuro de la estabilidad del sistema.

6

Se ha comprobado que el punto k_M coincide con el final del proceso de formación de la emulsión.

7

Se ha comprobado que el tramo descendente de la gráfica conductimétrica corresponde a una función hiperbólica de dilución entre un punto desplazado a la derecha del valor k_M en una magnitud que influye sustancialmente en el valor k_M/k_m (4.5.3.1) (4.6).

Cuanto menor es este desplazamiento, es mayor la rapidez de estabilización de las gotículas de la emulsión totalmente formada en k_M y, consecuentemente, su resistencia a la coalescencia a la temperatura del proceso (60°C). Ello suele coincidir también con la mayor esta-

bilidad térmica durante el almacenamiento subsiguiente de la emulsión, a diferentes temperaturas más o menos próximas a la ambiental (entre 30 y 60°C).

8

De la comparación entre los valores de los parámetros conductimétricos y la estabilidad térmica de las emulsiones estudiadas se ha deducido el concepto HLB idóneo, que corresponde al HLB capaz de producir las emulsiones más estables para cada emulgente y para cada fase lipófila (4.5).

9

El HLB idóneo de la mezcla de anfifilos puede equipararse al HLB requerido por la fase lipófila en aquellos casos en que las características finales de la emulsión coincidan con las condiciones exigibles para ello: estabilidad suficiente y grado de dispersión fino y homogéneo (4.5.2.1).

10

Para cada emulgente y fórmula de la emulsión, el HLB idóneo proporciona valores mínimos de t_i y t_M y valores máximos para el cociente k_M/k_m .

11

Se ha estudiado la influencia de diversas variables sobre los valores absolutos y relativos de los parámetros conductimétricos. De los resultados, se deduce:

11.1 Velocidades de flujo de la fase externa y de la agitación:

Los valores t_i y t_M dependen de la velocidad de flujo de la fase acuosa y en menor proporción, entre los límites estudiados, de la velocidad de agitación. El valor k_M/k_m no es prácticamente influido por dichas variables, en las mismas condiciones (4.5.4).

11.2 Cantidad de electrolitos presentes

Cuando la mezcla de fase lipófila+emulgente se enriquece en electrolito, lo que significa que éste está presente en su totalidad desde el comienzo del proceso de emulsionamiento, el valor de t_i , t_M y k_M/k_m permanece prácticamente invariable entre los límites estudiados (Valores de k_M , desde 240 a 4 500 μS , a 60°C) (4.5.5).

Si sobre la mezcla de fase lipófila+emulgente, no enriquecida en electrolito, se adicionan aguas de conductividades crecientes, desde 20 a 6 000 μS (a 60°C), el valor t_i no varía, pero sí lo hace el valor t_M , que comienza a aumentar cuando la conductividad del agua está próxima a 100 μS . Cuando esta conductividad se aproxima a 300 μS , la curva conductimétrica no muestra máximo en k_M , por lo que puede considerarse que el cociente k_M/k_m comienza a ser igual o menor que la unidad: ello significa que no se completa el proceso de inversión o la estabilización de las gotículas en estas condiciones.

Esto se pone de manifiesto por el hecho de que la estabilidad térmica de las emulsiones correspondientes disminuye paulatinamente en función del incremento de la conductividad del agua hasta un límite que coincide con el intervalo 800-1 800 μS (a60°C), para caer a continuación, bruscamente, lo que indica una alteración acusada de las propiedades de los anfifilos y, por lo tanto, de las interacciones interfaciales en el sistema(4.5.5).

11.3 Calidad del emulgente

Puesto que la calidad de los anfifilos que constituyen el emulgente corresponde a la de productos comerciales, no especialmente purificados para este tipo de estudios, pueden presentar características algo diferentes según el lote de producción, lo que, al afectar a su impurificación electrolítica, ocasiona distintos valores de k_M y k_m .

De los ensayos conductimétricos se deduce que el valor k_M/k_m no se ve afectado sustancialmente en estas condiciones, al menos cuando los tensioactivos pertenecen a una serie de productos de procedencia análoga. A pesar de los valores absolutos variables de k_M y k_m , el HLB idóneo coincide siempre con el valor máximo k_M/k_m en cada grupo de emulsiones elaboradas con mezclas de anfifilos de análoga denominación y procedencia(4.6.1.1 y 4.6.1.2).

12

En la formulación básica de las emulsiones estudiadas con diferentes fases lipófilas, utilizando concentraciones variables de emulgentes, entre 2 y 6% p/p, el valor máximo del cociente k_M/k_m corresponde al mismo HLB idóneo (4.5.6).

13

Se ha comprobado la precisión de los parámetros conductimétricos en series de diez ensayos sucesivos, utilizando productos idénticos (agua, anfifilos y fases lipófilas). Los límites estadísticos son muy buenos, al menos en el HLB idóneo obtenido con los tensioactivos adecuados (4.6.2).

14

Para estudiar la delimitación de las emulsiones flúidas O/A en el diagrama ternario de equilibrio de fases a 60°C (4.7.1) se ha comenzado por establecer las curvas conductimétricas de las dispersiones acuosas de las mezclas emulgentes adecuadas correspondientes a los HLB idóneos para las cuatro fases lipófilas estudiadas, en concentraciones comprendidas entre 1 y 90% p/p. Las gráficas obtenidas permiten establecer la concentración de emulgente (C%) en que la dispersión isótropa pasa a otro sistema diferente. Antes de llegar a este punto se produce una inflexión en la gráfica, que pierde linealidad, a una concentración más baja (B%), punto que probablemente corresponde a una transición entre la dispersión molecular o de asociaciones micelares bajo moleculares a micelas más voluminosas constituidas por mayor número de moléculas de anfifilos. Los valores B y C dependen

de la mezcla de anfifilos que constituyen el emulgente(4.7.2.1) y no son afectados por la calidad electrolítica del mismo, que puede ser variable(4.7.2.2).

15

En los diagramas ternarios elaborados para cada una de las cuatro fases lipófilas, en el HLB idóneo y con la mezcla emulgente adecuada en cada caso, se ha localizado la región de emulsiones O/A fluidas, en la zona aproximadamente prevista por Lachampt y Vila, en concentraciones comprendidas entre 10 y 40% p/p para la parafina líquida, alrededor del 20% p/p para el miristato de isopropilo, entre 5 y 30% p/p para Miglyol 812 y entre 20 y 30% p/p para el aceite de almendras dulces(4.7.3).

16

Las zonas de emulsiones están delimitadas por la recta GB, que coincide con la precisada por los autores mencionados, en las formulaciones con parafina líquida y miristato de isopropilo. En cambio, para Miglyol 812 y para el aceite de almendras dulces, el límite viene determinado por la recta GC. Este hecho está probablemente relacionado con la mayor similitud entre el HLB idóneo con el HLB requerido por la fase lipófila en los dos primeros casos y está en consonancia con la opinión de Treguier (4.7.1) de que la línea límite de las emulsiones no depende exclusivamente de los emulgentes(4.7.4).

17

Las emulsiones fluidas O/A más estables presentan, en líneas generales, un cociente k_M/k_m comprendido entre 1.00 y 1.50.

Un cociente superior a 1.50 suele corresponder a sistemas líquidos poco concentrados en fase lipófila, que se separan casi siempre con rapidez a temperatura ambiente. Los sistemas emulsionados cuyo cociente k_M/k_m es igual o inferior a 1.00 suelen producirse por exceso o por defecto de emulgente. En el primer caso, las gráficas conductimétricas suelen mostrar zonas ascendentes muy irregulares y en el segundo caso corresponden a cremas más o menos estables(4.7.4).

18

Para las cuatro fases lipófilas ensayadas en el HLB idóneo, éste coincide con el HLB requerido por la fase interna en las emulsiones de parafina líquida y de miristato de isopropilo en una gama de concentraciones de fase interna y de emulgente. En el caso de Miglyol 812 y de aceite de almendras dulces, las zonas correspondientes a las emulsiones más estables son menos extensas, con sistemas polidispersos y fuerte tendencia al cremado, aunque se aprecia que la estabilidad a la ruptura de las cremas es comparable a la de las emulsiones de parafina líquida y miristato de isopropilo(4.7.4).

6. BIBLIOGRAFIA
=====

- (1) FRIEDEL G.:
Les états mésomorphes de la matière.
IX, 273-483 (1922)
- (2) WINSOR P.A.:
Solubilisation with amphiphilic compounds.
Chem.Ind.,1, 632-644 (1960)
- (3) WINSOR P.A.:
Binary and multicomponent solutions of amphiphilic
compounds. Solubilisation and the formation struc-
ture, and theoretical significance of liquid crys-
talline solution.
Chem.Rev.,68, 1-40 (1968)
- (4) LARSSON K.:
Lipid multilayers, en: "Surface and Colloid science"
Vol.6.
E.Matijevic Edit. John Wiley & Sons, 1973, pgs.264-285
- (5) VAUTION C.:
Les agents de surface. Propriétés et classification.
Labo-Pharma-Probl. Techn.,31, 531-543 (1983)
- (6) HARKINS W.D., BROWN F.E. y DAVIES E.C.H. :
Structure of the surfaces of liquids, and solubili-
ty as related to the work done by the attraction of
two liquids surfaces as they approach each other.
J.Amer.Chem.Soc.,39, 354-364 (1917)
- (7) HARKINS W.D., DAVIES E.C.H. y CLARK G.:
Orientation of molecules in the surface of liquids.
Energy relations at surfaces, solubility, adsorption,
emulsification, molecular association, and the effect

- of acids and bases on the interfacial tension.
J.Amer.Chem.Soc.,39, 541-596 (1917)
- (8) BANCROFT W.D.:
Theory of emulsification V.
J.Phys.Chem.,17, 501-519 (1913)
- (9) BANCROFT W.D.:
Theory of emulsification VI.
J.Phys.Chem.,19, 275-309 (1915)
- (10) WILDER D., BRANCROFT W.D. y TUCKER C.W.:
Gibbs on emulsification.
J.Phys.Chem.,31, 1681-1692 (1927)
- (11) SCHULMAN J.H. y COCKBAIN E.G.:
Molecular interactions at oil/water interfaces I:
Molecular complex formation and the stability of
oil in water emulsions.
Trans.FaradaySoc.,36, 651-661 (1940)
- (12) BOYD J., PARKINSON C. y SHERMAN P.:
Factor affecting emulsion stability and HLB con-
cept.
J.Coll.Interface Sci.,41, 359-370 (1972)
- (13) HARTLEY G.S.:
Organised structure in soap solutions.
Nature,163, 767-768 (1949)
- (14) EKWALL P., MANDELL L. y FONTELL K.:
Solubilisation in micelles and mesophases and the
transition from normal to reverse structures.
Mol.Cryst.Liq.Cryst.,8, 157-213 (1969)

- (15) MARSDEN S.S. y Mc BAIN J.W.:
Oriented X ray diffraction patterns produced by
hydrous liquid crystals.
J.ChemPhys.,16, 633 (1948)
- (16) MUSTACCHI H.:
Structure des phases liquides cristallines de
quelques systèmes binaires savon-eau.
Thèse Sciences physiques. Strasbourg(1958) En:
Alvarado D.:Emulsification des huiles vegetales.
Thèse Fac.Pharmacie.Montpellier,pág.12 (1981)
- (17) SPEGT,P.E.,SKOULIOS A.E. y LUZZATI V.:
Description des phases mésomorphes d'un système
savon-eau-hydrocarbure.
Acta Crystallogr.,14,866-872 (1961)
- (18) Mc BAIN J.W. y MARSDEN S.S.:
The structural types of aqueous systems of surfa
ce-active substances and their X ray diffraction
characteristics.
Acta Crystallogr.,1, 270-272 (1948)
- (19) LOMER T.R.:
The unit-cell dimensions of potassium soaps.
Acta Crystallogr.,5, 11-14 (1952)
- (20) LUZZATI V., MUSTACCHI H., SKOULIOS A. y HUSSON F.:
La structure des colloïdes d'association I.:Les pha
ses liquides cristallines des systèmes amphiphile-
eau.
Acta Crystallogr.,13, 660-667 (1960)

- (21) HUSSON F., MUSTACCHI H. y LUZZATI V.:
 Les structures des colloïdes d'association II.-
 Description des phases liquides cristallines de
 plusieurs systèmes amphiphile-eau: amphiphiles
 anioniques, cationiques, non ioniques.
 Acta Crystallogr., 13, 668-677 (1960)
- (22) SPEGT P.E., SKOULIOS A.E. y LUZZATI V.:
 La structure des colloïdes d'association V: Des-
 cription des phases mésomorphes d'un système sa-
 von-eau-hydrocarbure.
 Acta Crystallogr., 14, 866-872 (1961)
- (23) KROG N.:
 Structures of emulsifier-water mesophases rela-
 ted to emulsion stability.
 Fette, Seifen Anstrichmittel, 77, 267-271 (1975)
- (24) GROVES M.J. y GALINDEZ D.A.:
 The self emulsifying action of mixed surfactant
 in oil.
 Acta Pharm. Suec., 13, 361-372 (1976)
- (25) MANDELL L., FONTELL K. y EKWALL P.:
 Occurrence of different mesomorphous phases in
 ternary systems of amphiphilic substances and wa-
 ter, en: "Ordered fluids and liquid crystals".
 Am.Chem.Soc., Washington D.C., 1967, págs.111-124
- (26) FRIBERG S., MANDELL L. y LARSSON M.:
 Mesomorphous phases, a factor of importance for
 the properties of emulsions.
 J.Colloid.Interf.Sci., 29, 155-156 (1969)

- (27) FRIBERG S. y MANDELL L.:
Phase equilibria and their influence on the properties of emulsions.
J.Amer.Chem.Soc.,47, 149-152 (1969)
- (28) FRIBERG S. y MANDELL L.:
Influences of phases equilibria on properties of emulsions.
J.Pharm.Sci.,59, 1001-1004 (1970)
- (29) FRIBERG S.:
Liquid crystalline phases in emulsions.
J.Colloid Interface Sci.,37, 291-295 (1971)
- (30) KISLALIOGLU S. y FRIBERG S.:
Liquid crystals and spontaneous emulsification, en:
"Theory and practice of emulsion technology".
Smith A.L.Ed. Academic Press, New York, 1976, págs.
257-269
- (31) ADRANGUE M. PUISIEUX F., SEILLER M., MORSZANYI E.
y ORECCHIONI A.M.:
Diagrammes eau-surfactif-huile a base de perhydro_s
qualène et de triglycérides (Miglyol 812). Etude
des phases et de la stabilité des émulsions.
Pharm.Acta.Helvet.,54, 214-219 (1979)
- (32) GARRET E.R.:
Stability of oil in water emulsions.
J.Pharm.Sci.,54, 1570-1579 (1965)
- (33) DEPRAETERE P., FLORENCE A.T., PUISIEUX F.y SEILLER M.:
Some properties of oil-in-water emulsions stabilized with mixed non-ionic surfactants (Brij 92 and

Brij 96)

Int.J.Pharm.,5, 291-304 (1980)

- (34) SHINODA K. y SAITO H.:
The stability of O/W tipe emulsions as function of temperature and the HLB of emulsifiers. The emulsification by PIT-method.
J.Colloid Interf.Sci.,30, 258-263 (1969)
- (35) SAITO H. y SHINODA K.:
The stability of W/O type emulsions as a function of temperature and of the hidrophilic chainlength of the emulsifier.
J.Colloid Interf. Sci.,32, 677 (1970)
- (36) VINCENT B. en:
"Colloid Science,I"
The Chemical Society.London,1973,págs. 220-237
- (37) ELWORTHY P.H. y FLORENCE A.T.:
Stabilization of O/W emulsions by non-ionic detergents:electrical and entropic contributions to stability.
J.Pharm.Pharmacol.,21, suppl. 79S (1969)
- (38) ELWORTHY P.H. y FLORENCE A.T.:
Stabilization of oil-water emulsions by the non-ionic surfactant cetomacrogol 1000.
J.Pharm.Pharmacol.,21, 140S-154S (1967)
- (39) ELWORTHY P.H. y FLORENCE A.T.:
Stabilization of oil-in-water emulsions by non-ionic detergents: the effects on salt on rates of coalescence in chlorobenzene emulsion.
J.Colloid Inter.Sci.,35, 23-33 (1971)

- (40) BOYD J.V., KROG N. y SHERMAN P.:
en "Theory and practice of emulsion technology".
A.L.Smith Ed.Acad.Press. London,1976,pg.123
- (41) KISLALIOGLU S. y FRIBERG S.:
"Theory and practice of emulsion technology"
A.L.Smith Ed., Acad.Press. London,1976,pg.267
- (42) SHERMAN P.:
"Emulsion science"
Academic Press. London-New York,1968, pg.318
- (43) BOYD J., PARKINSON C. y SHERMAN P.:
Factors affecting emulsion stability and the HLB
concept.
J.Colloid Interf.Sci.,41, 359-370 (1972)
- (44) BECHER P., TRIFILETTI S.E. y MACHIDA Y.:
Emulsions stabilized by non-ionic surface-active
agents:effect of electrolyte.
en "Theory and practice of emulsion technology".
Smith A.L. Ed.Acad.Press. London, 1976,pg.271
- (45) ROWE E.I.:
Effect of emulsifier concentration and type on
the particle size distribution of emulsions.
J.Pharm.Sci.,54,260-264 (1965)
- (46) HANDJANI-VILA R.M. y RONDOT B.:
en "Les systèmes dispersés I. Agents de surface
et émulsions".
Technique et Documentation.Lavoisier.Paris.1983
pgs.217-218

- (47) HIGUCHI W.I. y MISRA J.:
Physical degradation of emulsion via the molecular diffusion route and the possible prevention thereof.
J.Pharm.Sci., 51, 459-466 (1962)
- (48) DAVIS S.S. y Smith A.
en "Theory and Practice of Emulsion Technology"
A.L.Smith, Ed. Academic Press, 1976, pg.325
- (49) SHINODA K. y ARAI H.:
The correlation between fase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of non ionic emulsifier.
J.Colloid Interf.Sci., 18, 3485-3490 (1964)
- (50) SHINODA K. y OKAWA T.:
The solubilization of water in nonaqueous solution of nonionic surfactant.
J.ColloidInterf.Sci., 24, 56-60 (1967)
- (51) SAITO H. y SHINODA K.:
The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of non-ionic surfactant.
J.Colloid Interf.Sci., 24, 10-15 (1967)
- (52) SHINODA K.:
The correlation between the dissolution state of non-ionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant.
J.Colloid Interf.Sci., 24, 4-9 (1967)
- (53) SHINODA K. y SAITO H.:
The effect of temperature on the phase equilibria

and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane and nonionic surfactant.

J.Colloid Interf.Sci.,26,70-74 (1968)

(54) LIN T.J. y LAMBRECHTS J.C.:

Effect on initial surfactant location on emulsion fase inversion.

J.Soc.Cosmet.Chemists,20,185-198 (1969)

(55) LIN T.J. y LAMBRECHTS J.C.:

Migration of surfactants in a two phase System.

J.Soc.Cosmet.Chemists,20,627-638 (1969)

(56) LIN T.J., KURIHARA H. y OHTA H.:

Effects of phase inversion and surfactant location on the formation of O/W emulsions.

J.Soc.Cosmet.Chemists,26,121-139 (1975)

(57) LIN T.J.:

Prediction of optimum O/W emulsification via solubilisation measurements.

J.Soc.Cosmet.Chemists,28,457-479 (1977)

(58) LIN,T.J.:

Effect of initial surfactant locations on the viscosity of emulsions.

J.Soc.Cosmet.Chemists,19,683-697 (1968)

(59) LIN T.J.:

Surfactant location and required HLB.

J.Soc.Cosmet.Chemists,21,365-376 (1970)

- (60) DEPRAËTERE, P., DAVID P., PUISIEUX F. y SEILLER M.:
Mesure de paramètres électriques dans les émulsions.
en 1er. Congrès International de Technologie Pharmaceutique.
Paris, 1977, pgs.1-14
- (61) STANKO G.L., FIEDLER W.C. y SPERANDIO G.F.:
The effect of physical factors on the formation of cosmetic emulsion.
J.Soc.Cosmet.Chemists, 5, 29-50 (1954)
- (62) ROUSSOS J.:
en "Les systèmes dispersés I: Agents de surface et émulsions".
Techniques et Documentation. Lavoisier. Paris 1983,
pgs.407-421
- (63) MOES A.J.:
en "Les Systemes dispersés I: Agents de surface et émulsions".
Techniques et documentation. Lavoisier. Paris 1983,
pgs.363-364
- (64) GRIFFIN W.C.:
Classification of surface-active agents by HLB.
J.Soc.Cosmet.Chemists, 1, 311-325 (1949)
- (65) GRIFFIN W.C.:
Calculation of HLB values of non-ionic surfactants.
J.Soc.Cosmet.Chemists, 5, 249-256 (1954)
- (66) DAVIES J.T.
Proc. 2e Int. Congr. on surface activity.
Butterworths. London. 1957

- (67) SUÑE J.M. y CASTERÁ J.A.:
Determinación de la potencia de los emulgentes:
revisión bibliográfica y crítica.
Gal.Acta,24, 3-43 (1971)
- (68) ORECCHIONI A., PUISIEUX F. y SEILLER M.:
"Les systèmes dispersés I: Agents de surface et
émulsions."
Techniques et Documentation.Lavoisier.París 1983,
pgs.164-180
- (69) GRIFFIN W.C., RANAUTO H.J. y ADAMS A.D.:
Further studies on emulsion systems.
Amer.Perfumer.Cosmet.,81, 31-42 (1966)
- (70) BENSON F.R., GRIFFIN W.C. y TRUAX H.M.:
Statistical approach to common variables in emul-
sion preparation.
J.Soc.Cosmet.Chemists,13, 437-448 (1962)
- (71) ROSS S., CHEN E.S., BECHER P.y RENAUTO H.J.:
Spreading coefficients and hydrophile-lipophile ba-
lance of aqueous solutions of emulsifying agents.
J.Phys.Chem.,63, 1681-1683 (1959)
- (72) BECHER P.:
Spreading HLB and emulsion stability.
J.Soc.Cosmet.Chemists,11, 325-332 (1960)
- (73) ROBBERS J.E. y BHATIA V.N.:
Technique for the rapid determination of HLB and
required HLB values.
J.Pharm.Sci.,50, 708-709 (1961)

- (74) RIEGELMAN S. y PICHON G.:
A critical re-evaluation of factors affecting
emulsion stability I: The hydrophilie-lipophilie
balance postulate.
Amer.Perfumer.Cosmet.,77, 31-33 (1962)
- (75) RIMLINGER G.:
L'émulsion et thermodynamique.
Parf.Cosmetic.Savons.,7, 396-401 (1964)
- (76) DAVIES J.T. and RIDEAL E.K.:
en "Interfacial phenomena".
Academic Press, New York-London,1963,pág.343-450
- (77) RIMLINGER G.:
L'emulsion et son émulateur.
Parf.Cosmet.Savons,9, 158-163 (1966)
- (78) RIMLINGER G.:
Le HLB linéaire: sa definition, ses applications
en émulsologie, sa mesure.
Labo-Pharma:Probl.et Techn., nº 224, 67-71 (1973)
- (79) RIMLINGER G.: Contribution a létude des émulsions I:
Notation de l'hydrophilie des émulsifs:L'HBL et
HLB linéaire.
Rel.Techn., nº18, 24-42 (1979)
- (80) RIMLINGER G.:
Contribution a létude des émulsions II: La théorie
mixte des émulsions.
Rel.Techn.,nº19, 45-63 (1979)

- (81) RIMLINGER G.:
Le HLB_L apparent.
Parf.Cosmet.Âromes, n°32, 59-67 (1980)
- (82) LOWENTHAL W.:
Multiregressional analysis of the Griffin HLB numbers
for polyoxyethylene surfactants.
J.Pharm.Sci.,57, 514-515 (1968)
- (83) MIDDLETON J.J.:
A-Titration method for the determination of the
HLB of emulsions.
J.Soc.Cosmet.Chemists,19, 129-136 (1968)
- (84) MARSZALL L.:
Emulsion inversion point as an accelerated method
for evaluating required HLB.
Cosmet.Toilet.,92, 32-42 (1977)
- (85) SCHRENZEL M.:
Influence de la HLB sur certains paramètres physi-
cochimiques d'une émulsion liquide huile dans eau.
Pharm.Acta Helvet.,45, 756-769 (1970)
- (86) SEILLER M., LEGRAS T., PUISIEUX F. y LE HIR A.:
Les émulsions fluides I: Etude des caractères d'une
émulsion d'huile de vaseline au "HLB critique".
Ann.Pharm.Franç.,25, 723-731 (1967)
- (87) SEILLER M., ARGUILLERE C., DAVID P., PUISIEUX F. y
LE HIR A.:
Les émulsions fluides II: Determination du "HLB cri-
tique" d'une huile de vaseline.Influence de la con-
centration.
Ann.Pharm.Franç.,26, 557-564 (1968)

- (88) SEILLER M., LEGRAS T., PUISIEUX F. y LE HIR, A.:
Les émulsions fluides III: Influence de la nature chimique des émulsionnants sur le HLB critique d'une huile de vaseline.
Ann.Pharm.Franç.,28, 425-436 (1970)
- (89) LO I., LEGRAS T., SEILLER M., CHOIX M., y PUISIEUX F.:
Les émulsions IV: Détermination du HLB critique de différentes phases huileuses.
Ann.Pharm.Franç.,30, 211-222(1972)
- (90) SEILLER M., LEGRAS T., LO I., TRÉGUIER J.P. y PUISIEUX F.:
Influence du mode de fabrication sur le HLB critique d'une huile de vaseline et sur les caractères des émulsions obtenues aux différents HLB.
Pharm.Acta Helvet.,47, 516-536 (1972)
- (91) MARILIER M.:
Formulation théorique des crèmes et laits a phase continue aqueuse.
Bull.Soc.Dermo.Pharm.,3, 8-15 (1959)
- (92) ALVARADO D.:
Emulsification des huiles vegetales.
Thèse d'Etat ès Sciences Pharmaceutiques. Faculté de Pharmacie.Montpellier, 1981, pg.218
- (93) V.CZETSCH-LINDENWALD H.:
Emulsionstestmethoden bei semisoliden Emulsionen.
Seifen-Öle-Fette-Wachse,89, 9-10 (1963)

- (94) NOWAK G.A.:
Methoden zur prüfung des Typs und der Stabilität
von Emulsionen.
Seifen-Öle-Fette-Wachse,92, 65-67 (1966)
- (95) HOLZNER G.:
Das elektrische Leitfähigkeitsverhalten von Kos-
metischen Emulsionen und seine praktische Auswer-
tung.
Seifen-Öle-Fette-Wachse,92, 399-408 (1966)
- (96) ROEHL E.L.:
Untersuchungen über die Stabilitätsprüfung von
Emulsionen und Prüfung ihrer Gleichmässigkeit im
Betrieb.
Seifen-Öle-Fette-Wachse,98, 568-576 (1972)
- (97) QUACK J.M., ALWIN K.R. y SKRYPZAK.:
Stabilitätsprüfung Kosmetischer Emulsionen.
Parf.Kosmet.,56, 309-323 (1975)
- (98) MRUKOT M.:
Bestimmung der Emulsionstabilität mit Hilfe der
elektrischen Leit-fähigkeit
Parf.Kosmet.,57, 337-343 (1976)
- (99) TRAISNEL M. y colabs.:
Essais de vieillissement artificiel des formes
pâteuses.
R.Sci.Techn.Pharm.,4, 659-667 (1975)
- (100) ROUSSOS J.: "Les systèmes dispersés I: Agents de
surface et émulsions".
Technique et Documentation.Lavoisier. Paris,1983,
pgs.415-419

- (101) SHOTTON E. y DAVIS S.S.:
The influence of emulsifier concentration on the rheological properties of an O/W emulsion established by an anionic soap.
J.Pharm.Pharmac.,20,439 (1968)
- (102) FRIBERG S.:
Liquid cristalline phases in emulsions.
J.Coll.Interf.,37, 291-295 (1971)
- (103) MARSZALL L.:
Study on the required HLB of oil-in-water emulsions by a simple fase-inversion titration.
Cosm.Perfum.,90, 37-39 (1975)
- (104) BRANDAU R. y BOLD K.-W.:
Die Kontinuerliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit als mögliche Inprozess-Kontrolle bei der Herstellung von Emulsionen.
Pharm.Ind.,38, 379-380 (1976)
- (105) BRANDAU R. y BOLD K.-W.:
Beeinflussung der Emulsionsbildung die Kinetische Energie.
Acta Pharm.Technol.,27 Suppl. 7, 5-16 (1979)
- (106) BRANDAU R. y BOLD K.-W.:
Der Vergleich elektrischer Leitfähigkeitskurven von Emulsionen nach Fertigung als Kriterium für die Lagerfähigkeit.
Pharm.Ind.,39, 627-630 (1977)
- (107) BRANDAU R. y BOLD K.-W.:
Das Leitfähigkeitsspektrum zur Charakterisierung

- von Emulsionssystemen. Eine Methode zur Identitätsprüfung von Mehrphasenssystemen.
Pharm.Ind.,40, 78-80 (1978)
- (108) BRANDAU R.:
Scalin Up und Optimierung flüssiger und halbfester Arzneiformen.
Acta Pharm.Technol.,27, 77-84 (1981)
- (109) SCHULER P.:
Ein Kompaktgerät zur Qualitätskontrolle an Emulsionen.
Seifen-Öle-Fette-Wachse,107, 147-150 (1981)
- (110) GARTI N., MAGDAZI S. y RUBINSTEIN A.:
A new method for stability determination of semi-solid Emulsions, using conductivity measurements.
Coll.Surf.,3, 221-231 (1981)
- (111) del POZO CARRASCOSA A. y del POZO A.:
Aplicación de la conductimetría al estudio de la formación y estabilidad de las emulsiones fluidas O/A preparadas con emulgentes no iónicos.
C.I.F.,1(2ªép.), 309-314 (1982)
- (112) Mc BAIN J.W. y BURNETT A.J.:
The effect of an electrolyte on solutions of pure soap. Phase rule equilibria in the system sodium laurate-chloride-water.
J.Chem.Soc., London,121, 1320-1333 (1922)
- (113) LACHAMPT F. y VILA R.M.:
Contribution a l'étude des émulsions.
Parf.Cosm.Sav.,10, 372-382 (1967)

- (114) LACHAMPT F. y VILA R.M.:
Contribution a l'étude des émulsions.
Parf.Cosm.Sav., 12, 239-251 (1969)
- (115) TREGUIER J.P., LO I., SEILLER M. y PUISIEUX F.:
La formulation des émulsions. Méthodes utilisées
pour le choix des émulsionnants.
R.Sci.Techn.Pharm., 1, 371-388 (1972)
- (116) TREGUIER J.P., LO I., SEILLER M. y PUISIEUX F.:
Emulsions et diagrammes eau-surfactif-huile. Etu-
de d'un système eau-Brijs 92 et 96-huile de vase
line. Influence de l'hydrophilie du surfactif.
Pharm.Acta Helv., 50, 421-431 (1975)
- (117) The Atlas HLB System.
Atlas Chemical Industries, Ltd., U.S.A., 1966