



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
(S.E.P.I.)

T E S I S

***ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE
EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y
DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ***

Que para obtener el grado de Maestro en
Ciencias en Ingeniería Química

P R E S E N T A

I.Q. LILIA ALEJANDRA HERNÁNDEZ ZARAZUA

DIRECTOR: DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GÓMEZ



MÉXICO, D. F.

DICIEMBRE, 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 16:00 horas del día 12 del mes de Noviembre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis de titulada:

“Estudio de la estabilidad y evolución de emulsiones del tipo O/W mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión dinámica de luz”

Presentada por el alumno:

HERNÁNDEZ

Apellido paterno

ZARAZÚA

Apellido materno

LILIA ALEJANDRA

Nombre(s)

Con registro:

B	0	7	1	3	4	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

DR. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

DR. IRASEMA ANAYA SOSA

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

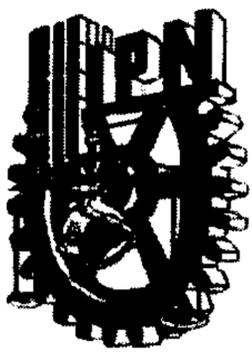
DR. CHRISTIAN BOUHOT DURÁN

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
 QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE
 POSGRADO E INVESTIGACION

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO APELLANZO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 12 del mes de Noviembre del 2009, el (la) que suscribe, I. Q. LILIA ALEJANDRA HERNÁNDEZ ZARAZÚA alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro B071346, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ y ceden los derechos del trabajo intitulado **“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección juan_avendan@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente.

I.Q. Lilia Alejandra Hernández Zarazúa



RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo una investigación acerca del mecanismo de desestabilización conocido como "*Ostwald ripening*" o Maduración de Ostwald en emulsiones del tipo O/W con dos tensoactivos no-iónicos, uno fue el *Tween 20* y el otro un copolímero tri-bloque denominado comercialmente como *Synperonic PE/F127* de fórmula nominal $PEO_{97}-PPO_{68}-PEO_{97}$. El estudio se divide en dos partes fundamentales: la primera es el estudio de copolímero tri-bloque *Synperonic PE/F127* en solución micelar y la segunda el estudio de las emulsiones simples O/W y las mixtas $O_1/W+O_2/W$. Las técnicas experimentales utilizadas fueron las medidas de tensión superficial, la Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El parámetro necesario para la formulación de las emulsiones es el valor de la Concentración Micelar Crítica (CMC) del *Synperonic PE/F127* por lo que se determinó mediante medidas de tensión superficial y DLS. El resultado obtenido por estas técnicas estuvo en el orden de 0.018-0.027 g/L. También se determinó el valor de la Temperatura Crítica Micelar (CMT) para este copolímero mediante la DSC la cual es de 19°C.

El estudio de las emulsiones se llevó a cabo mediante la DSC para monitorear los cambios en las temperaturas de cristalización de las fases dispersas y la DLS para la medición de los radios promedio a diferentes tiempos.

El análisis por DSC de las emulsiones mixtas elaboradas con *Tween 20* mostró que los picos de cristalización cambian conforme estas evolucionan debido a la transferencia de masa entre las fases dispersas hasta que estas alcanzan una concentración de equilibrio por lo que en los termogramas solo aparece un pico de cristalización. Las emulsiones mixtas elaboradas con el *Synperonic PE/F127* mostraron que los picos de cristalización de la fase dispersa no cambian conforme pasa el tiempo por lo que este tensoactivo no permite la difusión molecular de los alcanos. Al utilizar la concentración de 1 g/L del *Synperonic PE/F127* se observó que aleatoriamente aparecían 2 o 4 picos de cristalización y con 1.5 g/L sólo aparecen 2 picos de cristalización.

El análisis por DLS de las emulsiones elaboradas con *Tween 20* mostraron que al evaluar el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo hay un comportamiento lineal, lo cual indica que el fenómeno de desestabilización que se lleva a cabo es el "*Ostwald Ripening*". Las emulsiones elaboradas con *Synperonic PE/F127* y analizadas por esta técnica no muestran el comportamiento lineal del cubo de los radios con respecto al tiempo por lo que se concluye que este tensoactivo inhibe el "*Ostwald Ripening*", este resultado concuerda con lo que se obtuvo por DSC.



ABSTRACT

This work conducted an investigation into the destabilization mechanism known as "Ostwald ripening" in emulsions of type O/W with two nonionic surfactants, one was the Tween 20 and the other a tri-block copolymer known commercially as *Synperonic PE/F127* of nominal formula PEO₉₇-PPO₆₈-PEO₉₇. The study is divided into two main parts: the first is the study of tri-block copolymer *Synperonic PE/F127* in micellar solution and the second the study of simple emulsion O / W and mixed O₁/W + O₂/W. The experimental techniques used were surface tension measurements, Dynamic Light Scattering (DLS) y Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Required parameter for the formulation of emulsions is the value of the Critical Micelle Concentration (CMC) of *Synperonic PE/F127* as was determined by surface tension measurements and DLS. The result obtained by these techniques was in the order of 0.018-0.027 g/L. We also determined the value of the Critical Micelle Temperature (CMT) for this copolymer by DSC which is 19°C.

The study of emulsions was conducted by DSC to monitor changes in the crystallization temperatures of the dispersed phases and the DLS to measure the average radius for different times.

The DSC analysis of mixed emulsions prepared with Tween 20 showed that the crystallization peaks change as these evolve due to mass transfer between dispersed phases until they reach an equilibrium concentration as in the peak appears only thermograms crystallization. The emulsions prepared with mixed *Synperonic PE/F127* showed that peak crystallization of the dispersed phase do not change as time passes so this surfactant does not permit molecular diffusion of alkanes. By using a concentration of 1 g/L of *Synperonic PE/F127* found that randomly appeared 2 or 4 peaks of crystallization and with 1.5 g/L only displayed 2 peaks of crystallization.

The DLS analysis of the emulsions prepared with Tween 20 showed that in assessing the average cube of the radius with respect to time is a linear behavior, indicating that the phenomenon of destabilization that takes place is the "Ostwald Ripening". The emulsions prepared with *Synperonic PE/F127* and analyzed by this technique are the linear behavior of the cube of the radius with respect to time so it is concluded that this surfactant inhibits the "Ostwald Ripening", this result agrees with that obtained by DSC.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes y Generalidades	4
1.1 Tensoactivos	4
1.1.2 Tipos de Tensoactivos	5
1.2.1 Tensoactivo de tipo Aniónico	5
1.2.2 Tensoactivo de tipo No-Iónico	6
1.2.3 Tensoactivo de tipo Catiónico	8
1.2.4 Tensoactivo de tipo Zwitterionico	9
1.1.3 Micelas	10
1.1.4 Concentración Micelar Crítica	12
1.2 Emulsiones	15
1.2.1 Fenómenos de Desestabilización	17
1.2.1.1 Floculación	18
1.2.1.2 Sedimentación/Creaming	19
1.2.1.3 Coalescencia	20
1.2.1.4 Maduración de Ostwald	22
1.3 Copolímeros Tri-Bloque	27
1.4 Investigaciones sobre los Copolímeros Tri-Bloque	31
Capítulo 2. Materiales y Técnicas Experimentales	34
2.1 Materiales y Equipos	35
2.2 Las Soluciones Micelares. Su Preparación	36
2.3 Las Emulsiones Simples O/W. Su Preparación	37
2.4 Las Emulsione Mixtas O ₁ /W+O ₂ /W. Su Preparación	38
2.5 Mediciones de Tensión Superficial	39
2.6 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)	41
2.6.1 Estudio del Sistema Micelar por DSC	43
2.6.2 Estudio de las Emulsiones por DSC	44

2.7	Dispersión Dinámica De Luz (DLS)	48
2.7.1	Estudio del Sistema Micelar por DLS	50
2.7.2	Estudio de las Emulsiones por DLS	50
Capítulo 3. Resultados y Discusión		52
3.1	Estudio del Sistema Micelar mediante mediciones de Tension Superficial	53
3.2	Estudio del Sistema Micelar mediante Dispersion Dinámica de Luz (DLS)	54
3.3	Estudio del Sistema Micelar mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
3.4	Estudio de las Emulsiones	58
3.4.1	Estudio de Emulsiones por DSC	59
3.4.1.1	Emulsiones elaboradas con 1%peso de Tween 20	61
3.4.1.2	Emulsiones elaboradas con 2%peso de Tween 20	62
3.4.1.3	Emulsiones elaboradas con 3%peso de Tween 20	63
3.4.1.4	Emulsiones elaboradas con 4%peso de Tween 20	64
3.4.1.5	Emulsiones elaboradas con 0.5 g/L de Synperonic PE/F127	66
3.4.1.6	Emulsiones elaboradas con 1 g/L de Synperonic PE/F127	66
3.4.1.7	Emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127	74
3.4.1.8	Emulsiones elaboradas con 2.36 g/L de SDS	77
3.4.2	Estudio de Emulsiones por DLS	81
3.4.2.1	Emulsiones elaboradas con 1%peso de Tween 20	81
3.4.2.2	Emulsiones elaboradas con 2%peso de Tween 20	88
3.4.2.3	Emulsiones elaboradas con 3%peso de Tween 20	92
3.4.2.4	Emulsiones elaboradas con 4%peso de Tween 20	95
3.4.2.5	Emulsiones elaboradas con 1 g/L de Synperonic PE/F127	100
3.4.2.6	Emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127	108
Conclusiones		116
Referencias		120

***“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA
DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”***

Anexo 1 Temogramas de Emulsiones Elaboradas con Tween 20	127
Anexo 2 Mediciones de DLS de Emulsiones con 1% Peso de Tween 20	130
Anexo 3 Mediciones de DLS de Emulsiones con 2% y 3% Peso de Tween 20	134
Anexo 4 Mediciones de DLS de Emulsiones con Synperonic PE/F127 a Diferentes Tiempos	138

INTRODUCCIÓN

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones son dispersiones termodinámicamente inestables que contienen dos líquidos inmiscibles y un tensoactivo. Aunque son termodinámicamente inestables, pueden convertirse en cinéticamente estables, es decir, la separación de los componentes es lenta por que el tensoactivo se adsorbe en las superficies de las gotas.

En las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra no polar por lo que se clasifican en dos tipos de acuerdo a la naturaleza fisicoquímica de la fase dispersa, así, las emulsiones *aceite-en-agua (O/W)* contienen a la fase no polar dispersa bajo la forma de micro-gotas y la fase dispersante es agua o un líquido polar. Por el contrario, las emulsiones *agua-en-aceite (W/O)* tienen como fase dispersa al agua o líquido polar y la fase dispersante es un líquido hidrofóbico.

El estudio de las emulsiones es de gran interés en una inmensa cantidad de productos, tales como:

- ✚ Cremas para el cuidado personal.
- ✚ Alimentos (leche y mantequilla).
- ✚ Insecticidas y pesticidas.
- ✚ Medicamentos.

Por tanto el control de los mecanismos que llevan a una emulsión de regreso al equilibrio es esencial para muchas industrias, por ejemplo: es importante saber elaborar una población de micro gotas para encapsular un medicamento y retardar su degradación.

Estos mecanismos de desestabilización en los que la emulsión vuelve a su estado de equilibrio termodinámico de manera progresiva son:

- 1. FLOCULACIÓN.** Es la adhesión de las gotas sin fusionarse donde no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas. Este proceso está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electrostáticas de van der Waals, y repulsivas de tipo estéricas y de hidratación.

INTRODUCCIÓN

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”

- 2. SEDIMENTACIÓN/CREAMING.** Se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad que produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas.
- 3. COALESCENCIA.** Es definida como la combinación de dos o más gotas para formar una gota más grande.
- 4. MADURACIÓN DE OSTWALD (Ostwald ripening).** Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen.

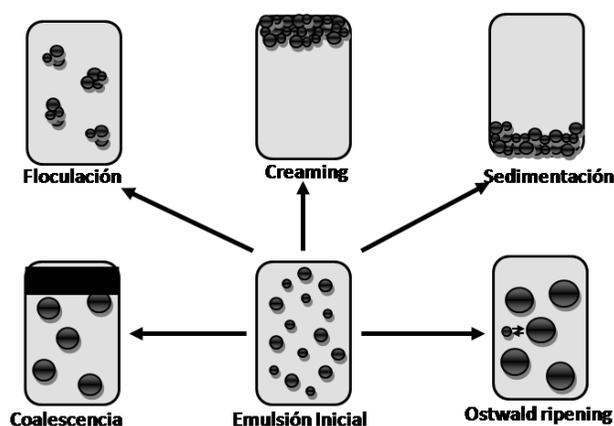


Figura 1. Mecanismos de desestabilización de una emulsión

Este trabajo se enfocó a estudiar el fenómeno de desestabilización conocido como *Maduración de Ostwald* utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) y la Dispersión Dinámica de Luz (*Dynamic light scattering*, DLS), es decir, se desarrolló una metodología que relaciona las entalpías de cristalización de la fase dispersa con los cambios de diámetro de las partículas dispersas.

En la literatura se encuentra que este fenómeno ha sido estudiado anteriormente por autores como:

- ✚ Leal-Calderon y Polin, (1999)^[4] que señalan que la Maduración de Ostwald tiene lugar cuando la fase dispersa es lo suficientemente soluble dentro de la fase continua y consiste en una coalescencia gradual de la emulsión.
- ✚ Kavalnov et al (1994)^[3] y Taylor (1995)^[8] que encontraron que la presencia de micelas iónicas en la fase continua tienen un efecto muy pequeño en la velocidad

INTRODUCCIÓN

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”

de maduración debido a la repulsión electrostática, ya que las micelas iónicas no pueden absorber aceite directamente de las gotas de la emulsión.

✚ Weiss et al(1994)^[6] mostraron que un incremento significativo en el diámetro medio puede conseguirse para emulsiones de tetradecano-en-agua diluidas con una solución del tensoactivo no iónico.

A diferencia de los trabajos precedentes donde utilizan emulsiones de tipo W/O o tensoactivos iónico, en este trabajo se estudió la *Maduración de Ostwald* en emulsiones del tipo O/W y con dos tensoactivos no-iónicos para determinar de qué manera influyen estos en el fenómeno.

En el Capítulo 1 se describen las generalidades relativas a las emulsiones, sus mecanismos de desestabilización (principalmente la Maduración de Ostwald), estudios precedentes y la descripción de los tensoactivos utilizados. En el Capítulo 2 se describen de forma detallada los materiales y las técnicas experimentales utilizadas. En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos y su discusión. Al final se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación.

CAPITULO I

ANTECEDENTES Y

GENERALIDADES

En este primer capítulo se abordarán los antecedentes y las generalidades de lo que son las emulsiones, sus mecanismos de desestabilización, que son los tensoactivos y los tipos a utilizarse en este trabajo de investigación.

1.1 TENSOACTIVOS

Los *tensoactivos* o *surfactantes* ^[1] son agentes de superficie activa, es decir, se adsorben a las superficies e interfaces.

Los tensoactivos ^[25] poseen una estructura química característica que consiste de:

1. Componentes moleculares que tiene poca atracción con el solvente, normalmente llamado grupo liofóbico.
2. Unidades químicas que tiene una fuerte atracción con el solvente, llamado grupo liofílico.

Las partes anteriores de un tensoactivo se muestran en la *Figura 1.a*.

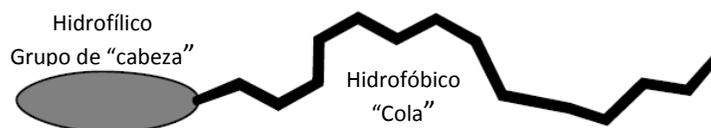


Figura 1.a. Ilustración sistemática de un tensoactivo ^[25].

La estructura anfifílica de las moléculas del tensoactivo no solo resulta en su adsorción a las interfaces y la consecuente alteración de las energías interfaciales correspondientes, sino también en la orientación de las moléculas adsorbidas de tal forma que los grupos liofóbicos están en sentido opuesto al solvente.

La solubilidad de los tensoactivos se debe a su estructura química y varía con la naturaleza del solvente y las condiciones a las cuales se utiliza. El grupo hidrofóbico (el “tallo”) en agua puede ser un hidrocarburo, fluorocarburo o una cadena de siloxano de longitud suficiente para producir las características de solubilidad deseadas cuando esta unido a un grupo hidrofílico adecuado. El grupo hidrofílico (o “cabeza”) será iónico o altamente polar, tal que pueda actuar como solubilizante.

1.1.2 TIPOS DE TENSOACTIVOS

La clasificación primaria de los tensoactivos se hace en base a la carga del grupo polar de la cabeza. Comúnmente se dividen en aniónicos, catiónicos, no-iónicos y zwitterionicos.

1.1.2.1 Tensoactivo de tipo Aniónico

Los tensoactivos aniónicos se ionizan en solución y el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Los carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos son grupos polares encontrados en tensoactivos aniónicos. Las estructuras de estos tensoactivos se muestran en la *Figura 1.b*.

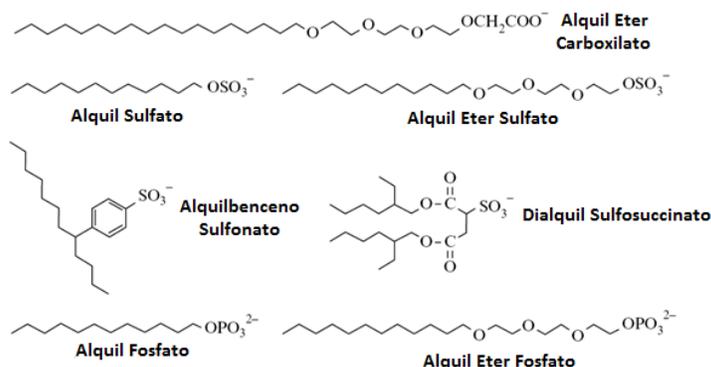


Figura 1.b. Estructuras de algunos tensoactivos aniónicos representativos. ^[1]



Las características generales de los tensoactivos aniónicos son:

1. Son la clase de tensoactivos mas grandes.
2. Generalmente no son compatibles con los catiónicos.
3. Son generalmente sensibles al agua dura. La sensibilidad disminuye en el orden carboxilato > fosfato > sulfato \approx sulfonato.
4. Una cadena corta de polioxietileno entre el grupo aniónico y el hidrocabono mejora la tolerancia a la sal.
5. Una cadena corta de polioxipropileno entre el grupo aniónico y el hidrocabono mejora la solubilidad en solventes orgánicos pero reduce la velocidad de biodegradación.

1.2.2 Tensoactivo de tipo No-Iónico

Los tensoactivos no-iónicos, tienen una unidad de polieter o polihidroxil como el grupo polar. En la mayoría de los no-iónicos el grupo polar es un polieter consistente de unidades de oxietileno.

Las principales estructuras de estos tensoactivos se muestran en la *Figura 1.c*.

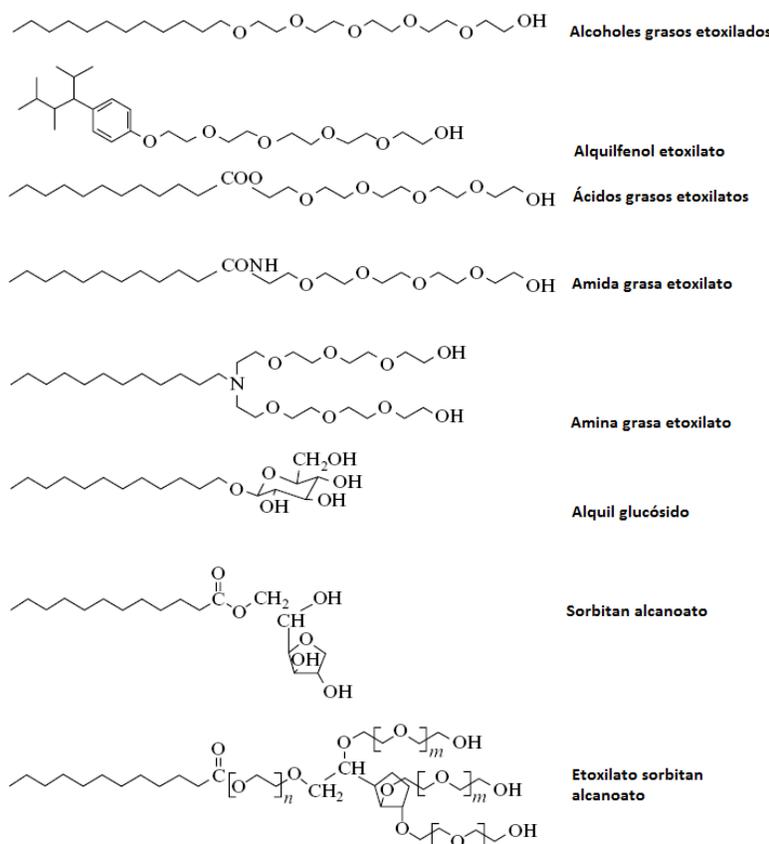


Figura 1.c. Estructuras de algunos tensoactivos no-iónicos representativos. ^[1]

Las características más importantes de los tensoactivos no-iónicos en general son:

1. Son la segunda clase de tensoactivos más grandes.
2. Son normalmente compatibles con otros tipos de tensoactivos.
3. No son sensibles al agua dura.
4. Contrario a los tensoactivos iónicos, sus propiedades fisicoquímicas no son afectadas por los electrolitos.
5. Las propiedades fisicoquímicas de los componentes etoxilados son muy dependientes de la temperatura. Contrario a los componentes iónicos se vuelven menos solubles en agua a altas temperaturas.

1.1.2.3 Tensoactivo de tipo Catiónico

Los tensoactivos catiónicos en solución forman iones y el grupo hidrófobo queda cargado positivamente. La gran mayoría de tensoactivos catiónicos se basan en el átomo de nitrógeno llevado a carga catiónica en las aminas y amonio cuaternario. Las aminas solo funcionan como un tensoactivo en el estado protonado, por lo que no pueden utilizarse a alto pH. Los componentes de amonio cuaternario no son sensibles al pH.

La *Figura 1.d* muestra las estructuras de algunos tensoactivos catiónicos típicos.

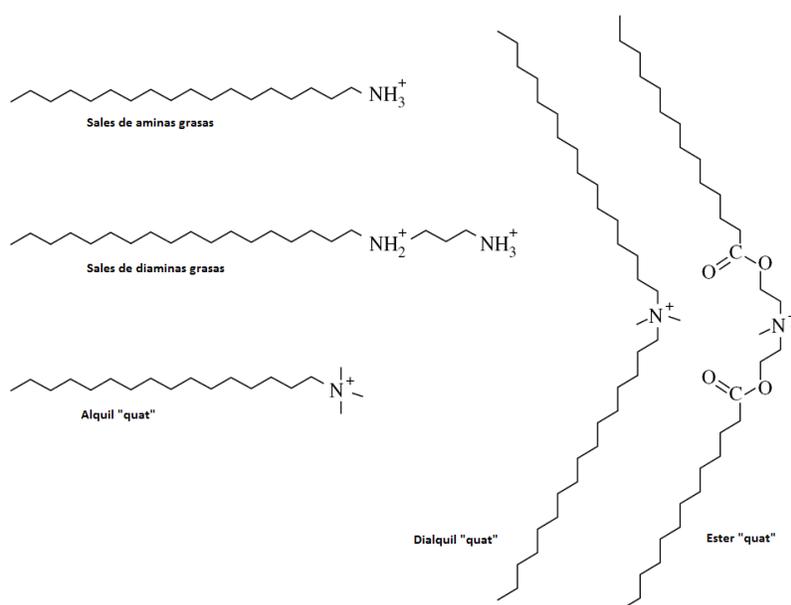


Figura 1.d. Estructuras de algunos tensoactivos catiónicos representativos. ^[1]

Las características más importantes de los tensoactivos catiónicos en general son:

1. Son la tercera clase de tensoactivos más grandes.
2. Generalmente no son compatibles con tensoactivos aniónicos.
3. Los tensoactivos catiónicos hidrolíticamente estables muestran alta toxicidad acuática, en comparación con otras clases de tensoactivos.
4. Se adsorben fuertemente a mas superficies y sus principales usos se relacionan a modificación de superficies *in situ*.

1.1.2.4 Tensoactivo de tipo Zwitterionico

Los tensoactivos zwitterionicos contienen dos grupos cargados a diferentes signos. La carga positiva es casi invariablemente amonio, la fuente de la carga negativa puede variar aunque comúnmente se utilizan carboxilatos. Frecuentemente se refieren a este tipo como “anfotéricos”.

Las principales estructuras de estos tensoactivos se muestran en la *Figura 1.e*.

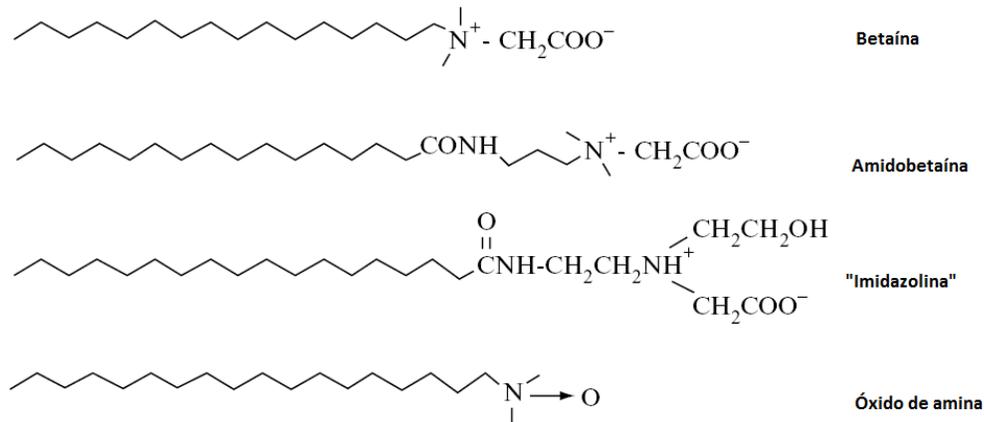


Figura 1.e. Estructuras de algunos tensoactivos switrerionicos representativos.^[1]

Las características más importantes de los tensoactivos zwitterionicos en general son:

1. Son la clase de tensoactivos más pequeños.
2. Son compatibles con todas las demás clases de tensoactivos.
3. No son sensibles al agua dura.
4. Son generalmente estables en ácidos y bases. En particular, las betaínas mantienen sus propiedades de tensoactivo en alcali fuertes.
5. Presentan muy poca irritación en ojos y piel, por lo que se utilizan para elaborar productos personales.

1.1.3 MICELAS

Las micelas ^[11] son agregados moleculares de los tensoactivos. Las estructuras de las moléculas del tensoactivo que tienen bien definidos los componentes liofilicos y liofóbicos son responsables de su tendencia a concentrarse en la interface y por lo tanto de reducir la energía libre interfacial de los sistemas en los cuales se encuentran. Una molécula con la misma composición elemental pero una distribución estructural diferente de sus átomos constituyentes puede mostrar poca o ninguna actividad superficial. Cuando todas las interfaces están o estarán saturadas la energía de reducción total puede seguir los mecanismos que se ilustran en la *Figura 1.f*.

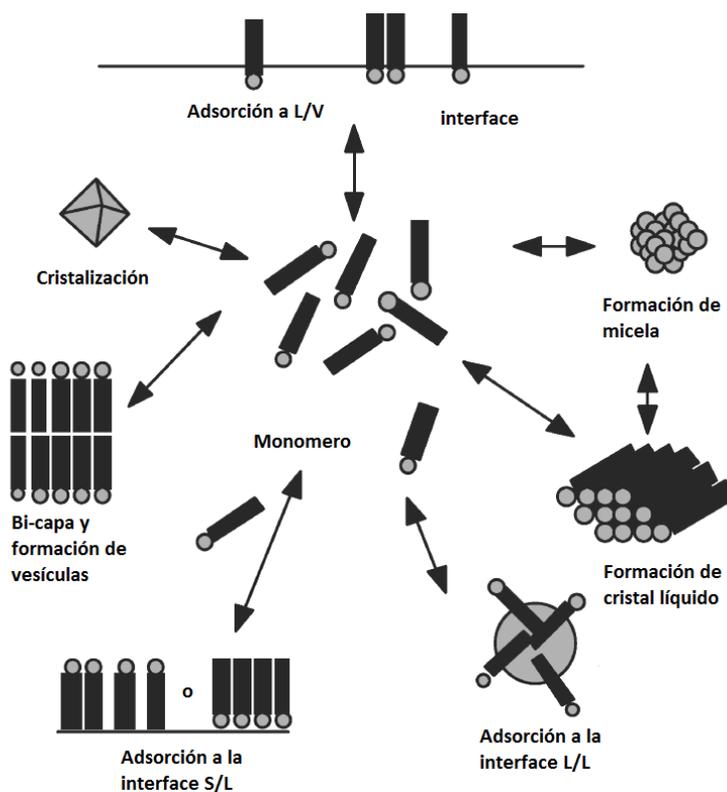


Figura 1.f. Modelos de la acción del tensoactivo para la reducción de la superficie y de la energía interfacial. ^[11]

Las manifestaciones físicas de tales mecanismos son la cristalización o precipitación de los tensoactivos, algunos incluyen la formación de agregados moleculares tales como micelas que permanecen en solución como estables.

La mayoría de los solventes puros bajo ciertas condiciones de temperatura y presión provocan que el soluto tenga un límite de solubilidad específica lo cual resulta en la formación de cristales o una fase distinta que puede ser separada del solvente. Los tensoactivos pueden exhibir un número de intermediarios o mesofases que llevan de una solución diluida de moléculas individuales a hidratos cristalinos o estructuras anhidras. Un “espectro” hipotético de un tensoactivo está dado en la *Figura 1.g*.

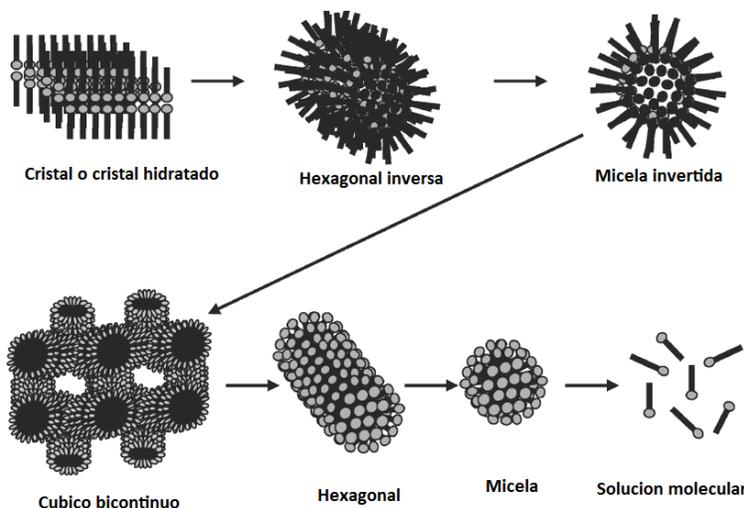


Figura 1.g. Espectro hipotético de las mesofases del tensoactivo en solución acuosa como la formación con incremento del contenido de agua.^[11]

Los tensoactivos más comunes tienen una solubilidad sustancial en agua, se observan cambios significativos con los cambios en la longitud del “tallo” hidrofóbico, la naturaleza del grupo de cabeza, la carga eléctrica del contra-ion, la temperatura del sistema y la solución. Para materiales iónicos se encontró que la solubilidad total del material en agua incrementa cuando la temperatura aumenta.

La solubilidad de un material frecuentemente experimenta un incremento discontinuo a una temperatura característica comúnmente referida como *Temperatura de Krafft*. La concentración de las especies monoméricas en solución limitarán a algún valor de equilibrio determinado por estas propiedades. Por encima de la *temperatura de Kraft*, la solubilidad del monómero del tensoactivo incrementa al punto en el cual la formación de agregados puede comenzar, y las especies agregadas se convierten en la forma predominante en la solución.

1.1.4 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Cuando la concentración de tensoactivo en la solución se incrementa, la cantidad que se adsorbe a la interface aire-solución incrementa sobre un punto donde la interface se satura por la adsorción del tensoactivo. El tensoactivo disuelto en la fase acuosa puede formar una dispersión molecular. La energía libre del sistema incrementa con la concentración, debido al incremento en el número de contactos desfavorables en la cadena alquil/agua. La *Concentración Micelar Crítica (CMC)*, es la concentración a la cual el tensoactivo comienza a asociarse en forma de *micelas* ^[12].

FORMACIÓN DE MICELAS

La asociación de las moléculas de tensoactivo es dirigida por las interacciones hidrofóbicas que se originan por la tendencia de las moléculas de agua a reducir el contacto con las cadenas alquil del tensoactivo. Las micelas de cadenas de alquil que están en contacto una con otra forman un núcleo aceitoso que está cubierto por grupos polares (*Figura 1.h*). La formación de micelas es un proceso espontáneo y reversible. Las micelas son especies estables que están en equilibrio químico con el tensoactivo libre.

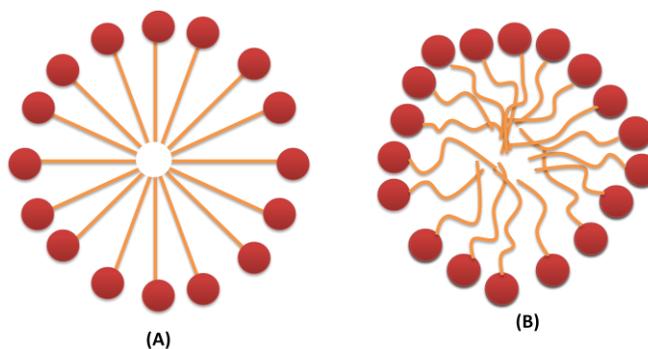


Figura 1.h. Representación sistemática de micelas esféricas (A) y (B). (A) es la mal nombrada micela Hartley, (B) es una representación más realista con cadenas alquil desordenadas. ^[12]

Las micelas pueden ser vistas en una primera aproximación como estructuras parecidas a cristales sólidos o a hidratos cristalinos. La formación de micelas favorece un incremento total en la solubilidad. La concentración del monómero del tensoactivo puede incrementar o disminuir muy poco a altas concentraciones y a una temperatura fija, pero las micelas serán predominantes del tensoactivo presente por encima de la *CMC*.

La solubilidad aparente del tensoactivo no solo depende de la solubilidad del material monomérico sino también de la solubilidad de las micelas o de otras estructuras de agregados. Una representación sistemática de la relación temperatura—solubilidad para tensoactivos iónicos se muestra en la *Figura 1.i*.

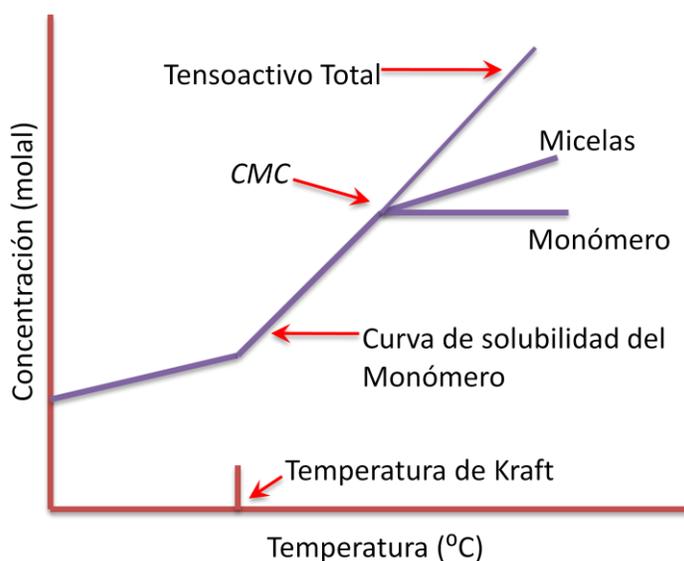


Figura 1.i. Relación Temperatura—Solubilidad para tensoactivos iónicos típicos.^[12]

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CMC

Las mediciones de propiedades tales como la tensión superficial, conductividad eléctrica o dispersión de luz como función de la concentración del tensoactivo producen curvas de propiedades que normalmente exhiben una forma discontinua al compararla con concentraciones pequeñas (*Figura 1.j*).0

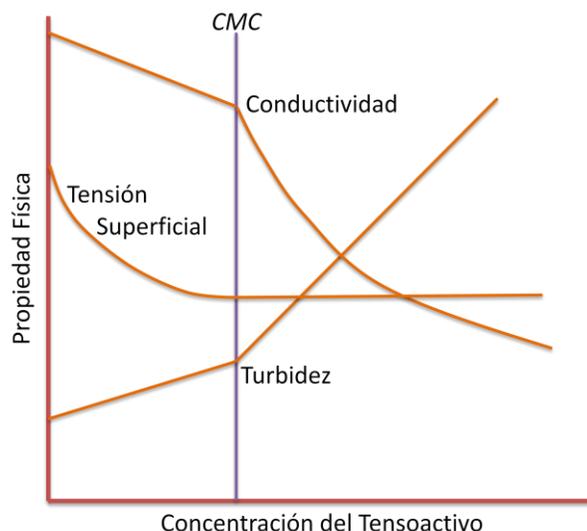


Figura 1.j. Algunas manifestaciones importantes de la formación de la micela: cambios abruptos en la conductividad de la solución, una discontinuidad en la curva de la tensión superficial-concentración; un incremento repentino en la turbidez de la solución ^[11].

El súbito cambio en las propiedades medidas se interpreta como un indicio de un cambio significativo en la naturaleza de las especies del soluto que afectan la cantidad medida. En el caso de las mediciones de la conductividad equivalente (curva superior), el cambio puede asociarse con un incremento en la masa por unidad de carga de las especies conductoras. Para la dispersión de luz (curva inferior), el cambio en la turbidez de la solución indican la aparición de especies dispersadas de tamaño significativamente más grande que el monómero.

Las mediciones ponen en evidencia la formación de agregados o micelas en las soluciones con tensioactivo a ciertas concentraciones.

Los resultados experimentales obtenidos de tensioactivos iónicos sugieren que se forman dos tipos distintos de micelas, una especie esférica compuesta de moléculas ionizadas y otra formada de agregados laminares no-iónicos (*Figura 1.k*).

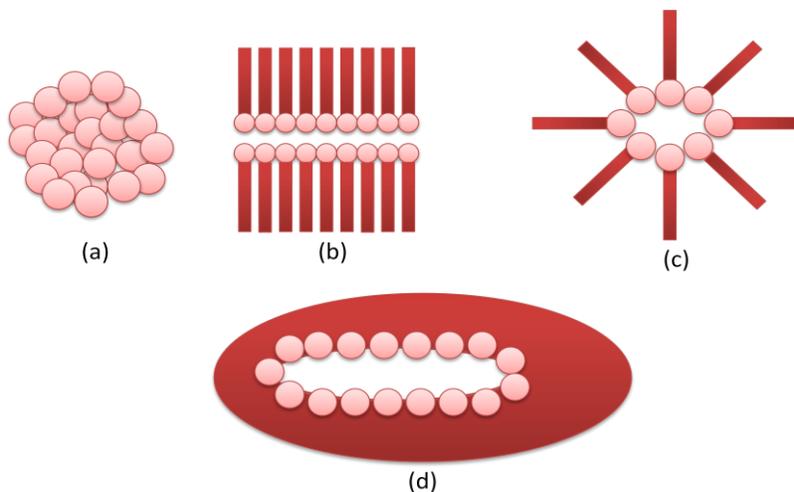


Figura 1.k Cinco de las formas de micelas propuestas, interpretadas de datos experimentales: (a) esféricas; (b) laminar; (c) invertida; (d) disco. ^[11]

Los dos modelos primarios más utilizados para entender las bases energéticas de la formación de micelas son:

- ✚ El *Modelo de Acción de Masas*, en el cual las micelas y especies monoméricas se consideran que están en un equilibrio químico.
- ✚ El *Modelo de Separación de Fase*, en el cual las micelas se consideran como una nueva fase constituyente formada en el sistema y por encima de la *CMC*.

En cada caso, las aproximaciones termodinámicas utilizadas describen el proceso total de micelización.

1.2. EMULSIONES

La emulsión es un coloide metaestable hecho por dos fluidos inmiscibles, uno de los cuales está disperso en el otro en presencia de un agente tensoactivo activo ^[2]. Las gotas de las emulsiones exhiben un clásico comportamiento de coloide metaestable: movimiento browniano, transición de fase reversible como resultado de las interacciones de las gotas que pueden ser fuertemente modificadas, y transiciones irreversibles que generalmente involucran su destrucción.

La estructura física o morfología de la emulsión es una dispersión de micro-gotas de un líquido al que se le llama fase dispersa en el otro líquido dispersante también llamado fase continua.

El área interfacial entre los dos líquidos inmiscibles es ocupada por moléculas de tensoactivo. El empleo de tensoactivo permite disminuir la tensión interfacial entre los líquidos lo cual retarda la separación de fases.

Las emulsiones se clasifican en dos tipos de acuerdo a la naturaleza fisicoquímica de la fase dispersa, las cuales son:

- ✚ Emulsiones *aceite-en-agua (O/W)* que contienen a la fase no polar dispersa bajo la forma de micro-gotas y la fase dispersante es agua o un líquido polar.
- ✚ Emulsiones *agua-en-aceite (W/O)* que tienen como fase dispersa al agua o a un líquido polar y la fase dispersante es un líquido hidrofóbico.

La *Figura 2.a* muestra de manera esquemática la estructura de una emulsión del tipo O/W.

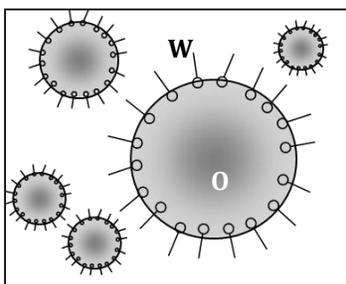


Figura 1.1. Esquema de la estructura de una emulsión del tipo O/W.

Con el tiempo las fases líquidas de la emulsión tienden al equilibrio, que se alcanza cuando las fases se separan. (Ver *Figura 1.m*).

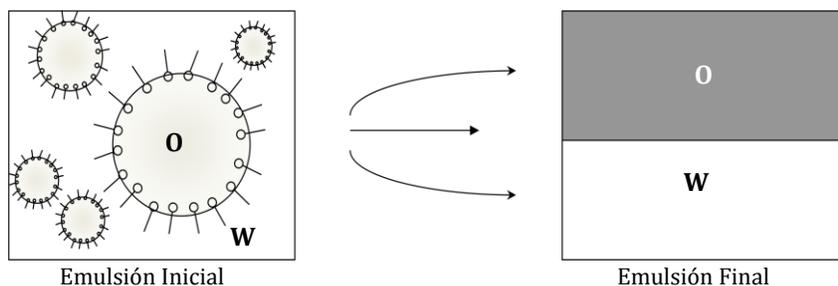


Figura 1.m. Representación esquemática de una emulsión inicial y una emulsión final.



Las emulsiones son sistemas cinéticamente estables, lo que quiere decir que su energía libre de formación es mas grande que cero y por lo tanto muestran una tendencia a romperse. Es decir, son cinéticamente estables debido a la presencia de una capa adsorbente en la interface O/W, este obstáculo puede ser electrostático o estérico y no sólo evita que las gotas de la emulsión estén en contacto directo sino que también estabilizan la capa del líquido entre dos gotas adyacentes.

1.2.1 FENÓMENOS DE DESESTABILIZACIÓN

La degradación física de emulsiones se debe a la tendencia espontánea hacia una área interfacial mínima entre la fase dispersa y el medio de dispersión.

Las emulsiones pueden degradarse por diferentes mecanismos tales como: *creaming* con o sin floculación e incremento en el tamaño de la gota, floculación con o sin *creaming*, *Maduración de Ostwald* que es el incremento en el diámetro de la gota a través de la difusión del aceite y la *coalescencia* de gotas que conduce a la formación de una fase de aceite separada. El resultado de esta inestabilidad termodinámica es que las emulsiones tienden a reducir su energía libre total a través de un incremento en el tamaño de la gota, lo cual reduce su área interfacial total ^[7].

El *creaming* y la floculación no involucran el incremento en el tamaño de las gotas, pero son precursores de la *coalescencia* ya que este proceso requiere que las gotas estén cerca.

La *Maduración de Ostwald*, por otro lado, no requiere que las gotas estén cerca ya que este proceso ocurre por el transporte del disolvente que se da a través del medio disperso.



Los mecanismos de desestabilización principales son: posible coagulación seguida de una coalescencia y Maduración de Ostwald. Las disoluciones en sistemas agua/aceite/tensoactivo tiene lugar a través de mecanismos que ocurren a nivel molecular.

Los pasos limitantes dentro de los mecanismos de desestabilización que dictan las velocidades de la transferencia de masa, son:

- a) La difusión de la transferencia de solutos en la fase volumétrica como moléculas individuales o incorporadas en agregados micelares.
- b) La resistencia interfacial a la transferencia de masa, la cual puede referirse al transporte a través de una monocapa emulsificada, alguna otra barrera física cuando las disoluciones moleculares prevalecen o a la absorción y emisión de micelas que actúan como medio de transporte para los componentes.

1.2.1.1 Floculación

La *floculación* es la adhesión de las gotas sin fusionarse donde no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas. El proceso se controla por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electrostáticas de van der Waals, y repulsivas de tipo estéricas y de hidratación.

La floculación puede ser débil y reversible o fuerte, dependiendo de la magnitud neta de las fuerzas atractivas. Una emulsión se estabilizada electrostáticamente cuando se utiliza un tensoactivo iónico.

Alexey Kabalnov^[3] en 2001 señala que en la floculación las gotas de un líquido isotrópico, como el agua, en un líquido nemático muestra un comportamiento muy peculiar porque la dirección del cristal líquido se alinea con la interfase. Es decir, las gotas de agua son atrapadas en la gota de aceite y se ordenan en una cadena. Las cadenas están divididas por un gran número de espacios del orden de micrometros y su movimiento Browniano está completamente reprimido.



El comportamiento anterior se debe a que la dirección del líquido nemático es normal a la superficie de la gota, lo cual resulta en un defecto de “erizo”. Este defecto es similar a la atracción de dipolos eléctricos y el arreglo de la cadena se debe a la fuerza de repulsión.

1.2.1.2 Sedimentación/Creaming

La *sedimentación/creaming* es un proceso causado por la acción de la gravedad que produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. Las emulsiones O/W presentan que las gotas de aceite son menos densas que la fase continua por lo que principalmente ocurre el “*creaming*”. Si la gota de una emulsión es aislada, la velocidad de “*creaming*”/sedimentación (v) está dada por la ley de Stokes, la cual se muestra en la ecuación (15).

$$v_0 = \frac{2\Delta\rho gr^2 F(\phi_0)}{9\eta} \quad (1.1)$$

Donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la fase continua y las gotas, η la viscosidad de de la fase continua, g es la constante gravitacional, $F(\phi_0)$ es una fracción de volumen (ϕ_0) dependiente del término de corrección ($F(\phi_0) = 1$ para emulsiones diluidas).

Ignác Capek^[7] en 2004 menciona que la velocidad del *creaming* para emulsiones diluidas puede ser capaz de proveer un estimado del tamaño de la gota y en la ausencia de coalescencia r y $\Delta\rho$ son lo suficientemente grandes para anular los efectos aleatorios del movimiento Browniano, por lo que el *creaming* depende del tamaño de la gota y su distribución.

La separación de emulsiones O/W bajo acción de la gravedad conduce a la formación de una rica “capa de crema” en la parte superior y una agotada “capa de suero” en los fondos. El *creaming* es indeseado en muchas emulsiones alimenticias porque frecuentemente lleva a la disminución en la aceptabilidad del producto.



Sjöbolon et. al.^[2] en 2001 señalan que la ley de Stokes tiene severas limitaciones y sólo se aplica para gotas esféricas a bajas concentraciones con una distribución del tamaño de partículas monodispersas. La predicción o el cálculo de la velocidad de creaming en emulsiones concentradas donde se encuentran otros factores hidrodinámicos es complicado.

1.2.1.3 Coalescencia

La *coalescencia* es la combinación de dos o más gotas para formar una gota más grande. Las gotas se aproximan a otras por lo que una capa delgada de fase continua estará atrapada entre ellas y las propiedades de estas capas determinarán la estabilidad de la emulsión.

Leal-Calderon y Poulin^[4] en 1999 señalan que la coalescencia consiste en la ruptura de la capa delgada que se forma entre gotas adyacentes, lo cual conduce a que dos gotas se transformen en una sola. La capa delgada que se forma cuando dos gotas están en contacto es una molécula metaestable y su tiempo de vida será un factor clave en la determinación del tiempo de vida de la emulsión.

El tiempo de vida de las capas delgadas de líquido y el origen del rompimiento puede llevarse a cabo por la nucleación de un espacio térmicamente activado que llega a un tamaño crítico, por encima del cual se hace inestable y crece, lo que provoca la coalescencia de dos gotas adyacentes.

El mecanismo de coalescencia ocurre en dos etapas: adelgazamiento y ruptura de la capa. El adelgazamiento de la capa se logra si están presentes un flujo de fluido y un gradiente de presión. Los parámetros más importantes son: viscosidad y densidad de las dos fases presentes, tensión interfacial y su gradiente, corte interfacial y viscosidades dilatantes y elásticas, tamaño de la gota, concentración, tipo de tensoactivo presente en la interfase, y fuerzas que actúan entre las interfases.



La coalescencia constituye la etapa final en la vida de una gota en una emulsión, esto requiere la reorganización de la estabilidad de la capa superficial circundante a las gotas. La capa del tensoactivo cambia su topología durante el proceso de coalescencia.

La coalescencia puede reducirse con las siguientes aplicaciones:

- a) La utilización de una mezcla de tensoactivos, por ejemplo un tensoactivo aniónico y una cadena larga de alcohol. El efecto que esto tiene es reducir las floculaciones como resultado del aumento de la elasticidad de Gibbs. Las capas mezcladas también realzan la superficie viscosa y entorpecen la difusión del tensoactivo en la interfase.
- b) Formación de fases de cristales líquidos laminares en la interfase O/W. Estas estructuras multilaminares previenen la coalescencia, ya que la bilamina tiene que ser removida antes de que las gotas puedan coalescer.
- c) Utilizando tensoactivos macromoleculares de bloque A-B, A-B-A o injertos del tipo (B-A)_n donde B es el anho de la cadena elegido para ser altamente soluble en la fase continua y fuertemente solvatado por estas moléculas.

La coalescencia ocurre cuando la energía de adhesión entre dos gotas es más grande que la energía causada por la dispersión. Si la coalescencia es la fuerza que lleva a la inestabilidad, entonces el cambio en el tamaño de la gota con el tiempo se puede seguir la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_0^2} - \frac{8\pi}{3\omega_r t} \quad (1.2)$$

Donde r es el radio promedio de la gota después del tiempo t , r_0 el valor a $t = 0$, y ω_r la frecuencia de la ruptura por unidad de tensoactivo de la capa.

La coalescencia frecuentemente se considera como el mecanismo de desestabilización más importante que se lleva a cabo en una dispersión, sin embargo, la coalescencia puede ser prevenida con una elección cuidadosa de estabilizadores.

1.2.1.4 Maduración de Ostwald

La *maduración de Ostwald* se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen. El proceso ocurre a una velocidad que está en función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y se debe a que la presión interna de las gotas, la presión de Laplace es mayor en las gotas más pequeñas.

Ignác Capek^[7] en 2004 señala que la Maduración de Ostwald estará ocurriendo tan pronto como las interfaces curvas estén presentes ya que esta curvatura causa altas solubilidades de la fase dispersa en el límite de la partícula comparada con la fase volumétrica o próxima a las partículas grandes. El gradiente de concentración de la fase dispersa en la fase continua provoca partículas grandes que crecen a expensas de las más pequeñas, por lo que la Maduración de Ostwald involucra el movimiento de moléculas de aceite de las gotas pequeñas a las más grandes (*Figura 1.n*).

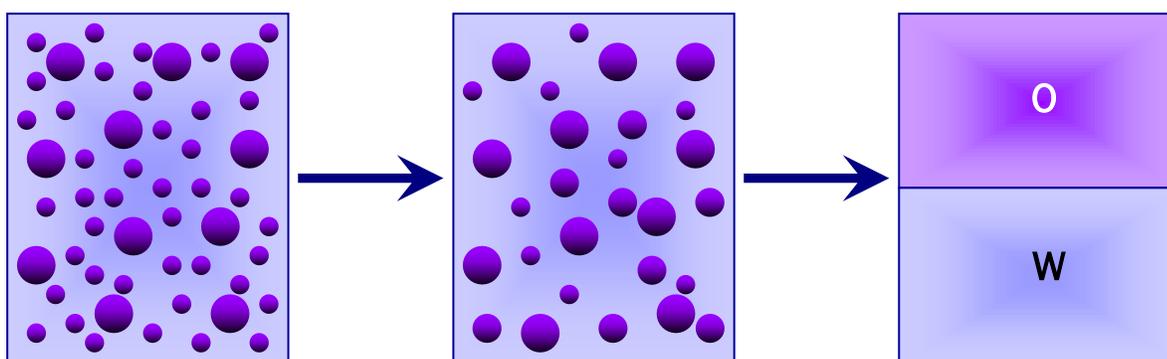


Figura 1.n. Representación esquemática del proceso de Maduración de Ostwald ¹**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Leal-Calderon y Polin^[4] en 1999 señalan que la Maduración de Ostwald tiene lugar cuando la fase dispersa es lo suficientemente soluble dentro de la fase continua y consiste en una coalescencia gradual de la emulsión. La fase dispersa tiene una solubilidad importante en el solvente, el tamaño de la gota puede cambiar por difusión molecular provocando que las gotas pequeñas disminuyan su tamaño hasta que finalmente desaparecen, incorporándose a las gotas más grandes durante la transferencia difusional, lo anterior se esquematiza en la *Figura 1.o*.

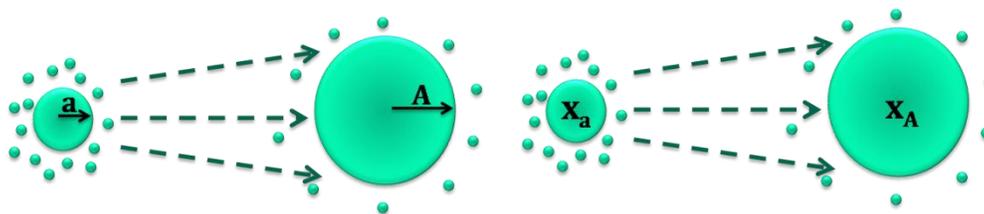


Figura 1.o. Transferencia de masa en emulsiones. (Izquierda) Transferencia de masa en emulsión Simple; (Derecha) Transferencia de masa en emulsiones mixtas^[5].

La maduración de Ostwald se dirige por la diferencia de la presión de Laplace entre gotas que tienen diferente radio por lo que la fase dispersa se difunde de las gotas más pequeñas a las de mayor tamaño.

La transferencia de masa en emulsiones no sólo se dirige por la diferencia en la curvatura de las gotas, sino también por la diferencia en sus composiciones. Esto se observa cuando dos aceites químicamente diferentes son emulsificados por separado y las emulsiones resultantes son mezcladas. La *maduración de composición* o composición “*ripening*” involucra el intercambio de moléculas de aceite entre gotas de emulsiones con diferentes composiciones ya que este término se utiliza cuando la composición de las gotas no es uniforme y los gradientes de concentración dirigen el intercambio de masa, por tanto inducen cambios en el tamaño de la gota.

La fuerza termodinámica que dirige este mecanismo es la diferencia en el potencial químico de las moléculas de aceite en los diferentes entornos.



La transferencia de masa de una emulsión a otra es controlada por la entropía de la mezcla y procederá hasta que la composición de las gotas sea idéntica.

Kavalnov et. al.^[5] en 1994 y Taylor^[8] en 1995 encontraron que la presencia de micelas iónicas en la fase continúa tienen un efecto muy pequeño en la velocidad de maduración, a pesar de que la solubilidad de la fase dispersa es un factor muy importante. Lo cual se debe a la repulsión electrostática, ya que las micelas iónicas no pueden absorber aceite directamente de las gotas de la emulsión.

En presencia de tensoactivos no iónicos, existe un incremento muy grande en la rapidez de maduración que se debe a la gran capacidad de solubilizarse y a la ausencia de repulsión electrostática entre gotas y micelas.

Weiss^[6] et. al. en 1997 mostraron que un incremento significativo en el diámetro medio puede conseguirse para emulsiones de tetradecano-en-agua diluidas con una solución del tensoactivo no iónico Tween 20. En tales experimentos, las micelas de Tween 20 tienden a reducir el diámetro de las gotas más pequeñas por lo que la velocidad de la maduración de Ostwald incrementa.

El modelo de Lifshitz—Slyozov—Wagner^[7] predice, una vez que se alcanza el estado estacionario, que el cambio en el diámetro promedio de la gota con el tiempo está dada por:

$$d_t^3 - d_{t=0}^3 = \frac{(64\gamma DC_\infty V_m^2 t)}{9RT} = \omega t \quad (1.3)$$

Donde t es tiempo, d es el diámetro promedio de la gota, γ la tensión interfacial en la interface aceite-agua, D el coeficiente de difusión del aceite en la fase acuosa, C_∞ la solubilidad del aceite en la fase acuosa, V_m el volumen molar del aceite, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y ω la velocidad de la Maduración de Ostwald.



Los mejores resultados de la teoría LSW se dan cuando después de un largo tiempo se alcanza el estado estacionario, para lo cual la velocidad de la Maduración de Ostwald se da por la expresión

$$\omega = \frac{d(d_n^3)}{d(t)} = \left(\frac{4}{9}\right) \alpha D_m C_\infty \quad (1.4)$$

Donde d_n es el número promedio del diámetro de las partículas, D_m el coeficiente de difusión molecular de la fase dispersa, α la constante dependiente del material llamada longitud capilar, definida por

$$\alpha = \frac{2\gamma V_m}{RT} \quad (1.5)$$

El resultado anterior predice que el envejecimiento o el incremento en el tamaño promedio de la gota se determina principalmente por la solubilidad de la fase volumétrica C_∞ en la fase continua.

Los resultados del análisis LSW se resumen en los siguientes puntos:

1. En la región estacionaria la forma de la función de distribución de la partícula es invariante del tiempo.
2. El cubo del número promedio del tamaño de la partícula incrementa linealmente con el tiempo.

Si la fase dispersa está compuesta de una mezcla binaria, el crecimiento puede detenerse si un componente es casi insoluble en la fase continua, por lo tanto conserva la solubilidad de uno debido a la pérdida gradual de la entropía de la mezcla.

Meinders et. al.^[13] en 2004 señalan que la Maduración de Ostwald es imposible de detener por lo que es muy importante tomarlo en cuenta para lograr una estabilidad prolongada en emulsiones. Este fenómeno es un proceso de coalescencia donde las moléculas de la fase dispersa se difunden de gotas pequeñas a las más grandes debido a la diferencia de presiones entre gotas de diferentes tamaños.



En años recientes el interés en la Maduración de Ostwald en emulsiones ha ido aumentando, debido a la importancia de este proceso para la estabilidad de emulsiones. La teoría de la Maduración de Ostwald ha sido desarrollada, por lo que se pueden hacer estimaciones de la estabilidad de la emulsión contra este fenómeno en base a los parámetros físicos de los componentes de la emulsión.

Egger et. al^[10] en 2006 señalan que en la Maduración de Ostwald las gotas más grandes crecen a expensas de las gotas pequeñas con la fase dispersa siendo transportada a través de la fase continua. El Maduración de Ostwald es reportado por ser un mecanismo de desestabilización importante para diferentes emulsiones.

El transporte de la fase dispersa a través de la fase continua y por lo tanto la rapidez de maduración puede ser fuertemente influenciada por la presencia de gotas de aceite que se expanden por micelas de tensoactivos en la fase acuosa.

El objetivo de estos autores fue estudiar la desestabilización de emulsiones preparadas en sistemas agua/*n*-alcano/Triton X-100 como una función del tiempo y de esto determinar la influencia del peso de la molécula de aceite tanto en la colescencia como en el Maduración de Ostwald y el tiempo constante de desestabilización para estos sistemas.

Utilizaron cinco diferentes alcanos (hexano, octano, decano, dodecano y tetradecado) para investigar el efecto de la interacción interfacial y por lo tanto el procedimiento de la desestabilización y difracción láser para el tamaño de partícula y mediciones de las fases de separación macroscópicas para probar estos procesos.

Obtuvieron curvas de la distribución de tamaños de las partículas de una emulsión de octano con 8 % en peso de Triton X-100 en función del tiempo. El diámetro promedio de la gota incrementó continuamente con el tiempo. Los diferentes aceites mostraron un aumento en las distribuciones de tamaño a través del tiempo, independientemente de la concentración del tensoactivo.



Egger et. al.^[10] en 2006 encontraron que el radio promedio obtenido de las muestras del octano en periodos cortos de tiempo muestran una dependencia cuadrada en el tiempo y para periodos de tiempo mas largos una dependencia cúbica debido a una desestabilización vía Maduración de Ostwald.

En el caso de la Maduración de Ostwald donde existe el transporte de fase dispersa directamente a través de la fase continua en periodos de tiempo largos estos autores mostraron una relación cúbica:

$$\frac{dr^3}{dt} = \omega_3 \quad (1.6)$$

Donde r es el radio principal de la gota, t el tiempo y ω_3 la velocidad del Maduración de Ostwald. Esta relación no describe satisfactoriamente los datos experimentales completos.

La presencia adicional de moléculas de tensoactivos en el sistema, más allá de estas a la interfase aceite/agua, puede tener severas consecuencias con respecto a la estabilidad del sistema. Si las moléculas de tensoactivo toman la forma de micelas distribuida a través de la fase continua se puede esperar una aceleración de la Maduración de Ostwald.

Egger et. al.^[10] en 2006 concluyeron que el primer mecanismo de desestabilización en estos sistemas es la Maduración de Ostwald debido a la presencia de micelas de aceite hinchado en la fase continua. La rapidez de la Maduración de Ostwald depende fuertemente del peso molecular del aceite, mientras el mecanismo de transporte de aceites vía micelas es independiente del aceite utilizado.

1.3. COPOLIMEROS TRI-BLOQUE

Los copolímeros son moléculas con un arreglo lineal^[14] donde dos bloques frecuentemente incompatibles se obtienen de diferentes monómeros que son unidos covalentemente. Es posible

preparar polímeros dibloque (A-B), tribloque (A-B-A y B-A-B) y un multi-bloque como se muestra en la *Figura 1.p*.

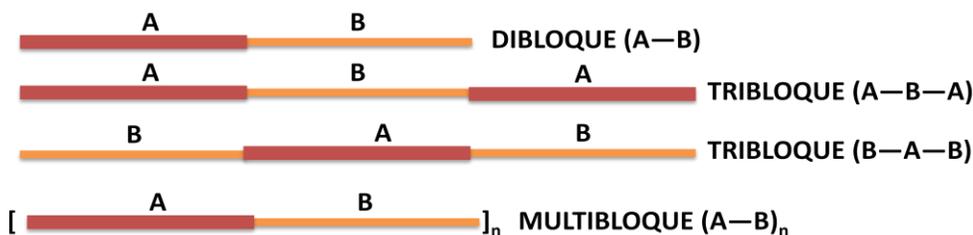


Figura 1.p Representación sistemática de los diferentes tipos de bloques de copolímeros^[14].

Los copolímeros frecuentemente consisten en bloques que son compatibles al agua o al aceite y por lo tanto tienen características de adsorción y formación de micelas en solución.

La adsorción de polímeros sobre superficies es muy importante en muchos procesos industriales y existen dos procesos que generalmente ocurren, los cuales son:

1. El polímero se acumula en la zona superficial (adsorción).
2. La zona superficial se agota con respecto al polímero.

El copolímero, debido a su naturaleza anfifílica se adsorbe en las superficies como “cola”, tren y bucle como se muestra en la *Figura 1.q*.

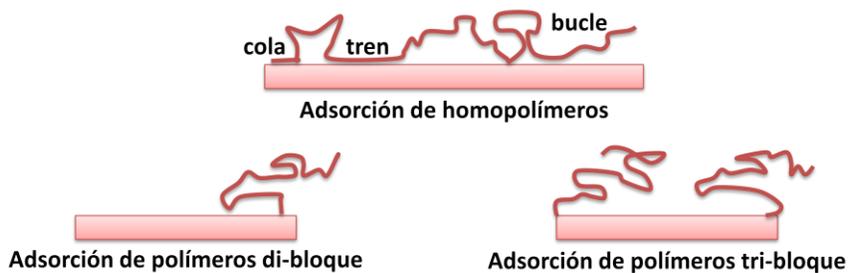


Figura 1.q Adsorción del polímero en las interfaces^[14].

Los agregados de los copolímeros se forman en solventes selectivos debido a que un buen solvente para un bloque puede precipitar a otro, por lo tanto es análogo a tensoactivos convencionales (*Figura 1.r*).

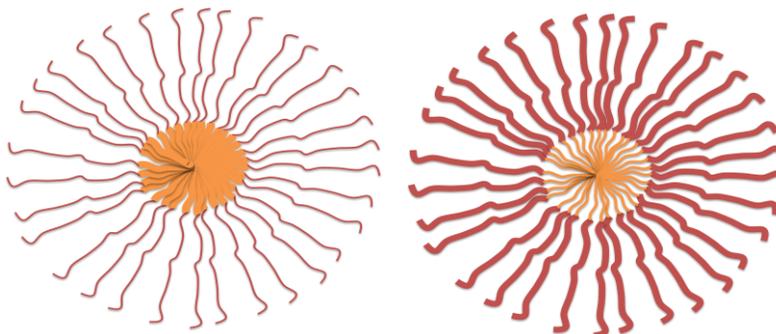


Figura 1.r Micelas de copolímeros en solventes selectivos^[14].

Los copolímeros tribloque^[15] de poli(óxido de etileno)(PEO) y poli(óxido de propileno)(PPO), PEO-PPO-PEO, son polímeros no-iónicos comúnmente conocidos por los nombres de Pluronic, Poloxamers o Synperonics.

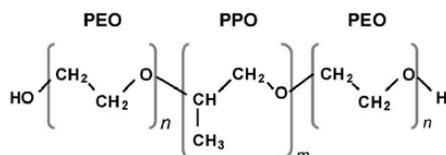


Figura 1.s Estructura química de un copolímero tribloque^[16].
Bloque PPO→Hidrofóbico. Bloque PEO →Hidrofílico

En soluciones acuosas se comportan como tensoactivos poliméricos ya que el bloque PPO es hidrofóbico y sus moléculas pueden ser utilizadas en requerimientos específicos^[17] ya que va desde el detergente que se emplea en lavado de ropa hasta la recuperación terciaria de petróleo. Las propiedades fisicoquímicas de los tensoactivos tienen una fuerte repercusión en los métodos de fabricación y en las propiedades de los materiales a sintetizar.

Debido a la polidispersidad de los bloques PPO y PEO^[15], la transición unimero-a-micela ocurre en un rango de temperatura y concentración muy pequeño en comparación con tensoactivos ordinarios. Por lo que además de la CMC los copolímeros tienen una **Temperatura Crítica de Micelización (CMT**, por sus siglas en ingles) la cual es la temperatura a la que se comienzan a formar las micelas.

La micela consiste de un centro de bloques hidrofóbicos PPO principalmente con un bajo contenido de agua rodeada por una corona de agua de bloques PEO.

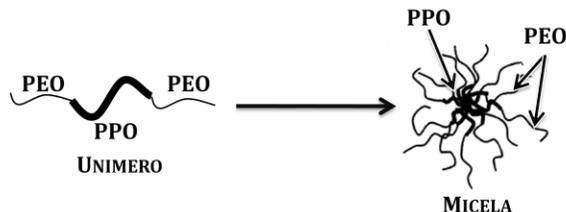


Figura 1.s Representación esquemática de la micela del copolímero tri-bloque.

Las características más importantes de la agregación de los copolímeros EO/PO son:

1. La fuerte dependencia de la *CMC* con la temperatura se debe a que la naturaleza hidrofóbica del PPO depende de la temperatura.
2. La formación de las micelas se debe a la deshidratación del bloque PPO. La *CMC* de los polímeros disminuye con la longitud del bloque PPO. La influencia de la longitud del PEO es menor a la del bloque PPO. Para una proporción constante PPO/PEO, la *CMC* disminuye con el incremento en el peso molecular del copolímero.
3. La micelización del copolímero prominentemente hidrofílico (e.g. $EO_{76}PO_{30}EO_{76}$) puede lograrse a concentraciones mucho más pequeñas del copolímero en presencia de NaCl. No se observa un crecimiento sustancial en las micelas cuando el copolímero es fuertemente hidrofílico (e.g. $EO_{103}PO_{39}EO_{103}$) con adición de sales.
4. Soluciones concentradas del copolímero experimentan gelación reversible en presencia de calor. El gel se caracteriza por difracción de rayos X y calorimetría diferencial de Barrido (DSC). Los diagramas de fase de algunos copolímeros tri-bloque son conocidos, por ejemplo, el diagrama de fase del Pluronic P 85 ($EO_{26}PO_{39}EO_{26}$) se muestra en la Figura 3.f. A temperatura y concentraciones bajas, las moléculas de copolímero están completamente disueltas. En el valor de la *CMC* se forman micelas esféricas, estas micelas esféricas



experimentan una cristalización a alta concentración o temperatura. Una transición a esfera en la forma micelar ocurre alrededor de los 70°C en soluciones diluidas. Para soluciones concentradas, un incremento en la temperatura conduce a la aparición de otra mesofase cristalina que consiste en micelas hexagonales. A temperaturas por encima de los 80°C, la última fase se disuelve y una nueva fase líquida aparece.

La composición nominal y los pesos moleculares de algunos Pluronic se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades de los Copolímeros Pluronic ^[20].

Pluronic	Peso Molecular	PEO wt %	PPO mol wt	PEO mol wt	CMC/mM (25°C)	Fórmula Nominal
L64	2,900	40	1,740	1,160	26.31	(PEO) ₁₃ (PPO) ₃₀ (PEO) ₁₃
P65	3,400	50	1,700	1,700	38.22	(PEO) ₁₉ (PPO) ₂₉ (PEO) ₁₉
P84	4,200	40	2,520	1,680	6.190	(PEO) ₁₉ (PPO) ₄₃ (PEO) ₁₉
P103	4,950	30	3,465	1,485	0.141	(PEO) ₁₇ (PPO) ₆₀ (PEO) ₁₇
P104	5,900	40	3,540	2,360	0.508	(PEO) ₂₇ (PPO) ₆₁ (PEO) ₂₇
P105	6,500	50	3,250	3,250	0.461	(PEO) ₃₇ (PPO) ₅₆ (PEO) ₃₇
P123	5,750	30	4,025	1,725	0.052	(PEO) ₁₉ (PPO) ₆₉ (PEO) ₁₉
P127	12,600	70	3,780	8,820	0.555	(PEO) ₁₀₀ (PPO) ₆₅ (PEO) ₁₀₀

1.4 INVESTIGACIONES SOBRE LOS COPOLÍMEROS TRI-BLOQUE

Pham Trong et.al. ^[18] en 2008 siguieron por medio de micro-DSC las soluciones acuosas del copolímero PEO-PPO-PEO, Pluronic F127. Mostraron que la micelización es endotérmica y que el calor de formación es proporcional a la concentración total. Los cambios en la entropía se asocian con la formación de micelas, mientras se ordenan de micelas a una estructura cristalina, lo cual es endotérmico, involucra contribuciones muy pequeñas de entropía. Con el incremento en las concentraciones, la temperatura de micelización disminuye y se observa a bajas concentraciones.



La entalpía de micelización es, por lo tanto, exactamente proporcional a la concentración de F127, lo cual indica que todo el copolímero está agregado a la temperatura final.

R. C. da Silva et. al. ^[19] en 2002 analizaron los copolímeros denotados como L121, P123 y F127, ordenados por el incremento del tamaño del bloque PEO, encontraron que en solución acuosa el P123 y el F127 se agregan formando micelas, mientras que el polímero más hidrofóbico, L121, forma agregados que llevan a una fase líquida cristalina. Utilizaron calorimetría diferencial de barrido para seguir los efectos de los agregados del copolímero.

Los autores observaron que para el P123 la temperatura de transición disminuye cuando incrementa el contenido del polímero de acuerdo con el cambio en la entalpía endotérmica. Los resultados para el F127 son un poco más grandes y que la entalpía de transición es más baja que para el P123. Las mediciones en DSC del F127 se extendieron a soluciones con el 10% wt. Las transiciones para el L121 son más complejas, las soluciones se hacen turbias en las temperaturas de transición por lo que las fases separadas llevan a una dispersión de agregados cristalinos líquidos en la solución del unímero. Los cambios en la entalpía para el proceso de agregación es el mismo que para la formación de micelas del P123, lo cual indica que la carga en la hidratación del bloque PPO que acompaña la agregación da una contribución dominante de la entalpía.

El estudio de las emulsiones es de gran interés en una inmensa cantidad de productos que utilizamos a diario como: cremas para el cuidado personal, alimentos, insecticidas, pesticidas y medicamentos.

Por lo que el control de los mecanismos que llevan a una emulsión de regreso al equilibrio es esencial para muchas industrias, por ejemplo:

- Para industrias como la farmacéutica es importante saber elaborar una población de microgotas para encapsular un medicamento y retardar su degradación, en la industria de las



tintas, es importante saber elaborar micro gotas de un pigmento con cierto diámetro en una fase dispersante para que dicha tinta logre adherirse en el papel.

- En la industria alimenticia, es importante mantener a la emulsión estable durante un lapso de tiempo y evitar que un lácteo o una salsa se separen en sus componentes. En la industria de los polímeros es importante saber formular dispersiones de un monómero en un solvente no miscible, el caso particular de una resina dispersa en agua es un ejemplo de impacto ambiental favorable por el hecho de eliminar el uso de solventes orgánicos volátiles.
- La industria de la extracción del petróleo aplica las emulsiones en los procesos de recuperación mejorada de petróleo. En dichos procesos una solución de tensoactivo permite la disminución de tensión interfacial entre el aceite y la superficie de la roca. En este caso es importante conocer los parámetros que en la solubilización del orgánico en las micelas de tensoactivo.

La Maduración de Ostwald es el primer fenómeno de desestabilización que se lleva a cabo en las emulsiones ^[13] y es imposible de detener, por lo que su estudio es muy importante para las industrias antes mencionadas. Sin embargo, la influencia de tensoactivos no-iónicos y en particular la influencia de un copolímero tri-bloque en la cinética del Maduración de Ostwald no ha sido estudiada.

Tomando en cuenta lo anterior y que no puede ser observado a simple vista, la Maduración de Ostwald se estudia en este proyecto de investigación con la *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* para monitorear la transferencia de masa en las emulsiones donde hay dos especies químicas y la *Dispersión Dinámica de Luz (DLS)* para determinar los diámetros hidrodinámicos promedio de las emulsiones, estas técnicas analizarán una misma emulsión a diferentes tiempos.



CAPITULO 2

MATERIALES Y TÉCNICAS

EXPERIMENTALES

En este segundo capítulo se abordarán las características de los materiales y las técnicas experimentales utilizadas en la realización de este proyecto de investigación. La primera parte describe los materiales utilizados en el desarrollo experimental. La segunda parte describe los parámetros físicos que se miden y las técnicas experimentales utilizadas, así como el principio de funcionamiento y las condiciones de operación.

Las técnicas experimentales utilizadas en este proyecto fueron: *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, *Dispersión Dinámica de Luz (DLS)* y mediciones de *Tensión Superficial*.

El desarrollo experimental de este proyecto de investigación se divide en tres partes fundamentales que son:

1. La determinación de la *CMC* del Synperonic PE/F127 debido a que con este valor se comienza la formulación de las emulsiones.
2. El análisis de las emulsiones por medio de la *Calorimetría Diferencial de Barrido*.
3. El análisis de las emulsiones por medio de la *Dispersión Dinámica de Luz*.



2.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Las soluciones micelares en las cuales se dispersó el aceite para formar las emulsiones se realizaron utilizando *agua desionizada*, debido a que no contiene sales y otras impurezas que podrían interferir en las mediciones.

Los tensoactivos utilizados fueron:

1. El copolímero tribloque de *poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)- poli(óxido de etileno)*, PEO₉₇-PPO₆₈-PEO₉₇, conocido como *Synperonic PE/F127* (UNIQUEMA).
2. El *Tween 20, polioxietileno 20 sorbitan monolaurato* (Sigma-Aldrich).
3. El *SDS, dodecil sulfato de sodio* (Sigma-Aldrich).

El Tween 20 y el Synperonic PE/F127 son tensoactivos de tipo no-iónicos, el primero se seleccionó por ser un tensoactivo convencional y el segundo porque es un polímero que se comporta como un tensoactivo. La selección de estos tensoactivos se realizó para comparar los resultados obtenidos para cada uno.

La fase dispersa de las emulsiones se compone de *Tetradecano* (Fluka; 99% de pureza) y/o *Hexadecano* (Sigma-Aldrich; 98% de pureza). Las propiedades de estos alcanos lineales se muestran en la *Tabla 2.1.a*.

Tabla 2.1.a. Propiedades de los alcanos.

	Masa Molar (g/mol)	Densidad (g/ cm ³)	Volumen Molar (m ³ /mol)	Tensión Superficial (mN/m)	Coefficiente de Difusión (m ² /s)	Solubilidad (m ³ /m ³ de agua)
Tetradecano C ₁₄ H ₃₀	198.40	0.7627	2.60 x 10 ⁻⁴	26.56	4.7 x 10 ⁻¹⁰	2.1 x 10 ⁻¹⁰
Hexadecano C ₁₆ H ₃₄	266.45	0.7733	2.93 x 10 ⁻⁴	27.47	4.4 x 10 ⁻¹⁰	1.3 x 10 ⁻¹¹



El tetradecano y hexadecano se eligieron debido a que son unos de los más utilizados en estudios previos ^[3, 5, 9, 10, 50].

Los equipos utilizados para el desarrollo experimental de este proyecto de investigación se enlistan a continuación:

1. Dispensador de alto rendimiento *Ultra-Turrax 2000* de marca IKA-WERKE.
2. Sonda de ultrasonido *Ultrasonic Processor* de marca COLE PARMER.
3. Tensiómetro *Surface Tensiomat 21* de FISHER ACIENTIFIC.
4. Calorímetro *DSC 7* de PERKIN ELMER.
5. Dispensador de luz *Zetasizer Nano* de MALVERN INSTRUMENTS.

2.2 LAS SOLUCIONES MICELARES. SU PREPARACIÓN

Las soluciones micelares se prepararon por peso de tensoactivo a diferentes concentraciones de *Synperonic PE/F127*, *Tween 20* y *SDS*.

La literatura muestra diferentes valores de la *CMC* para el *Synperonic PE/F127*, por lo que se llevó a cabo la *determinación de la CMC* por medio de: *tensión superficial* donde se trabajó en un rango de concentraciones de **0.005 – 0.070 g/L** y *DLS* con un rango de concentraciones de **0.010 – 0.070 g/L**.

Posteriormente por medio de *DSC* se analizó un rango de concentraciones de **0.005 – 0.050 g/L** del *Synperonic PE/F127* para determinar la *Temperatura Crítica Micelar (CMT)*, la cual es la temperatura a la cual comienzan a formarse las micelas.



2.3 LAS EMULSIONES SIMPLES O/W. SU PREPARACIÓN

Las emulsiones se elaboraron utilizando los tensoactivos con las concentraciones que se muestran en la *Tabla 2.3.a.*

Tabla 2.3.a. Concentraciones utilizadas de cada tensoactivo para la elaboración de las emulsiones.

TENSOACTIVO	CONCENTRACIÓN
Synperonic PE/F127	1 g/L
	1.5 g/L
Tween 20	1% peso
	2% peso
	3% peso
	4% peso
SDS	2.36 g/L

La formulación de las emulsiones se determinó en unas pruebas preliminares donde se variaba la proporción de solución micelar y del alcano. Las proporciones óptimas de solución micelar y del alcano dependen de la técnica con la cual se va a analizar, por lo que:

- La DLS analiza emulsiones con 85% volumen de solución micelar y 15% volumen de uno de los alcanos.
- La DSC analiza emulsiones con 70% volumen de solución micelar y 30% volumen de uno de los alcanos.

La preparación de las emulsiones simples consta de los siguientes pasos:

1. En un vaso de precipitados la solución micelar se agita utilizando un dispersor de alto rendimiento a una velocidad de 20,000 rpm.
2. Sin dejar de agitar se agrega gota a gota el aceite que se va a dispersar.
3. Al finalizar la adición del aceite, en el vaso de precipitados se coloca la sonda de ultrasonido durante 15 minutos.

La Figura 2.3.a. esquematiza el procedimiento anterior.

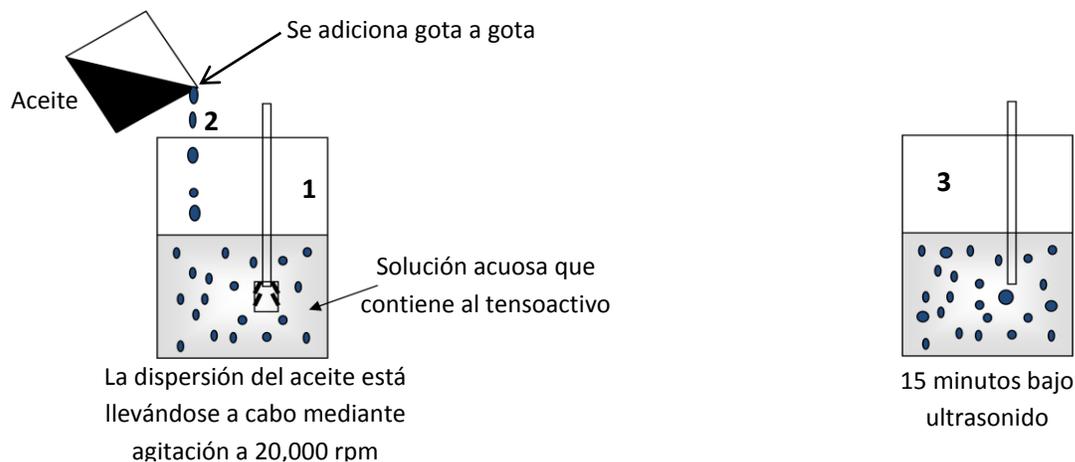


Figura 2.3.a. Representación esquemática de la preparación de las emulsiones simples.

2.4 LAS EMULSIONES MIXTAS $O_1/W + O_2/W$. SU PREPARACIÓN

La elaboración de las emulsiones mixtas se lleva a cabo tomando volúmenes iguales de las emulsiones simples de Tetradecano/Agua y Hexadecano/Agua, se mezclan y se homogenizan manualmente. El procedimiento para su elaboración se esquematiza en la Figura 2.4.a.

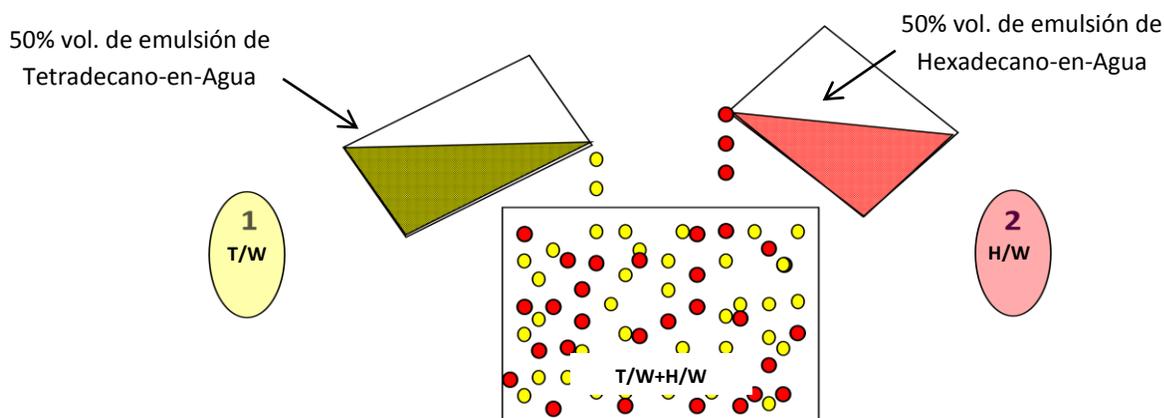


Figura 2.4.a. Representación esquemática de la preparación de las emulsiones mixtas.

2.5 MEDICIONES DE TENSION SUPERFICIAL

Las mediciones de tensión superficial se llevaron a cabo para determinar el valor de la *CMC* del *Synperonic PE/F127*, debido a que este valor se utiliza como referencia para la formulación de las emulsiones.

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son jaladas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares por lo que no hay tendencia hacia una dirección única. Las moléculas de la superficie son jaladas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie como se muestra en la *Figura 2.5.a*.

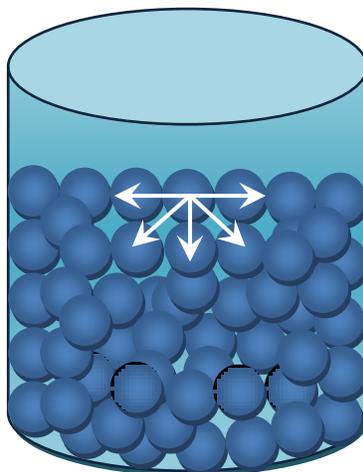


Figura 2.5.a. Acción de fuerzas intermoleculares en una molécula de la capa superficial de un líquido y en otra región interna del líquido.

Las atracciones intermoleculares tienden a jalar esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas polares y no polares la atracción es mínima o nula por lo que las gotas polares adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido.



La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido, por lo que la *tensión superficial* ^[26] es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área. Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. El agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos como consecuencia de los enlaces de puente de hidrógeno.

La tensión superficial de una solución de tensoactivo disminuye al aumentar la concentración, como se vio en el Capítulo 1 al alcanzar el valor de la *CMC* se observa una disminución repentina en este valor.

Las mediciones se hicieron a concentraciones de **0.005 – 0.070 g/L** del *Synperonic PE/F127*, a condiciones de presión atmosférica y a temperatura ambiental.

El equipo utilizado para las medidas de Tensión Superficial fue el *Surface Tensiomat 21* de *Fisher Scientific* mostrado en la *Figura 2.5.b*.



Figura 2.5.b. Surface Tensiomat 21 de Fisher Scientific.

El equipo emplea el método del anillo Du Noüy el cual da resultados directos sin cálculos. Las mediciones de tensión superficial tienen una precisión de $\pm 0.25\%$. La fuerza necesaria para separar el anillo de platino-iridio del líquido se lee directamente a ± 0.25 dynes/cm.



2.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La DSC se utilizó en este trabajo de investigación para:

- El estudio del sistema micelar donde se analizaron soluciones micelares del Synperonic PE/F127 y se siguieron los cambios en la agregación del copolímero al someterlo a un calentamiento. Los valores de la CMT se determinaron por lo que se observó a que temperaturas se forman las micela ^[15,19].
- El estudio de las emulsiones donde se analizaron los cambios en las temperaturas de cristalización de las fases dispersas.

La Calorimetría Diferencial de Barrido monitorea los efectos de calor asociados con las transiciones de fase y los cambios de estructuras como una función de la temperatura. En la DSC la diferencia en el flujo de calor de la muestra y una referencia a la misma temperatura se registran como una función de la temperatura. La referencia es un material inerte como la alúmina. La temperatura de la muestra y la referencia incrementa o disminuye a una velocidad constante. Si la DSC es a presión contante, el flujo de calor es equivalente a los cambios de entalpía:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Aquí dH/dt es el flujo de calor en mW/s. La diferencia entre el flujo de calor de la muestra y la referencia es:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referencia}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

La diferencia puede ser positiva o negativa. En un proceso endotérmico el calor es absorbido y el flujo de calor a la muestra es más grande que a la referencia por lo que $\Delta dH/dt$ es positivo. En el proceso exotérmico como la cristalización sucede lo contrario y $\Delta dH/dt$ es negativo.

El cambio de estructura en la solución micelar, por ejemplo de unímero a micela, se observa en los termogramas como un cambio de pendiente. Es decir, se monitorearon los cambios en las estructuras de la solución micelar a diferentes concentraciones de tensoactivo para de esta forma determinar el valor de la *CMT*.

La diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia permite que un calorímetro DSC sea capaz de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante una transición de fase. La masa que cristaliza o funde, según sea el caso, es proporcional al calor involucrado y se determina mediante la siguiente relación:

$$m = \frac{\Delta H_c}{\Delta h_c(T)} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Donde: $\Delta h_c(T)$ es la entalpía de cristalización específica y ΔH_c es la entalpía de cristalización que se obtiene del termograma como se muestra en la *Figura 2.6.a*.

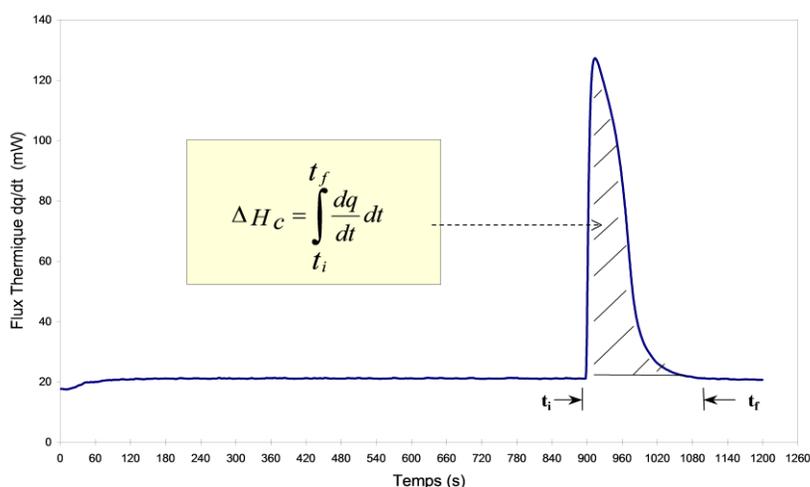


Figura 2.6.a. Representación esquemática de un termograma en el cual se observa que el área bajo la curva es la entalpía de cristalización ΔH_c .



Donde: dq/dt es el flujo térmico en mW, t_i es el tiempo en el que inicia la cristalización y t_f en el que termina.

Por lo tanto lo que obtenemos de esta técnica es:

- La temperatura de cristalización de la fase dispersa.
- Las entalpías de cristalización de la fase dispersa.
- La masa que se cristaliza.
- La temperatura a la cual hay asociación de moléculas.

2.6.1 ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR POR DSC

Las condiciones de operación para determinar la *CMT* fueron:

- ⊕ El agua desionizada a la cual se le agregó el tensoactivo estaba a una temperatura de 2°C y las soluciones micelares se tuvieron en refrigeración durante 3 semanas antes de realizar la medición. Esto es necesario para inhibir el movimiento de los unímeros y que de esta forma no se formen las micelas.
- ⊕ Se trabajó con concentraciones de **0.005 – 0.050 g/L**.

Las condiciones a las que se operó el equipo fueron:

1. El calorímetro se enfría y se fija a una temperatura de 2°C.
2. Se deja estabilizar a 2°C por 10 minutos.
3. Se comienza el calentamiento de 2 a 85 °C a 0.50°C/min.



Los puntos anteriores se muestran esquemáticamente en la *Figura 2.6.b*.

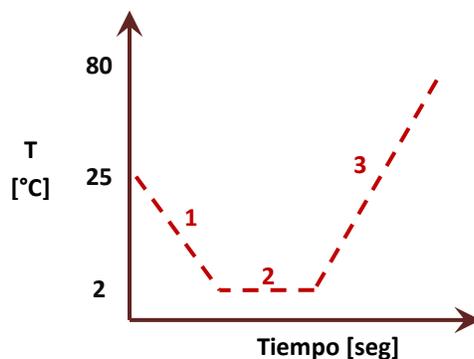


Figura 2.6.b. Representación esquemática de las condiciones a las que se operó el equipo para determinar la *CMT*.

Los termogramas obtenidos del análisis por DSC de las soluciones micelares mostraron cambios de pendiente en la línea de flujo térmico lo que indica cambios de agregación en la estructura molecular, como lo es el cambio de unímero a micela. Las temperaturas a las cuales se observan estos cambios de pendiente corresponden al valor de la *CMT* para cada concentración del tensoactivo *Synperonic PE/F127* analizada.

2.6.2 ESTUDIO DE LAS EMULSIONES POR DSC

El análisis por DSC de las emulsiones se realizó para obtener las temperaturas de cristalización de la fase dispersa, por lo que las condiciones a las que se operó el equipo fueron:

1. La muestra se estabilizó a 25°C durante 5 minutos.
2. Se sometió a enfriamiento hasta -20°C a 1.5°C/min

Los puntos anteriores se esquematizan en la *Figura 2.6.c*.

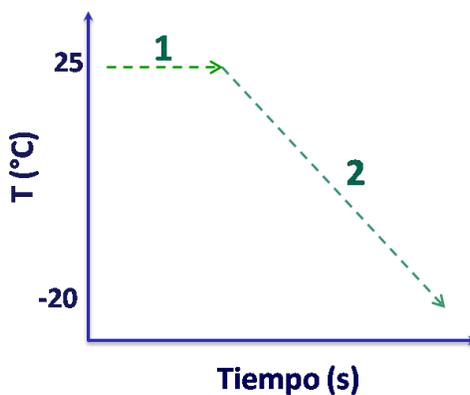


Figura 2.6.c. Representación esquemática de las condiciones a las que se operó el equipo para el estudio de las emulsiones.

Los termogramas obtenidos para las emulsiones simples mostraron picos de cristalización como se esquematiza en la *Figura 2.6.d*.

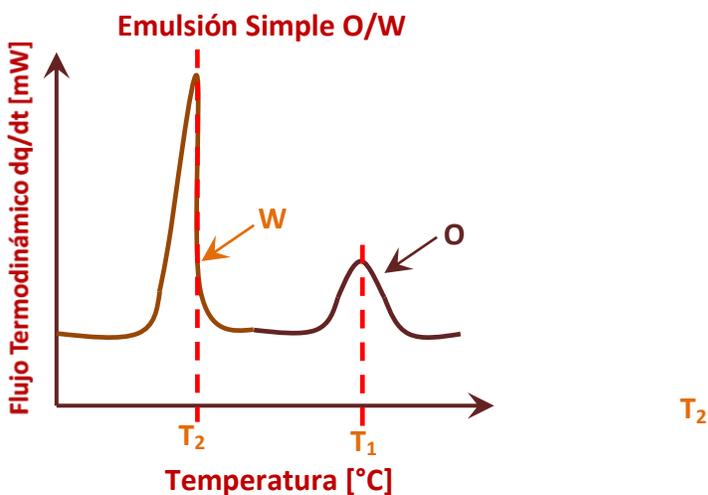


Figura 2.6.d Representación esquemática del termograma de una emulsión simple con los picos de cristalización de la fase dispersa (O) y la fase dispersante (W).

La figura anterior muestra que para la fase dispersa, que es el aceite (O), el pico de cristalización tendrá una forma gausiana y la temperatura que se toma como la temperatura de cristalización promedio es la que corresponde al punto más alto del pico.

Los termogramas que se obtendrán para las emulsiones mixtas se esquematizan en la *Figura 2.6.c*.

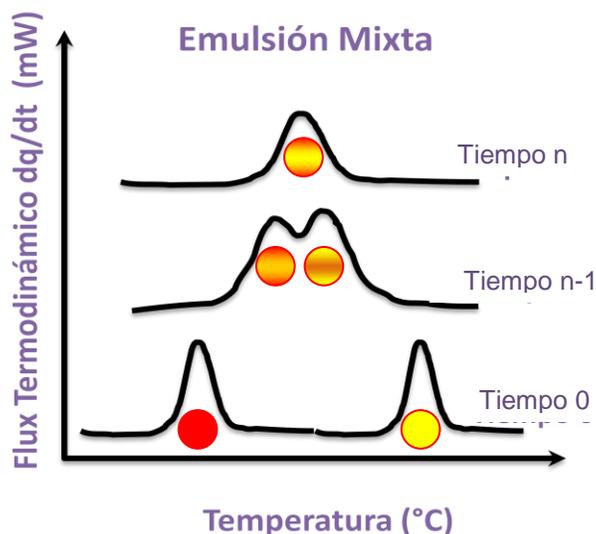


Figura 2.6.c. Representación esquemática de una serie de termogramas de una emulsión mixta.

Los termogramas muestran que al tiempo inicial se van a observar dos picos de forma separada que corresponden a las temperaturas de cristalización del tetradecano y el hexadecano. Las temperaturas de cristalización van a cambiar con respecto al tiempo debido a que en la emulsión mixta se presenta la *maduración de la composición* por lo que hay difusión molecular de la población de gotas del tetradecano al hexadecano y viceversa. El proceso de difusión molecular se lleva a cabo en la emulsión mixta hasta que se alcanza una concentración de equilibrio y esto se observa cuando solo aparece un pico de cristalización.

La composición que se tiene en las gotas de la emulsión mixta durante el proceso de difusión depende de la temperatura a la cual cristalizan, por lo tanto con el fin de conocer la composición se utiliza la curva de calibración.

La curva de calibración se elaboró preparando emulsiones donde la fase dispersa es una mezcla de tetradecano y hexadecano a diferentes concentraciones. El análisis por DSC se llevó a cabo a las condiciones de operación antes mencionadas y tomando como referencia uno de los componentes se obtuvo la temperatura a la cual cristaliza la mezcla, la *Figura 2.7.d* muestra esquemáticamente la curva de calibración.

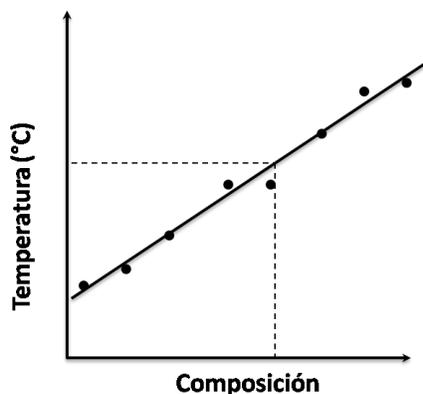


Figura 2.7.d. Representación esquemática de la curva de calibración.

El equipo utilizado para realizar el análisis de DSC fue el *Calorímetro DSC 7* de *Perkin Elmer* presentado en la *Figura 2.7.g*.



Figura 2.7.g. Calorímetro DSC 7 de Perkin Elmer.



Las características metrológicas del Calorímetro DSC 7 de Perkin Elmer para un análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido son:

- Intervalo de temperatura de -170 a 700°C.
- Velocidad máxima de enfriamiento o calentamiento de 80°C/min
- Exactitud del calorímetro: $\pm 1\%$
- Precisión del calorímetro: $\pm 0.1\%$
- Precisión de la Temperatura: $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Exactitud de la Temperatura: $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Sensibilidad de $0.1\mu\text{W}$
- Atmósfera de nitrógeno o aire.

2.7 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

La DLS en primer lugar se utilizó para determinar el valor de la *CMC* ya que como anteriormente se mencionó este valor se utiliza como referencia para la formulación de las emulsiones. La segunda parte es el estudio de las emulsiones, es decir, la DLS se utiliza para determinar el radio hidrodinámico de las emulsiones a diferentes tiempos para así monitorear el cambio en la distribución de tamaños de las partículas dispersas.

La Dispersión Dinámica de Luz (*Dynamic light scattering*, DLS) es una técnica utilizada para determinar el perfil de distribución del tamaño de pequeñas partículas en una solución. La Concentración Micelar Crítica (*CMC*) puede determinarse monitoreando el tamaño de la micela a diferentes concentraciones^[24] debido a que el tamaño de la micela es afectado por la concentración del tensoactivo.

La DLS (también conocida como Espectroscopia de correlación de fotones o Dispersión cuasi elástica de luz) es una técnica utilizada para determinar el perfil de distribución del tamaño de pequeñas partículas en una solución.

Cuando un haz de luz golpea pequeñas partículas se dispersa en todas las direcciones (dispersión de Rayleigh), siempre y cuando las partículas sean pequeñas en comparación con la longitud de onda (<250 nm). Si la fuente de luz es un láser, y por lo tanto, es monocromático y coherente, entonces se observa una dependencia entre las fluctuaciones y intensidad de la dispersión. Estas fluctuaciones se deben al hecho de que las pequeñas moléculas en soluciones están en movimiento Browniano y por lo tanto la distancia entre las partículas dispersas en la solución está en constante evolución conforme pasa el tiempo. Esta dispersión de luz está bajo cualquier interferencia constructiva o destructiva por las partículas circundantes y dentro de estas fluctuaciones de intensidad (Ver *Figura 2.7.a*).

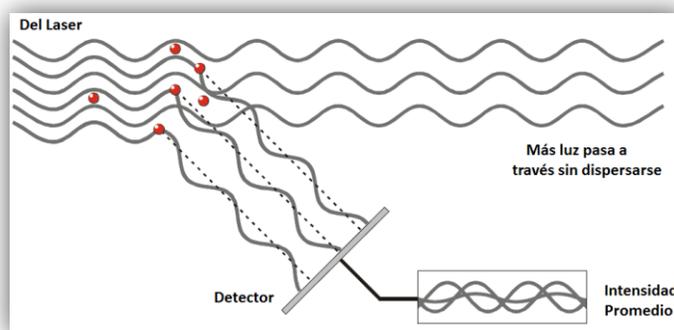


Figura 2.7.a. Representación esquemática de cómo la luz dispersada pasa al detector.

Los diámetros hidrodinámicos que se obtienen al someter una muestra a esta técnica se obtienen por una función de correlación de tipo G_2 que es una transformada de Laplace para obtener los coeficientes de difusión y posteriormente determinar el diámetro por medio de la ecuación de Stokes-Einstein, la cual es:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{\kappa T} = \frac{1}{6\pi R_A} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Donde: D_{AB} es el coeficiente de difusión, μ_B es la viscosidad del disolvente, κ es la constante de Boltzman y R_A es el radio de la partícula que se difunde.



2.7.1 ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR POR DLS

Las mediciones de *DLS* se llevaron a cabo para determinar la *CMC* del Synperonic PE/F127. El rango de concentraciones con el que se trabajo es de **0.010 – 0.070 g/L**. Las muestras se estabilizaron a 25°C por 8 min antes de comenzar la medida y se realizaron a presión atmosférica.

El agua utilizada para realizar las soluciones micelares fue filtrada dos veces antes de ser utilizada, de tal forma que esta no tenga impurezas que afecten la medición.

2.7.2 ESTUDIO DE LAS EMULSIONES POR DLS

El radio hidrodinámico de la fase dispersa de las emulsiones se obtiene para monitorear la evolución de la distribución de los tamaños de las partículas dispersas ya que si la Maduración de Ostwald se está llevando a cabo se va a observar que conforme pasa el tiempo las partículas más pequeñas van a ir desapareciendo haciendo que las más grandes aumente su tamaño, tal como se esquematiza en la *Figura 2.7.b*.

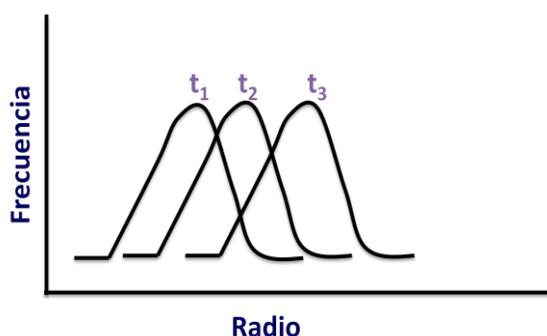


Figura 2.7.b. Representación esquemática del cambio en las distribuciones de tamaños a diferentes tiempos.

Los radios hidrodinámicos de las emulsiones se monitorearon a diferentes tiempos que va de horas para las emulsiones de *Synperonic PE/F127* y de *SDS*, a días para las de *Tween 20*. Las emulsiones se estabilizaron a 25°C por 5 min antes de comenzar la medida.



Los radios promedios obtenidos se elevaron al cubo y se graficaron con respecto al tiempo, esto para observar si siguen el modelo de Lifshitz—Slyozov—Wagner presentado en el Capitulo 1.

El equipo utilizado para realizar las medidas de DLS fue el *Zetasizer Nano de Malvern Instruments* mostrado en la *Figura 2.7.c*.



Figura 2.7.c. Zetasizer Nano de Malvern Instruments.

El equipo detecta la dispersión de luz en un ángulo de 173° ^[27] lo que permite maximizar la detección de luz para mantener la calidad de la señal. Lo que proporciona una sensibilidad excepcional que es requerida para mediciones de tamaño de nano-partículas, tales como micelas de surfactantes a bajas concentraciones. Contiene un laser de 4mV He-Ne operando a una longitud de onda de 633 nm.

Las características de las mediciones de tamaño de partícula son:

- Tamaños en un intervalo de 0.6nm a 6 microns.
- Volumen máximo de la muestra: 12 μ L
- Concentración en un interval de 0.01 a 40% peso/volumen.



CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este tercer capítulo se analizarán los datos en dos partes fundamentales: la primera es el análisis de los resultados obtenidos del *sistema micelar* del tensoactivo *Synperonic PE/F127* en agua por medio de mediciones de *Tensión Superficial*, *Dispersión Dinámica de Luz (DLS)* y *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. Se presentará la forma en la que se determina la *CMC* y la *CMT*, y la comparación entre las técnicas.

La segunda parte se enfoca a los resultados del estudio de las emulsiones simples y mixtas obtenidos de la *DLS* y la *DSC*, por lo que se analizaron dos aspectos:

1. De la *DLS* se determinaron los diámetros promedio de la fase dispersa en la emulsión y a partir de esta información es posible determinar la evolución en el promedio del radio hidrodinámico de la fase dispersa, también llamada maduración del tipo Ostwald.
2. De la *DSC* se observan los cambios en las temperaturas de cristalización de las dos fases dispersas de la emulsión mixta, a través de esta información se determina los cambios graduales en la composición de cada fase dispersa también llamada la *maduración de composición (composición ripening)*.

En la nomenclatura utilizada para las emulsiones elaboradas con Tween 20 el número que aparece entre paréntesis es el número de emulsión elaborada. Lo mismo es para las emulsiones elaboradas con el Synperonic PE/F127 sólo que con letras.

3.1 ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR MEDIANTE MEDICIONES DE TENSION SUPERFICIAL

El estudio del sistema micelar se llevó a cabo con el objetivo de entender el comportamiento que tiene el tensoactivo no iónico *Synperonic PE/F127* en medio acuoso, así como para determinar su Concentración Micelar Crítica (CMC) y la Temperatura Micelar Crítica (CMT).

Las mediciones de tensión superficial se realizaron para determinar la CMC del tensoactivo *Synperonic PE/F127*. Las concentraciones medidas están en un intervalo de 0.005-0.070 g/L, a temperatura ambiente. El experimento se repitió a las mismas condiciones de concentración. La *Figura 3.1.a* muestra la variación de la tensión en función de la concentración del tensoactivo *Synperonic PE/F127*.

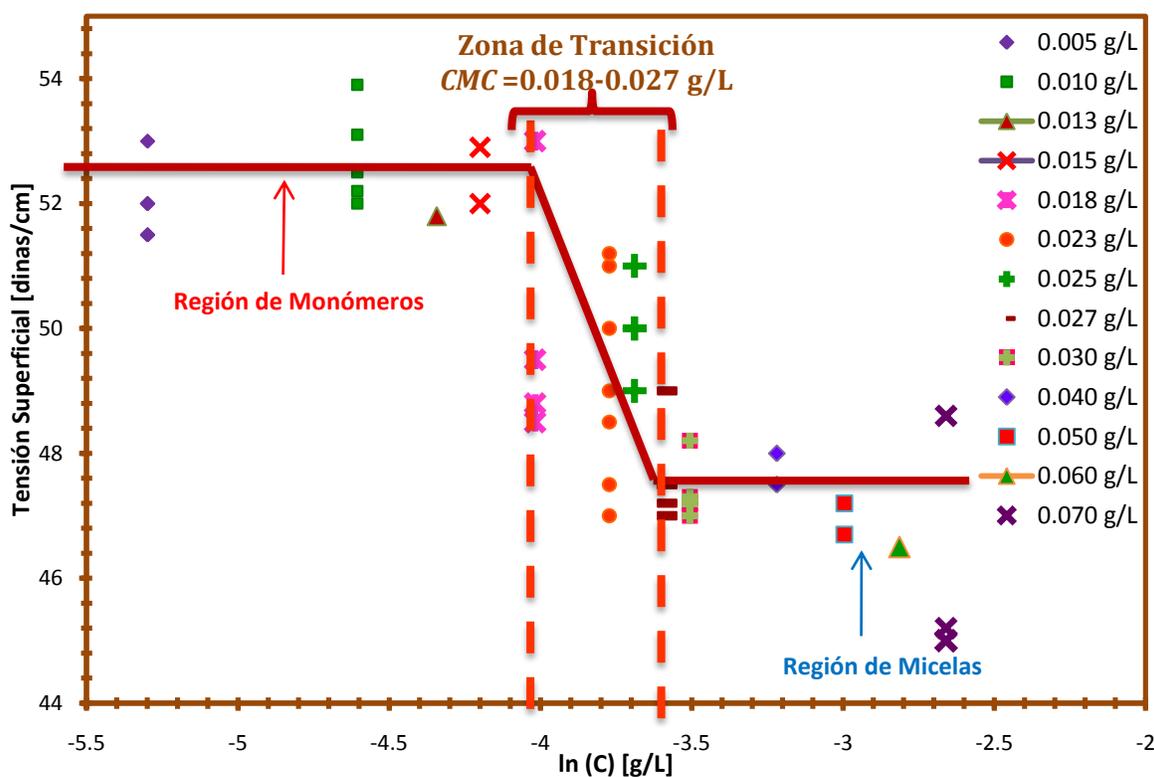


Figura 3.1.a. Representación gráfica de la determinación de la CMC del *Synperonic PE/F127* a través de las medidas de tensión superficial.



La gráfica anterior muestra que la tensión superficial disminuye a medida que se aumenta la concentración del tensoactivo, el cambio en los valores de la tensión superficial indica que la región en la cual este valor disminuye inicia la formación de las micelas del copolímero tribloque en solución acuosa.

La variación en los datos obtenidos se debe a que el equipo no controla la temperatura y las mediciones de tensión superficial dependen de este parámetro, por lo que para estudios posteriores se recomienda utilizar un tensiómetro que controle la temperatura.

El cambio en la pendiente que se observa en la curva de tensión superficial permite determinar gráficamente el valor de la *CMC* a través de un ajuste lineal en las regiones donde hay un cambio.

Los datos de concentración se ajustaron en escala logarítmica ($\ln C$), lo cual concuerda con la ecuación de adsorción de Gibbs (*ver Ecuación 9, pág 17*). El intervalo de concentraciones que se considera como la “región de la *CMC*” del tensoactivo *Synperonic PE/F127* de acuerdo a la *Figura 3.1.a* se encuentra entre **0.018 – 0.027 g/L**.

3.2 ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR MEDIANTE DISPERSION DINÁMICA DE LUZ (DLS)

El estudio del sistema micelar por medio de DLS se llevó a cabo para corroborar el valor de *CMC* que se obtuvo con la técnica de Tensión Superficial.

Las concentraciones medidas están en un intervalo de 0-0.070 g/L y se estabilizaron térmicamente a 25°C durante 5 minutos antes de comenzar la medición.

La técnica de DLS proporciona información de los diámetros promedio de las soluciones micelares a diferentes concentraciones del *Synperonic PE/F127*, cada medición se repitió tres veces a las mismas condiciones de concentración y temperatura. La *Figura 3.2.a* muestra la variación de los diámetros promedio en función de la concentración del tensoactivo *Synperonic PE-F127*.

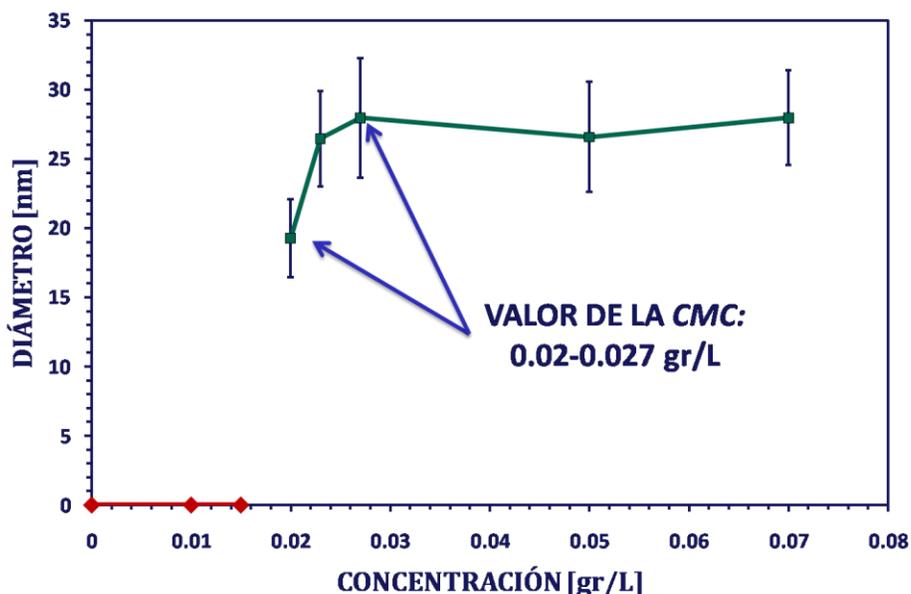


Figura 3.2.a. Representación gráfica de la determinación de la *CMC* del *Synperonic PE/F127* a través de las medidas de DLS.

La grafica anterior muestra que a las concentraciones de 0-0.015 g/L hay presencia de unímeros del orden de ≤ 1 nm, de 0.020-0.030 g/L se observa que las micelas comienzan a formarse hasta alcanzar un valor que se mantiene constante hasta la concentración de 0.070 g/L.

El cambio en los valores de los diámetros promedio indican que en concentraciones menores a 0.015 g/L del *Synperonic PE/F127* solo hay presencia de unímeros, posteriormente hay un aumento en este valor debido a la formación de micelas.

La “región de la *CMC*” se encuentra entre **0.020 – 0.027 g/L**, debido a que comienza la transición de unímero a micela por lo que el tamaño de la micela está en un intervalo de **26.5-28 nm**.



El valor de *CMC* obtenido con esta técnica es igual al obtenido por tensión superficial, por lo que se concluye que:

- La región de la *CMC* del *Synperonic PE/F127* se encuentra entre **0.018 – 0.027 g/L**.
- El tamaño de la micela está en un intervalo de **26.5-28 nm**.
- El valor de la *CMC* se utiliza como referencia para la formulación de las emulsiones ya que es necesario asegurar la presencia de micelas para lograr dispersar el aceite.

3.3 ESTUDIO DEL SISTEMA MICELAR MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los copolímeros tri-bloque además de tener la *CMC* tienen un valor de *CMT* la cual es la temperatura a la cual se forman las micelas.

Las medidas de DSC se llevaron a cabo para observar el comportamiento térmico de las soluciones micelares del tensoactivo *Synperonic PE/F127* para de esta forma obtener el valor de la *CMT* a las diferentes concentraciones.

Las concentraciones que se emplearon para desarrollar esta parte están en un intervalo de 0.015-0.050 g/L. El agua desionizada con la que se prepararon las soluciones estaba a una temperatura de 2°C y las soluciones micelares se tuvieron en refrigeración durante 3 semanas antes de realizar la medición, esto se implementó ya que en la revisión bibliográfica se reporta que las micelas comienzan a formarse entre 10 y 12°C^[15].

La *Figura 3.3.a* muestra los termogramas obtenidos a diferentes concentraciones del tensoactivo al someterlas a un calentamiento de 2°C hasta 80°C a una velocidad de 0.5 °C/min.

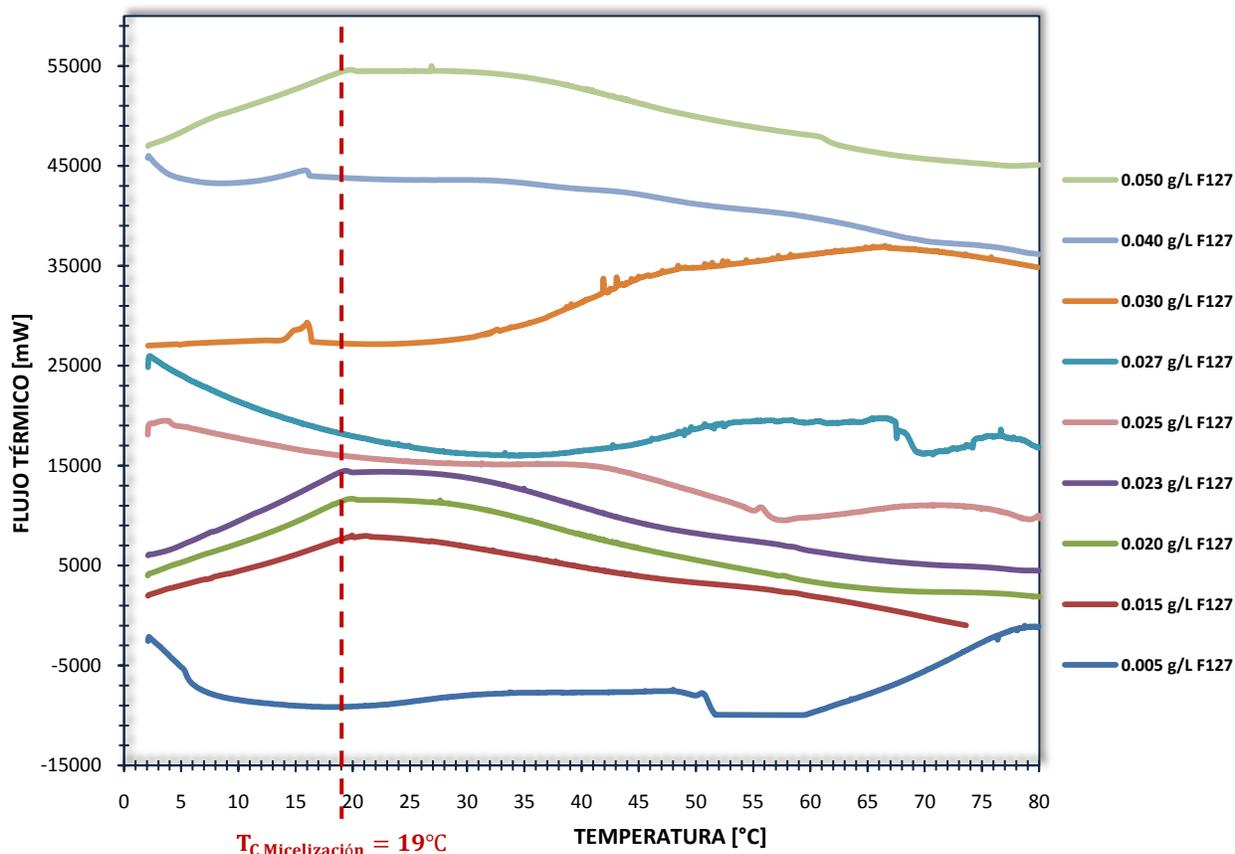


Figura 3.3.a Serie de termogramas obtenidos de soluciones micelares del Synperonic PE/F127 a diferentes concentraciones.

La grafica anterior muestra la variación del flujo térmico conforme aumenta la temperatura. Los cambios en las pendientes de la línea de flujo térmico indican que en la solución micelar hay una reestructuración de sus componentes, es decir, los unímeros comienzan a formar micelas a una $T_{C, \text{Micelización}} = 19^{\circ}\text{C}$.

La temperatura a la cual se observan estos cambios de pendientes es la *temperatura de micelización crítica* (CMT) debido a que es la temperatura a la cual se forman las micelas.

La *Figura 3.3.b* muestra las temperaturas de micelización a diferentes concentraciones.

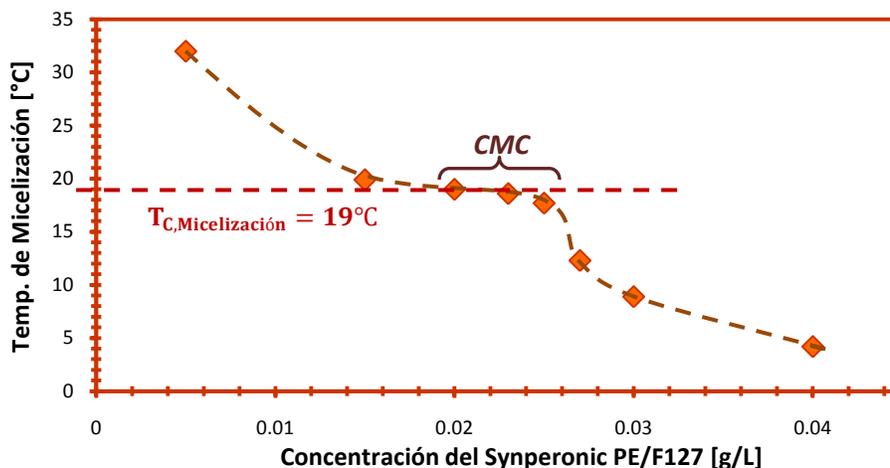


Figura 3.3.b Temperaturas de micelización a diferentes concentraciones del Syneronic PE-F127

La gráfica anterior muestra que el valor de la *CMT* disminuye conforme aumenta la concentración, se observa que en la región de la *CMC* las temperaturas de micelización son constantes.

3.4 ESTUDIO DE LAS EMULSIONES

El estudio de la estabilidad y evolución de las emulsiones simples y mixtas se llevó a cabo mediante dos técnicas experimentales que fueron la *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y la *Dispersión Dinámica de Luz (DLS)*.

El análisis por DSC fue llevado a cabo para seguir la transferencia de masa entre las fases dispersas de la emulsión. La transferencia de masa entre las gotas de tetradecano y hexadecano ocurre por medio de transporte de difusión molecular, en el tiempo ambas poblaciones llegan a una concentración de equilibrio a través del proceso de *maduración de composición*.

El análisis por DLS se realizó para monitorear el diámetro promedio de la fase dispersa en la emulsión a diferentes tiempos y de esta forma conocer la velocidad de desestabilización debido a la *Maduración de Ostwald*.



3.4.1 ESTUDIO DE EMULSIONES POR DSC

Las emulsiones mixtas se analizaron por DSC para monitorear las temperaturas de cristalización de la fase dispersa y observar los procesos de difusión molecular que se llevan a cabo, para lo que fue necesario elaborar una curva de calibración.

Las emulsiones empleadas para la curva de calibración se elaboraron al dispersar en una solución micelar al 1% peso de Tween 20 una mezcla de composición conocida de tetradecano y hexadecano. La formulación de las emulsiones para elaborar la curva de calibración fue de 28 mL de solución micelar al 1% peso de Tween 20 en la cual se dispersaron 12 mL de una mezcla de C_{14} — C_{16} . La *Figura 3.4.a* muestra los termogramas obtenidos para cada mezcla.

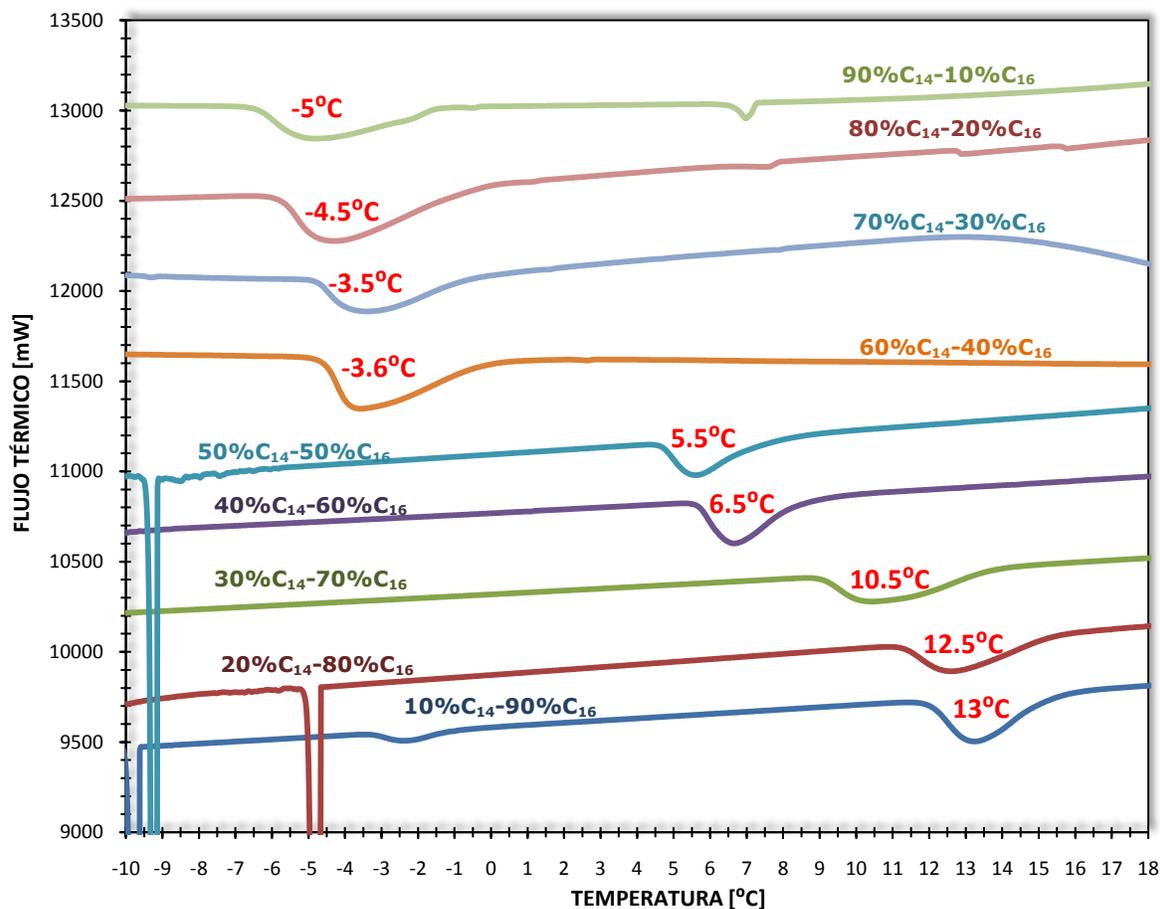


Figura 3.4.a Termogramas obtenidos de las emulsiones elaboradas con mezclas de C_{14} - C_{16} .

La *Figura 3.4.b* muestra la curva de calibración obtenida de los termogramas anteriores.

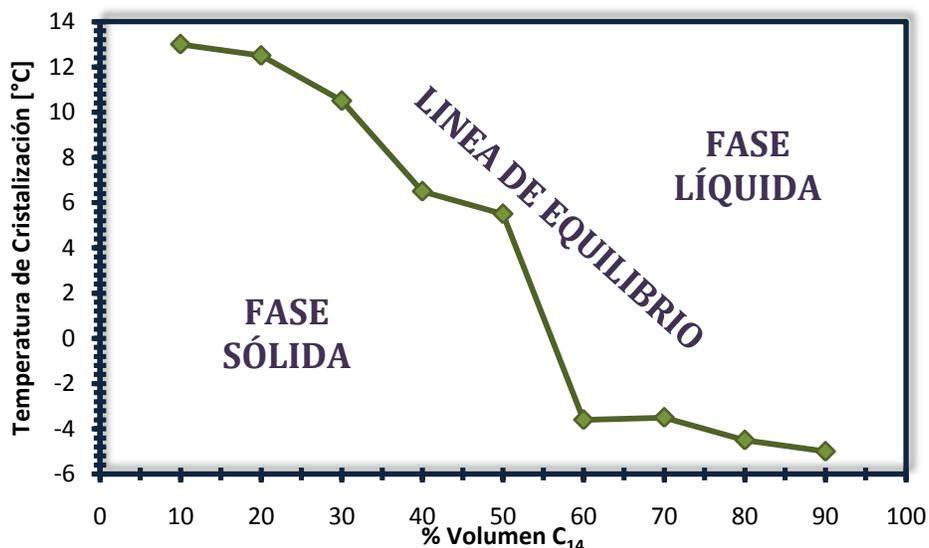


Figura 3.4.b Curva de calibración obtenida de las emulsiones elaboradas con mezclas de C₁₄-C₁₆ y analizadas por DSC a presión ambiental.

La curva de calibración sirve para conocer la composición que tienen las emulsiones mixtas conforme evolucionan ya que a cada temperatura de cristalización corresponde una composición.

Las emulsiones mixtas analizadas contenían 50% vol. de una emulsión simple de Tetradecano/Agua y 50% vol. de una emulsión de Hexadecano/Agua. Las emulsiones simples contenían 12 mL del aceite y 28 mL de solución micelar a diferentes concentraciones de cada tensoactivo.

La misma emulsión fue analizada por medio de muestras independientes que fueron tomadas a diferentes tiempos. La evolución de las temperaturas de cristalización permite determinar cambios de composición entre la población de gotas de tetradecano y hexadecano. Los cambios en estas temperaturas indican que hay una transferencia molecular de masa entre las dos fases dispersas hasta que se alcanza una concentración de equilibrio por lo que en los termogramas solo aparece un pico de cristalización.

Los resultados se agrupan de acuerdo a la concentración de tensoactivo utilizado. Las emulsiones analizadas por DSC fueron dos para cada concentración, a continuación sólo se muestran los termogramas obtenidos para una de ellas. Las otras series de termogramas se muestran en el Anexo I.

3.4.1.1 Emulsiones elaboradas con 1% peso de Tween 20

Las emulsiones mixtas preparadas con 1% peso de Tween 20 se analizaron por DSC a diferentes tiempos para monitorear el proceso de difusión de masa entre las dos poblaciones de microgotas dispersas. Las emulsiones mixtas analizadas se muestran en las Figuras 3.4.c.

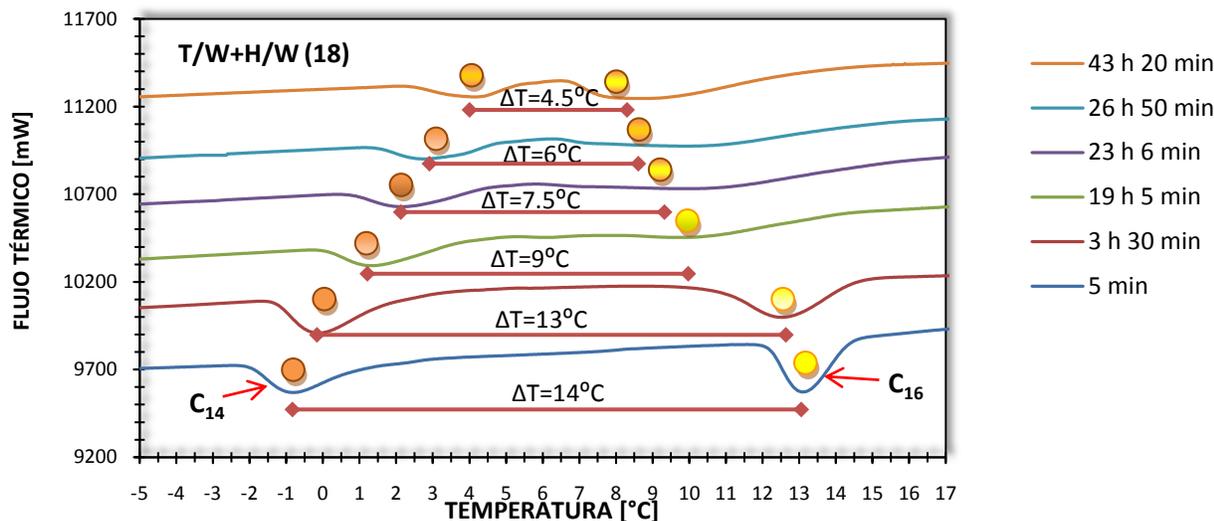


Figura 3.4.c. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (18) con 1% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

La temperatura de cristalización del tetradecano (C₁₄) en la Figura 3.4.c es de -1°C, la del C₁₆ de 13°C y la diferencia de 14 °C. Los picos de cristalización de la fase dispersa tienen un perfil gaussiano y la temperatura que se toma es la que corresponde al punto más bajo.

Las Figura 3.4.c muestra que en la emulsión mixta preparada a 1% peso de Tween 20 ocurre la transferencia de masa entre las gotas de hexadecano y tetradecano, sin embargo, se observa que después de 43 horas todavía no llegan a una concentración de equilibrio.

3.4.1.2 Emulsiones elaboradas con 2% peso de Tween 20

La emulsión mixta con 2% peso de Tween 20 mostrada en la *Figura 3.4.d* se analizó a diferentes tiempos en DSC.

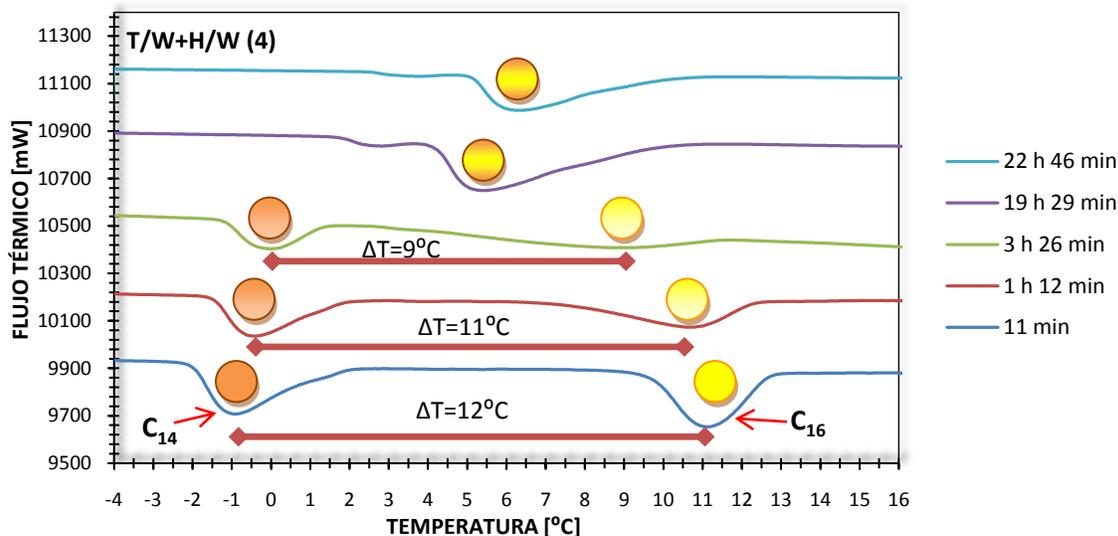


Figura 3.4.d. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (4) con 2% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

La *Figura 3.4.d* esquematiza la difusión molecular de masa entre las gotas de tetradecano (C_{14}) y hexadecano (C_{16}), en la primera medición se observan por separado los picos de cristalización de los alcanos los cuales tienen una diferencia de 12°C . Las siguientes mediciones muestran que conforme pasa el tiempo la temperatura de cristalización de los alcanos cambia debido a que en la población de tetradecano ya hay presencia de hexadecano y viceversa, por lo que la diferencia de temperatura entre estos va disminuyendo. Finalmente se alcanza una concentración de equilibrio y por lo tanto solo hay una temperatura de cristalización. El tiempo al cual alcanzan este equilibrio es a las 19 horas de que se elaboró la emulsión.

La concentración de equilibrio se alcanza a los 5.5°C , de acuerdo a la curva de calibración mostrada en la *Figura 3.4.b* esta temperatura corresponde a la composición de 50% C_{14} -50% C_{16} .

3.4.1.3 Emulsiones elaboradas con 3% de Tween 20

La emulsión mixta elaborada al 3% peso de Tween 20 se analizó a diferentes tiempos y el resultado obtenido se muestra en la Figura 3.4.e.

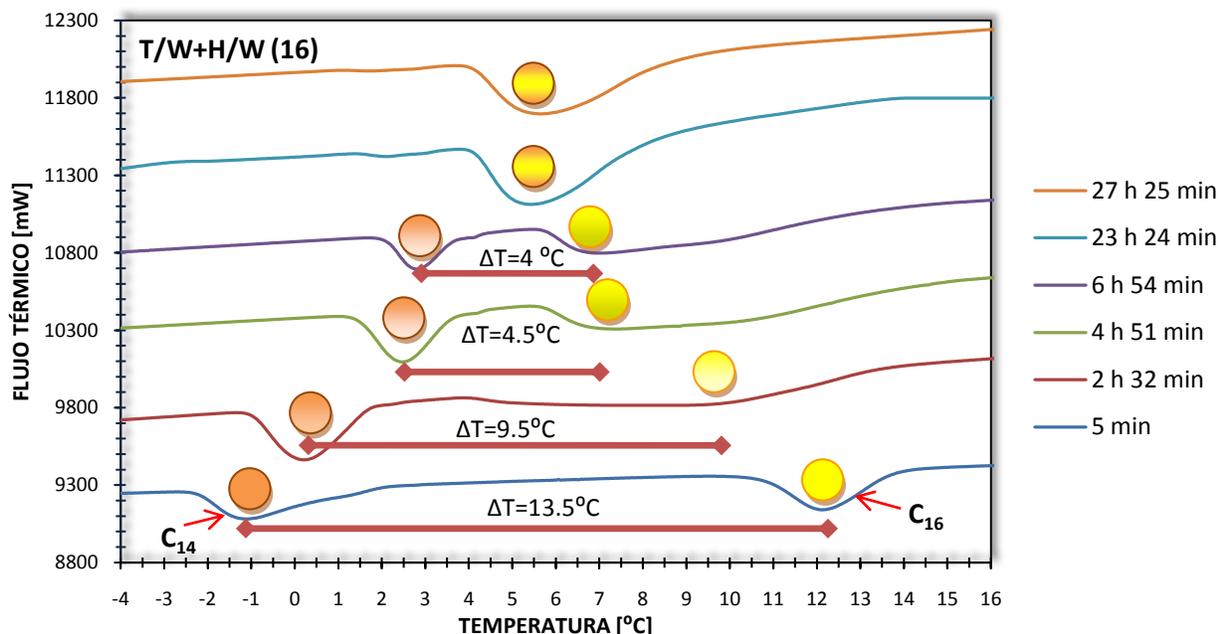


Figura 3.4.e. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (16) con 3% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

La figura anterior muestra que el proceso difusional se lleva a cabo en las emulsiones mixtas con 3% peso de Tween 20. La primera medición muestra dos picos de cristalización, uno que corresponde al tetradecano y el otro al hexadecano. Las siguientes mediciones muestran que los picos de cristalización se van acercando, lo cual indica que hay transferencia de masa entre las gotas de las dos especies. La transferencia continúa hasta que se alcanza una composición de equilibrio en la emulsión mixta la cual se alcanza a los 5.5 °C y según la curva de calibración de la Figura 3.4.b esta temperatura corresponde a la composición de 50% C₁₄ - 50% C₁₆.

3.4.1.4 Emulsiones elaboradas con 4% peso de Tween 20

La emulsión mixta elaborada con 4% peso de Tween 20 se analizó por DSC a diferentes tiempos para monitorear los cambios en las temperaturas de cristalización de la fase dispersa. La evolución medida a través de la DSC se muestra en la *Figura 3.4.f*.

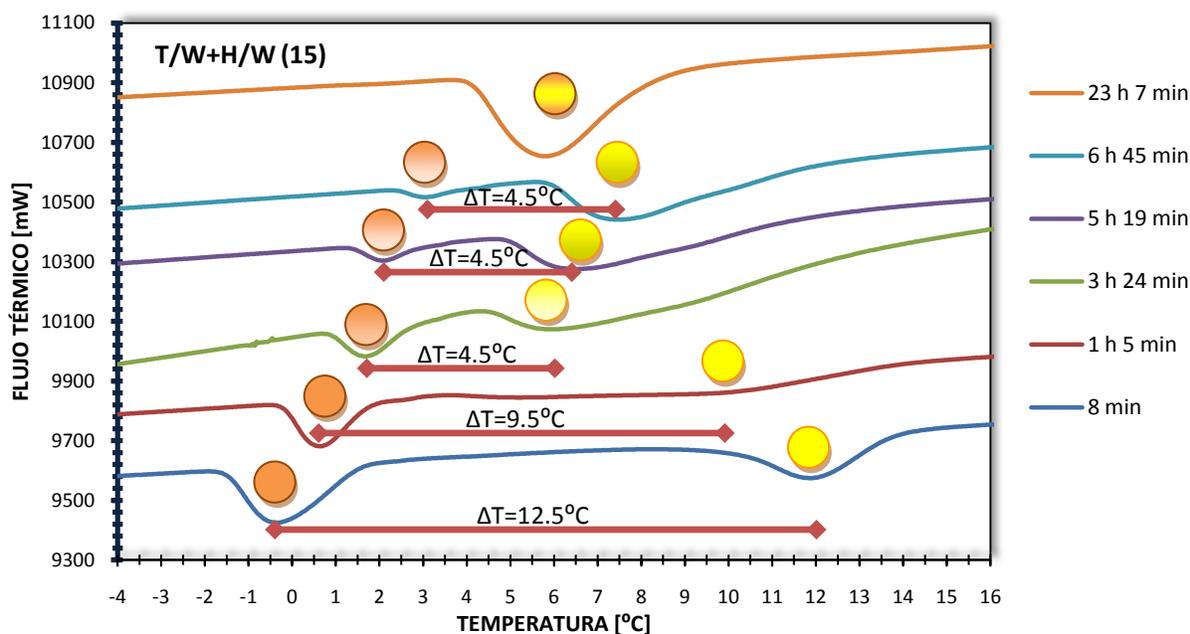


Figura 3.4.f. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (15) con 4% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

La gráfica anterior muestra que con 4% peso de Tween 20 se presenta el proceso de difusión molecular entre las gotas de tetradecano y hexadecano. La primera medición muestra dos picos de cristalización que corresponden a cada uno de los alcanos, conforme la emulsión evoluciona las temperaturas de cristalización cambian hasta que alcanzan la composición de equilibrio. La temperatura a la cual solo aparece un pico de cristalización es de 5.5 °C, la cual según la curva de calibración de la *Figura 3.4.b* corresponde a una composición de 50% C₁₄ - 50% C₁₆.



Las conclusiones que se obtienen del análisis por DSC de las emulsiones elaboradas con Tween 20 son:

1. El tensoactivo Tween 20 favorece la difusión molecular de las fases dispersas.
2. Las emulsiones elaboradas con la concentración de 1% peso de Tween 20 muestran que la transferencia de masa entre las gotas de los alcanos es mas lenta en comparación con las otras concentraciones.
3. La secuencia de termogramas revela que la movilidad del C₁₄ hacia el C₁₆ es más rápida que en sentido opuesto.
4. Adicionalmente, la presencia de micelas del Tween 20 facilita la transferencia del C₁₄ ya que tiene una mayor solubilidad en agua.

3.4.1.5 Emulsiones elaboradas con 0.5 g/L de Synperonic PE/F127

La emulsión mixta elaborada con una concentración de 0.5 g/L de Synperonic PE/F127 se analizó por DSC. La Figura 3.4.g muestra el termograma obtenido.

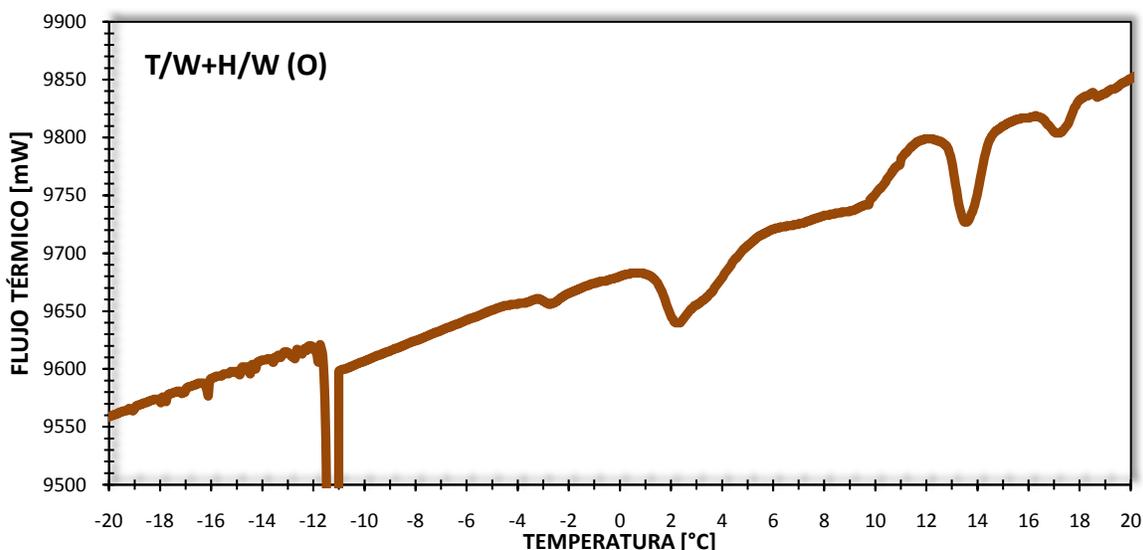


Figura 3.4.g. Termograma de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (O) con 0.5 g/L. de Synperonic PE/F127.

La figura anterior muestra que las emulsiones preparadas con una solución micelar de 0.5 g/L de Synperonic PE/F127 no son estables ya que la línea de flujo térmico muestra varios picos de cristalización, lo cual indica que el tetradecano y el hexadecano cristalizan a diferentes temperaturas debido a que la cantidad de tensoactivo no es suficiente para mantener a los alcanos dentro de su centro hidrofóbico. Lo anterior llevó a utilizar una concentración mayor del Synperonic PE/F127.

3.4.1.6 Emulsiones elaboradas con 1 g/L de Synperonic PE/F127

La primera emulsión preparada con una solución a 1 g/L de Synperonic PE/F127 se monitoreó a diferentes tiempos, los termogramas se muestran en la Figura 3.4.h.

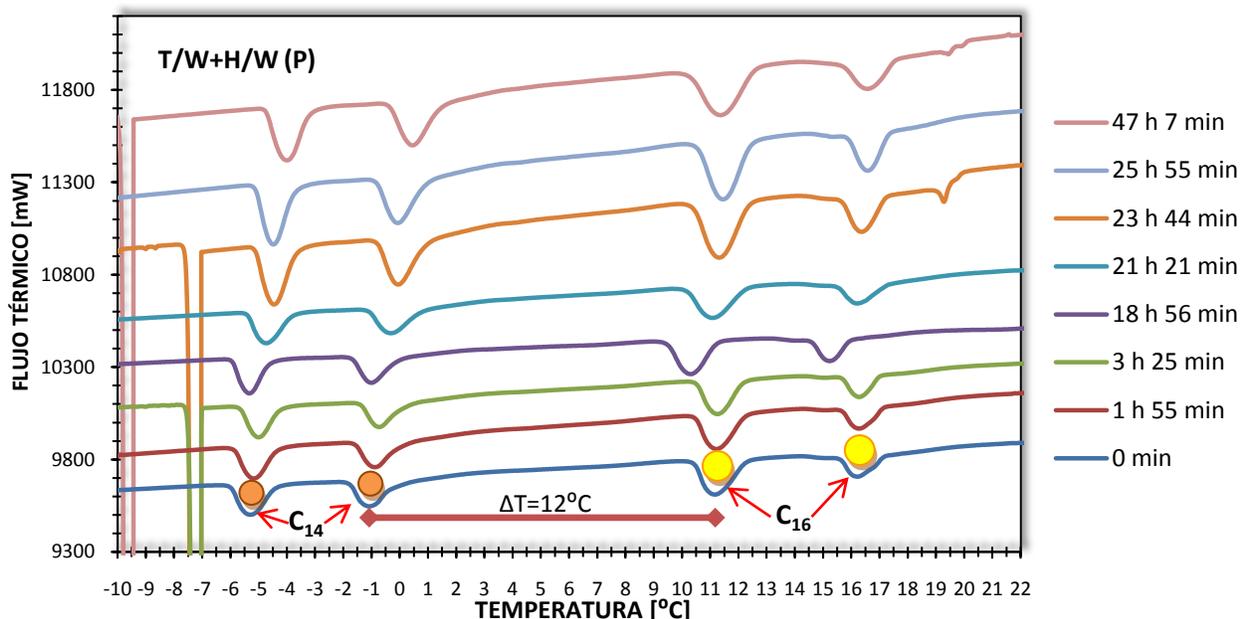


Figura 3.4.h. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (P) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos.

La gráfica anterior muestra un comportamiento no esperado, debido a que en la primera medición se observan cuatro picos de cristalización de los cuales dos corresponden al hexadecano y los otros al tetradecano. El análisis de la emulsión a diferentes tiempos mostró que las respectivas composiciones de las fases dispersas no cambiaron. Los picos de cristalización ocurren sistemáticamente a las temperaturas de la primera muestra.

La primera conclusión que se obtiene de estos resultados es que no hay transferencia de masa entre las gotas de los alcanos. Cabe resaltar que a las 47 horas la emulsión ha perdido su consistencia ya que se observa la separación de fases, una muestra de la emulsión a las 47 horas fue tomada de la fase más densa para ser analizada por DSC.

El termograma muestra que las poblaciones de C_{16} y C_{14} aún se mantienen dispersas. Los cuatro picos que aparecen se atribuyen a que en el momento de la elaboración se forman dos distribuciones de tamaños para el C_{16} y dos para el C_{14} siendo las más grandes las que cristalizan primero y las más pequeñas las que lo hacen después.

Estas distribuciones de tamaños también es posible determinarlas por DLS debido a que para las emulsiones simples aparecen dos distribuciones de tamaños lo que indica que hay dos poblaciones de diferentes tamaños.

La elaboración de una segunda emulsión se llevó a cabo empleando la misma formulación con la finalidad de corroborar el comportamiento de la evolución observada en la primera emulsión mixta. La caracterización de las emulsiones simples que forman parte de la emulsión mixta se presentan en las *Figuras 3.4.i* y *3.4.j*.

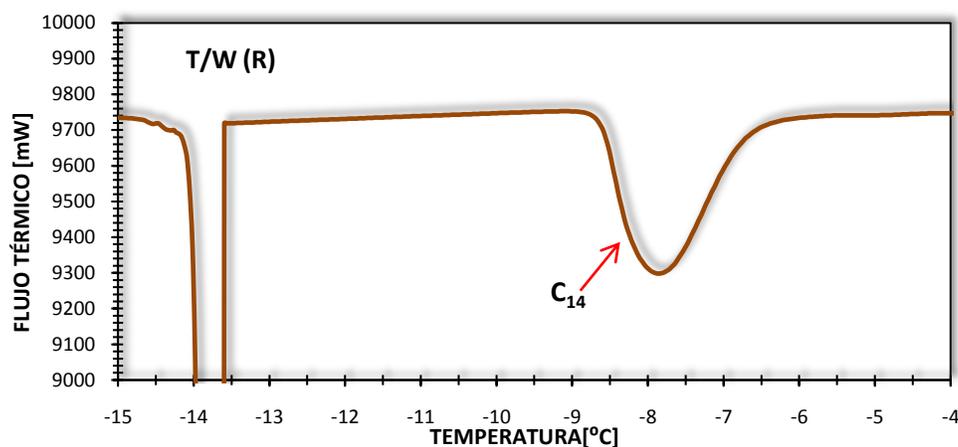


Figura 3.4.i. Termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua (R) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

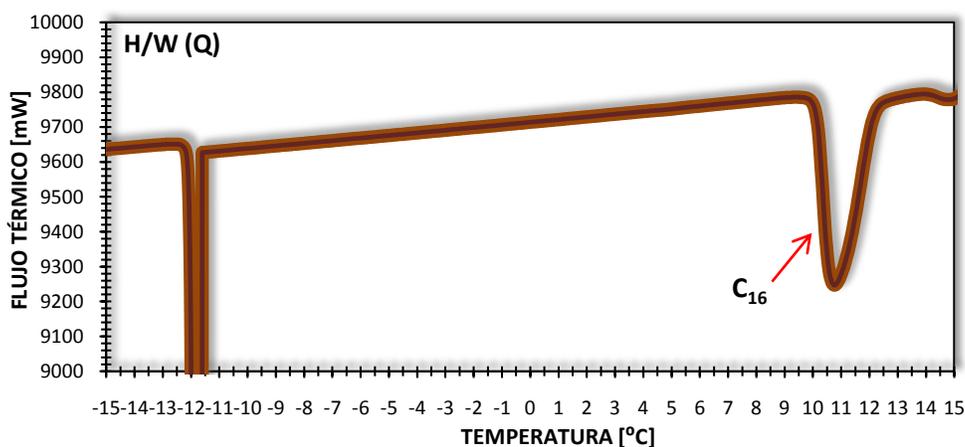


Figura 3.4.j. Termograma de la emulsión simple Hexadecano/Agua (R) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

La *Figura 3.4.i* muestra el termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua en la cual se observa que solo un pico corresponde a la cristalización del C₁₄ a una $T_C = -8^\circ\text{C}$.

La *Figura 3.4.j* corresponde al termograma de la emulsión simple Hexadecano/Agua en la cual se observa también que solo un pico corresponde a la cristalización del C_{16} a una $T_C = 10.5^\circ\text{C}$.

La emulsión mixta se elaboró mezclando las dos emulsiones simples analizadas en las *Figuras 3.4.i* y *3.4.j* elaboradas a 1 g/L de Synperonic PE/F127. La *Figura 3.4.k* muestra la evolución de la emulsión por DSC.

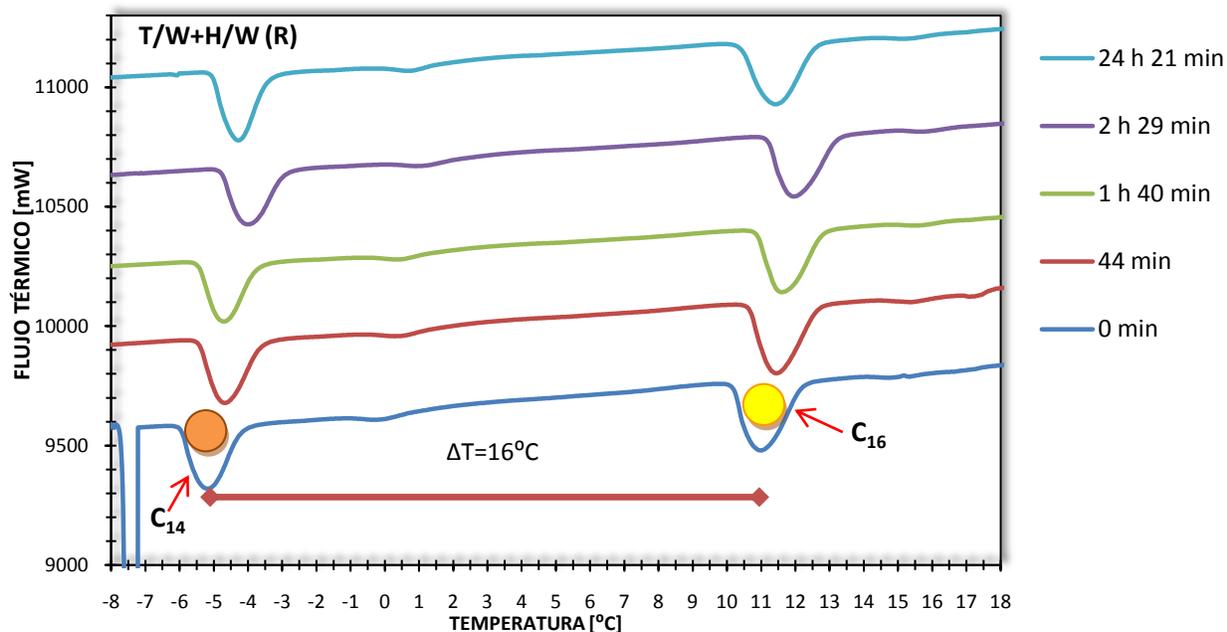


Figura 3.4.k. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (R) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos

Nuevamente se pone en evidencia que no ocurre transferencia de masa entre las micro gotas de las fases dispersas y la diferencia de las temperaturas de cristalización permanece constante.

Las dos emulsiones mixtas analizadas hasta este momento muestran una diferencia en las temperaturas de cristalización de la fase dispersa. En la primera emulsión mixta ocurren cuatro picos de cristalización, mientras que en la segunda emulsión ocurren únicamente dos picos de cristalización, esto significa que tanto el tipo de tensoactivo como el método de elaboración influyen en el número de poblaciones en que se dispersan los alcanos.

El termograma informa que cada pico de perfil gaussiano es una poblacion de microgotas con una temperatura promedio y una distribución de tallas, por lo que la DSC muestra que hay cuatro poblaciones de microgotas para dos especies químicas presentes.

Las Figuras 3.4.l y 3.4.m muestran el análisis por DSC que se realizó a las siguientes emulsiones simples de Tetradecano/Agua y Hexadecano/Agua elaboradas a 1 g/L de Synperonic PE/F127.

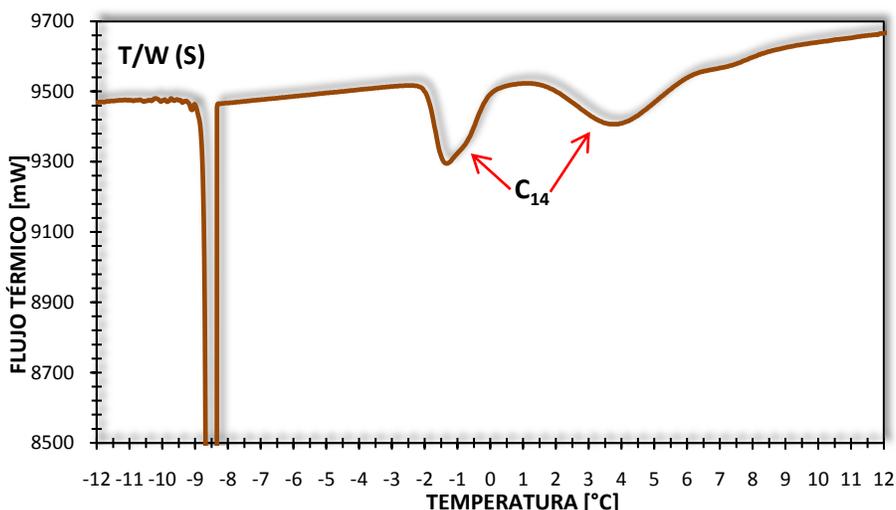


Figura 3.4.l. Termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua (S) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

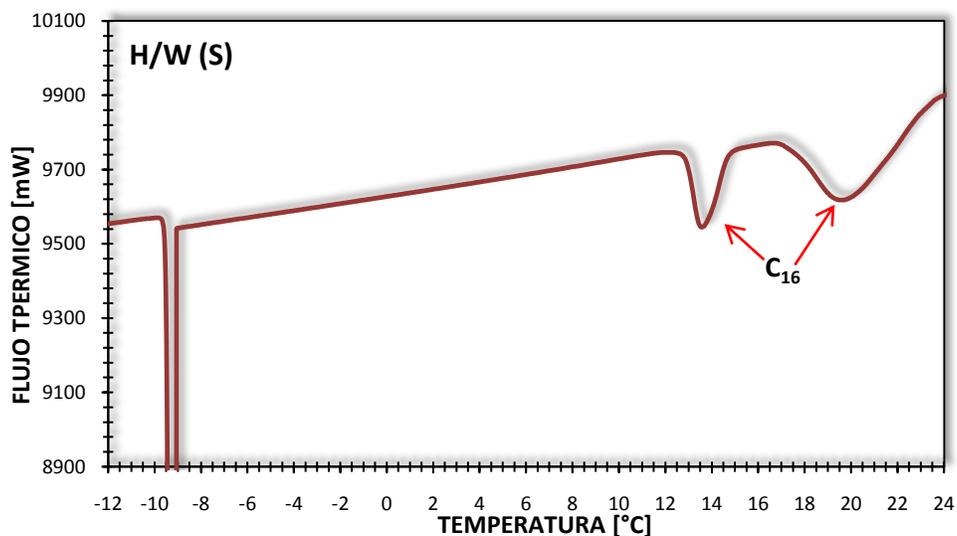


Figura 3.4.m. Termograma de la emulsión simple Hexadecano/Agua (S) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

La *Figura 3.4.l* muestra dos picos de cristalización que corresponden a dos poblaciones de microgotas del C_{14} presentes en la emulsión simple a dos temperaturas de cristalización $T_{C_1} = 3.5^\circ\text{C}$ y $T_{C_2} = -1.5^\circ\text{C}$. La *Figura 3.4.m* muestra un comportamiento similar para la emulsión simple Hexadecano/Agua, las temperaturas a las cuales cristalizan las dos poblaciones de microgotas de C_{16} son $T_{C_1} = 19^\circ\text{C}$ y $T_{C_2} = 13^\circ\text{C}$.

Las emulsiones simples analizadas en las dos figuras anteriores se mezclaron y la *Figura 3.4.n* muestra el seguimiento que se le realizó por DSC a diferentes tiempos.

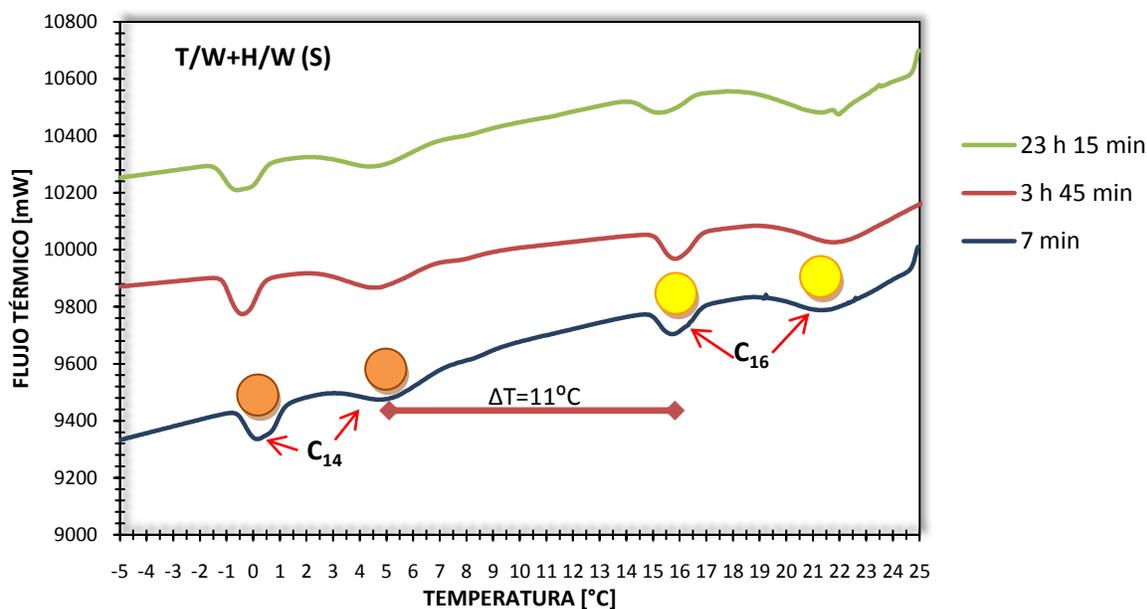


Figura 3.4.n. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (S) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos.

Los termogramas que se muestran en la *Figura 3.4.n* muestran cuatro picos de cristalización, dos corresponden al tetradecano y dos al hexadecano. Los resultados obtenidos de esta emulsión son similares a los que se obtuvieron en la primera experiencia ya que los picos de cristalización no cambian, lo cual indica que el proceso de difusión de masa entre los alcanos no se lleva a cabo y que esto se debe a que el Synperonic PE/F127 dicha transferencia inhibe.

La DSC pone en evidencia que el método de elaboración de las emulsiones con 1 g/L del Synperonic PE/F127 genera de manera aleatoria dos o cuatro poblaciones de microgotas.

Las siguientes emulsiones simples de Tetradecano/Agua y Hexadecano/Agua se analizaron por DSC y los termogramas obtenidos se presentan en las *Figuras 3.4.o* y *3.4.p*.

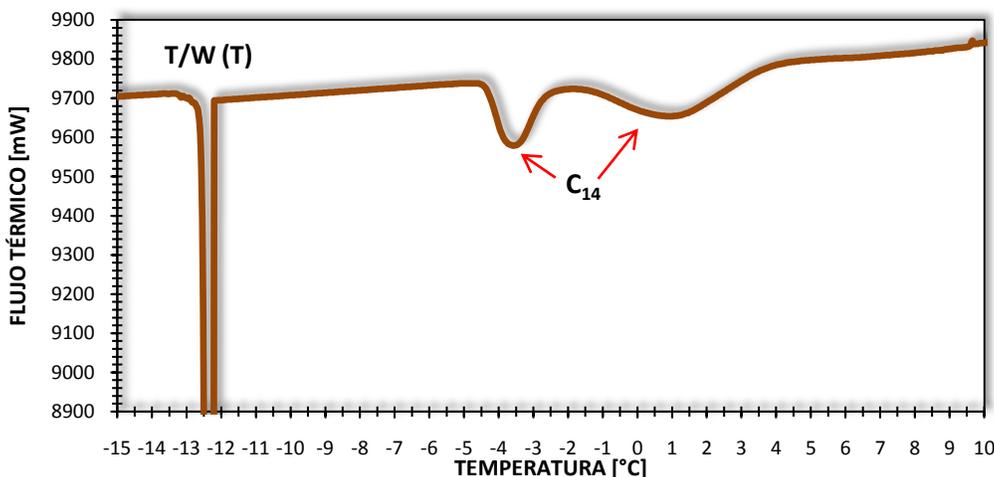


Figura 3.4.o. Termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua (T) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

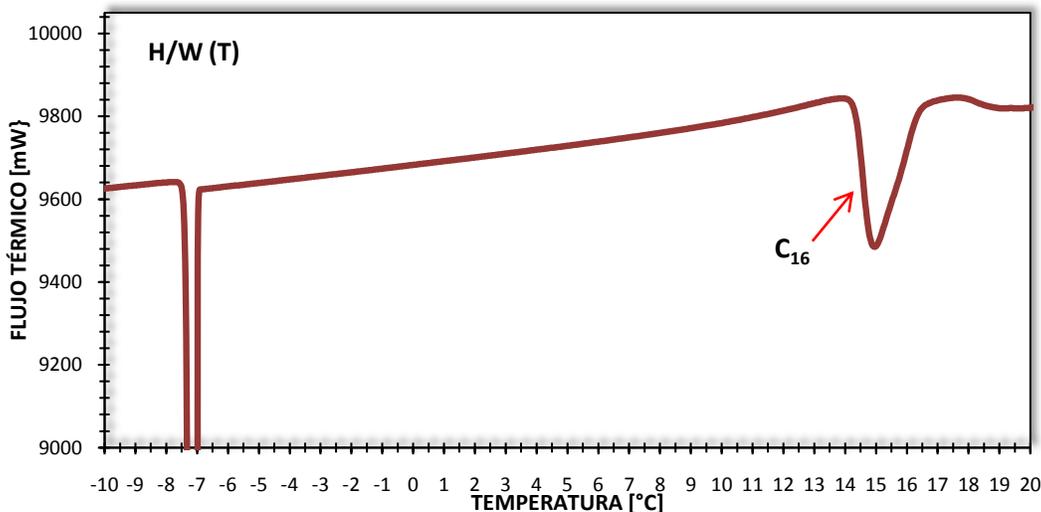


Figura 3.4.p. Termograma de la emulsión simple Hexadecano/Agua (T) con 1 g/L. de Synperonic PE/F127.

La *Figura 3.4.o* muestra dos picos de cristalización para la emulsión simple Tetradecano/Agua uno a una $T_{C_1} = 0.5^{\circ}\text{C}$ y otro a $T_{C_2} = -4^{\circ}\text{C}$. En cambio, la *Figura 3.4.p* muestra solo un pico de cristalización para la emulsión simple Hexadecano/Agua a $T_C = 14.8^{\circ}\text{C}$. Los resultados obtenidos en estos termogramas ponen en evidencia que la generación de una o dos poblaciones de gotas dispersas es un evento aleatorio. Las propiedades del *cipolímero tri-bloque* influyen en tal evento ya que al utilizar el método de elaboración con el Tween 20 se obtiene sistemáticamente una sola población de gotas dispersas.

Las emulsiones simples mostradas en las figuras anteriores se mezclaron para elaborar la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua. El análisis por DSC realizado a esta emulsión mixta a diferentes tiempos se presenta en la *Figura 3.4.q*.

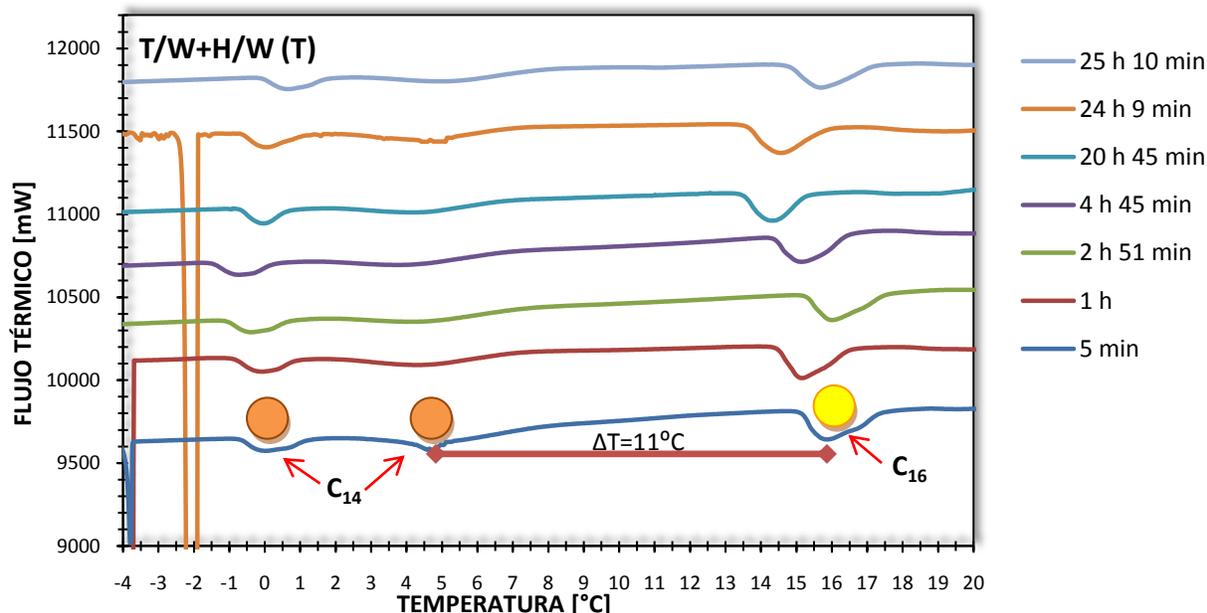


Figura 3.4.q. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (T) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos.

El seguimiento de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua a diferentes tiempos muestra dos picos de cristalización para el tetradecano y un pico del hexadecano lo cual concuerda con las medidas hechas a las emulsiones simples. Los termogramas muestran que no hay transferencia de masa entre las gotas de tetradecano y hexadecano, lo cual concuerda con los que ya se presentó anteriormente y por lo tanto se concluye que el *co-polímero tri-bloque Synperonic PE/F127* inhibe la difusión de masa pero no evita el rompimiento de la emulsión.

Las conclusiones que se obtienen de las emulsiones elaboradas con 1 g/L del Synperonic PE/F127 son:

- El método de elaboración de la emulsión simple al utilizar la formulación con el *Synperonic PE/F127* puede generar dos poblaciones de gotas dispersas. La generación de una o dos poblaciones dispersas es un evento aleatorio.

- El que aparezcan dos o cuatro picos depende del tipo de tensoactivo utilizado ya que el *Synperonic PE/F127* no es un tensoactivo convencional sino un *co-polímero tri-bloque*.
- Las temperaturas de cristalización de las fases dispersas en las emulsiones mixtas permanecen constantes por lo que el *Synperonic PE/F127* no permite la difusión molecular entre las gotas de C_{14} y C_{16} .
- El *Synperonic PE/F127* mantiene bien encapsulados los alcanos.

3.4.1.7 Emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127*

Las emulsiones simples de Tetradecano/Agua y Hexadecano/Agua elaboradas con 1.5 g/L del *Synperonic PE/F127* se analizaron por DSC. Los termogramas obtenidos se presentan en las Figuras 3.4.r y 3.4.s respectivamente.

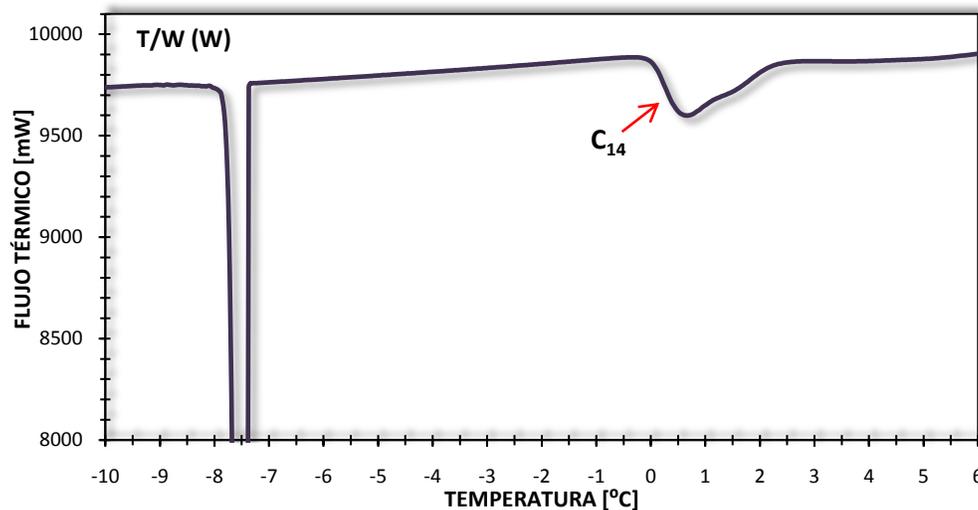


Figura 3.4.r. Termogramas de la emulsión simple Tetradecano/Agua (W) con 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127* obtenidos a diferentes tiempos.

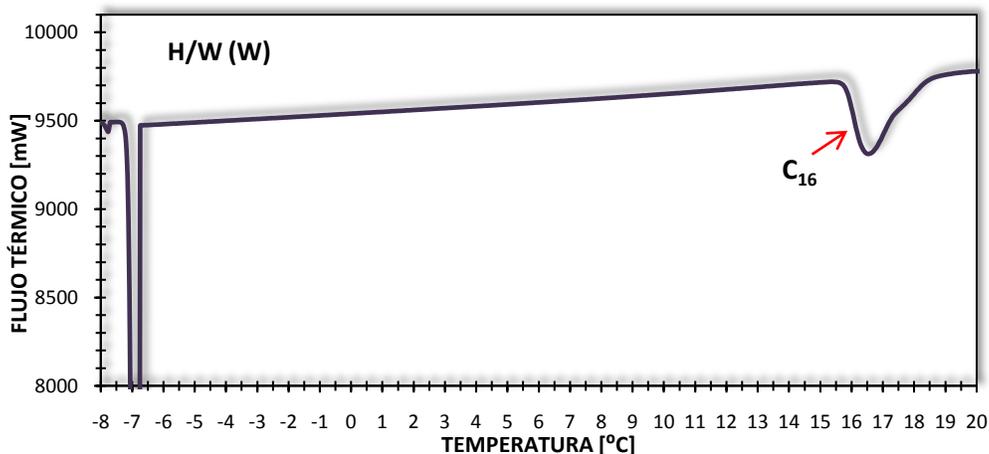


Figura 3.4.s. Termogramas de la emulsión simple Hexadecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos.

El termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua muestra un solo pico de cristalización a una $T_c = 0.5^\circ\text{C}$. Lo mismo se observa para la emulsión simple Hexadecano/Agua, donde la $T_c = 16.3^\circ\text{C}$.

Las emulsiones simples analizadas se mezclaron para elaborar la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua. La emulsión mixta a 50% volumen de la emulsión T/W (W) y 50% volumen de la emulsión H/W (W) se analizó por DSC tomando muestras a diferentes tiempos y los resultados se presentan en la Figura 3.4.t.

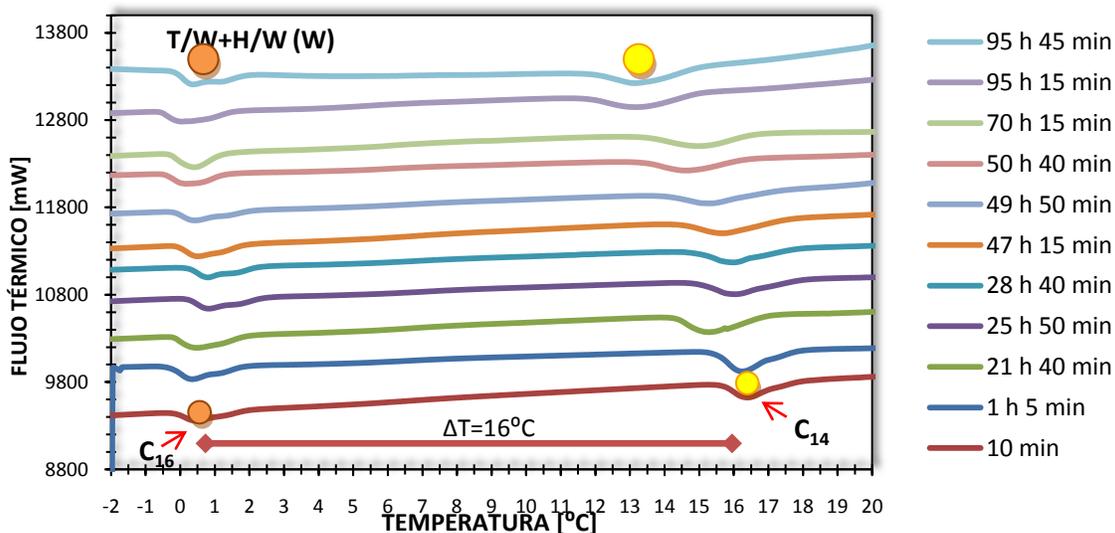


Figura 3.4.t. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 obtenidos a diferentes tiempos.

El seguimiento mostrado en la gráfica anterior muestra que solo aparecen dos picos de cristalización uno que corresponde al C_{14} y otro al C_{16} , también se observa que las temperaturas de cristalización permanecen constantes lo que indica que el *Synperonic PE/F127* no permite la difusión molecular entre las fases dispersas.

La siguiente emulsión mixta elaborada con 1.5 g/L del *Synperonic PE/F127* se analizó también por DSC y los termogramas obtenidos se presentan en la *Figura 3.4.u*.

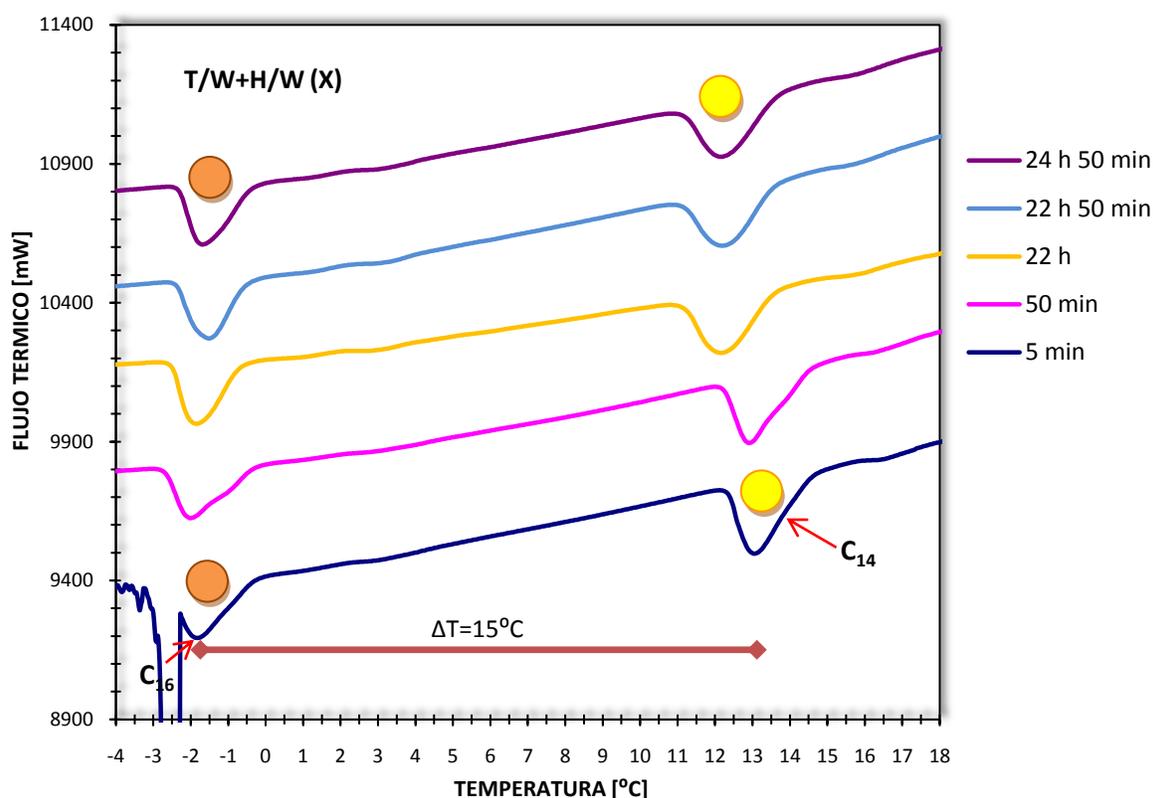


Figura 3.4.u. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (X) con 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127* obtenidos a diferentes tiempos.

La gráfica anterior muestra que con una solución micelar a 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127* solo aparecen dos picos y las temperaturas de cristalización de estos permanecen constantes, lo que indica que el tensoactivo inhibe la difusión molecular del tetradecano y el hexadecano.

Las conclusiones que se tienen de las emulsiones elaboradas con 1.5 g/L del *Synperonic PE/F127* son:

- Las emulsiones mixtas elaboradas con la concentración de 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127* presentan solo dos picos de cristalización uno que corresponde al tetradecano y otro al hexadecano.
- Las temperaturas de cristalización de las fases dispersas permanecen constantes a través del tiempo.
- Las emulsiones preparadas con el *Synperonic PE/F127* muestran que el tensoactivo inhibe la transferencia de masa entre las gotas de los alcanos.

3.4.1.8 Emulsiones elaboradas con 2.36 g/L de SDS

Las emulsiones elaboradas con el tensoactivo iónico *SDS* a una concentración de 2.36 g/L se analizaron por DSC para comparar los resultados con los obtenidos con los tensoactivos no-iónicos Tween 20 y *Synperonic PE/F127*.

Los termogramas de las emulsiones simples se presentan en las *Figuras 3.4.1* y *3.4.2*.

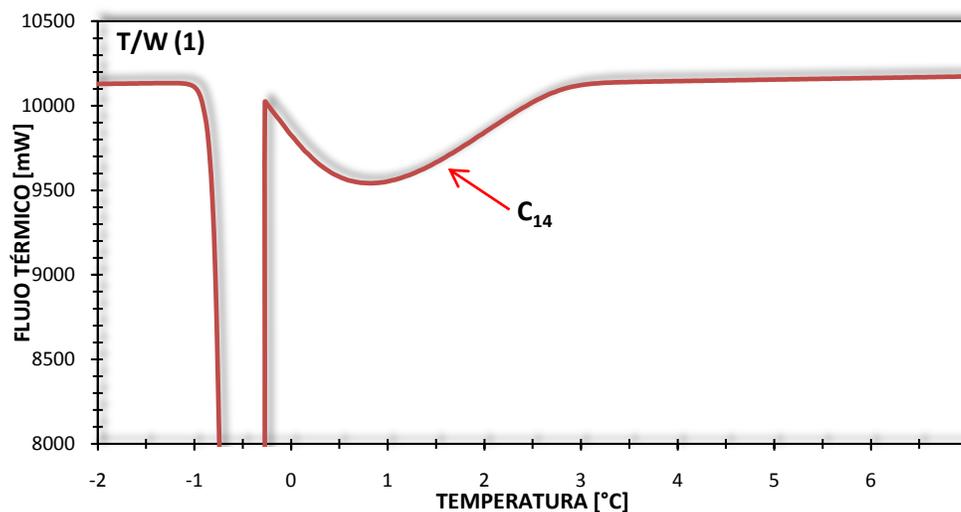


Figura 3.4.1. Termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua (1) con 2.36 g/L. de SDS.

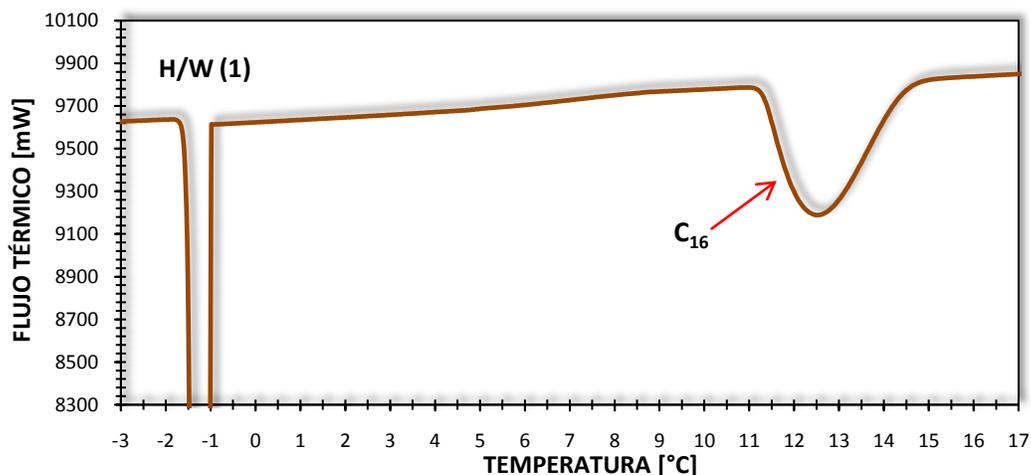


Figura 3.4.2. Termograma de la emulsión simple Hexadecano/Agua (1) con 2.36 g/L. de SDS.

La Figura 3.4.1 muestra el termograma de la emulsión simple Tetradecano/Agua donde se observa el pico de cristalización del tetradecano a una $T_C = 0.6^\circ\text{C}$. La Figura 3.4.1.2 que la temperatura de cristalización del hexadecano es de $T_C = 12^\circ\text{C}$.

Las emulsiones simples analizadas anteriormente se mezclaron para elaborar la emulsión mixta, el análisis de la emulsión mixta por DSC tomando muestras a diferentes tiempos se presenta en la Figura 3.4.3.

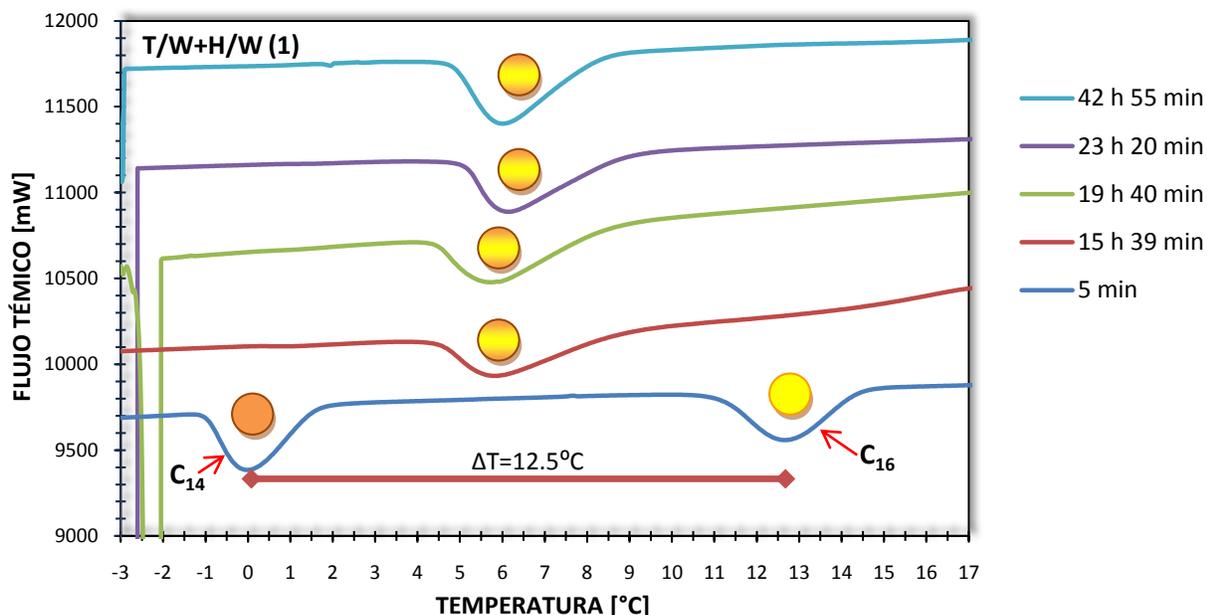


Figura 3.4.3. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (1) con 2.36 g/L de SDS obtenidos a diferentes tiempos.

La figura anterior que con 2.36 g/L de SDS hay transferencia de masa entre las microgotas de las fases dispersas. La concentración de equilibrio se logra a las 15 horas de que se elaboró la emulsión, la temperatura a la cual cristaliza es de $T_C = 5.5^\circ\text{C}$ y de acuerdo a la curva de calibración mostrada en la *Figura 3.4.3* esta temperatura corresponde a $50\%C_{14}-50\%C_{16}$.

La siguiente emulsión mixta elaborada con 2.36 g/L de SDS se analizó tomando una muestra en intervalo de tiempo más corto que en la emulsión anterior. Los resultados se presentan en la *Figura 3.4.4*.

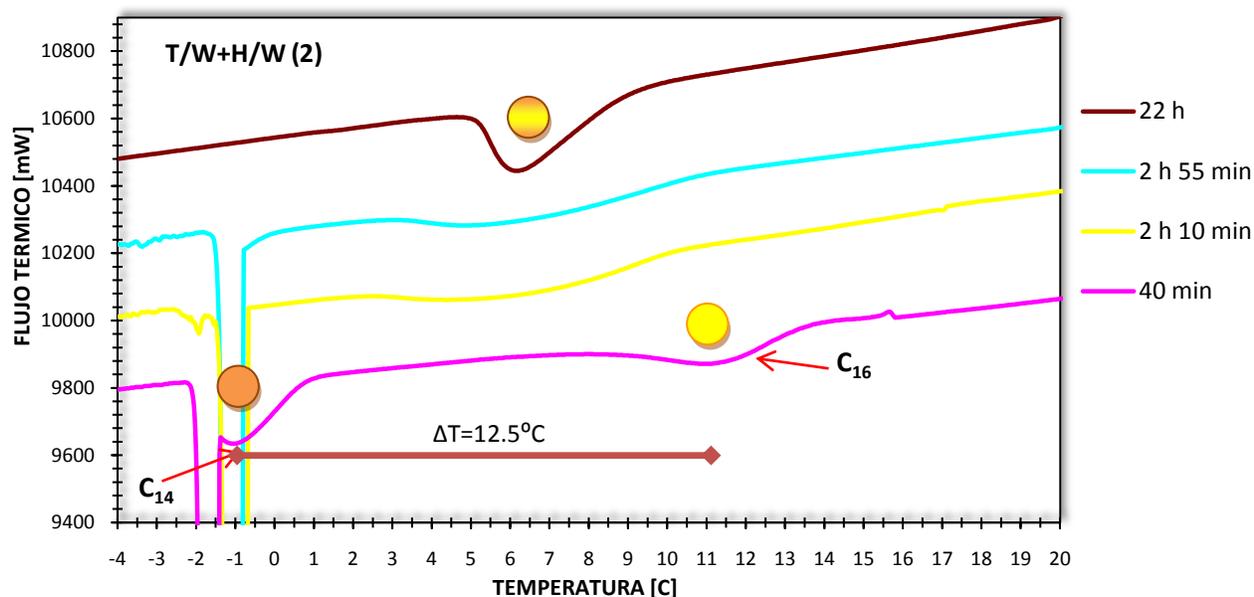


Figura 3.4.4. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (1) con 2.36 g/L de SDS obtenidos a diferentes tiempos.

La figura anterior muestra en la primera medición dos picos de cristalización uno que corresponde al tetradecano y otro al hexadecano. Las siguientes mediciones solo muestran un pico de cristalización lo cual indica que después de dos horas se llega a la concentración de equilibrio.

La temperatura a la cual cristaliza un solo pico es a $T_C = 5.5^\circ\text{C}$ y de acuerdo a la curva de calibración mostrada en la *Figura 3.4.3* esta temperatura corresponde a $50\%C_{14}-50\%C_{16}$.



Las conclusiones a las que se llega de las emulsiones elaboradas con 2.36 g/L de SDS son:

- El tiempo en el cual se alcanza la concentración de equilibrio es de 2 horas y en comparación con el Tween 20, que la alcanza después de 20 horas, el proceso de difusión molecular es más rápido.
- El tensoactivo iónico SDS en comparación con el Tween 20 acelera la difusión molecular entre las fases dispersas. La propiedad iónica del SDS genera repulsiones electrostáticas que provocan mayor difusión molecular.



3.4.2 ESTUDIO DE EMULSIONES POR DLS

Las emulsiones se analizaron mediante la técnica de DLS para determinar y cuantificar por medio del diámetro de las partículas dispersas la maduración denominada “Ostwald ripening”. La difusión molecular de masa de las partículas más pequeñas en dirección a las más grandes es el proceso “Ostwald ripening”, el gradiente o potencial impulsor que da origen a la transferencia de masa es la alta presión al interior de las partículas mas pequeñas. Así, el cambio en el diámetro promedio de una población de gotas puede ocurrir incluso sin la necesidad de que exista un gradiente de concentración.

La cuantificación de la tasa de cambio de la maduración se lleva a cabo analizando la relación entre el radio promedio de la fase dispersa elevada al cubo y el tiempo. La pendiente de dicha relación define la velocidad del proceso Oswald ripening o difusión de masa de la población de gotas pequeñas a favor de las más grandes (*Ecuación 18, pág. 28*).

Las emulsiones simples analizadas por DLS se elaboraron con 15% volumen de tetradecano o hexadecano disperso en 75% volumen de solución micelar a diferentes concentraciones del tensoactivo. Las emulsiones mixtas contenían 50% volumen de la emulsión simple de tetradecano y 50% volumen de la emulsión simple de hexadecano.

Los resultados se agruparon de acuerdo al tipo y a la concentración de tensoactivo utilizado.

3.4.2.1 Emulsiones elaboradas con 1% peso de Tween 20

Las primeras mediciones de las emulsiones con 1% peso de Tween 20 se llevaron a cabo:

- Sin diluir.
- Diluyendo las emulsiones simples en 2 mL de solución micelar a 0.005% peso de Tween 20.

La *Figura 3.4.5* muestra las distribuciones de tamaños de una emulsión simple de Tetradecano/Agua (5) medida sin diluir.

Medición al $t=0$ min.	
Número de Medida	Diámetro promedio [nm]
1	317.1
2	310.8
3	312.3
PROMEDIO	313.4

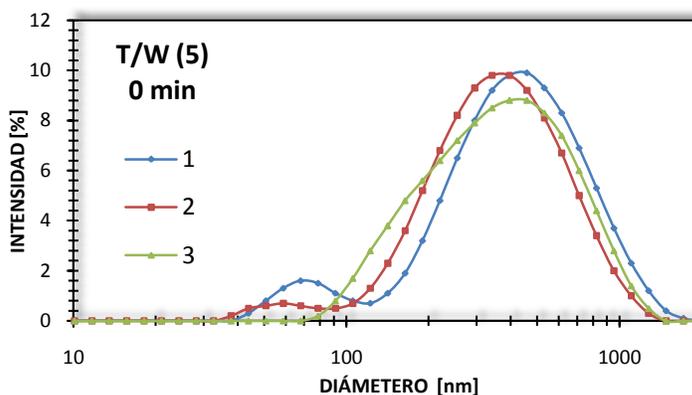


Figura 3.4.5 Distribución de tamaños de una emulsión simple de Tetradecano/Agua (5) con 1% peso de Tween 20 al tiempo 0 min medida sin diluir.

La figura anterior es una de las distribuciones obtenidas para las emulsiones elaboradas con 1% peso de Tween 20. Las otras distribuciones obtenidas para esta emulsión se muestran en el Anexo 2.

La *Tabla 3.4.1* muestra los radios promedios de una emulsión simple de Tetradecano/Agua (6) medidos a diferentes tiempos y *sin diluir*.

Tabla 3.4.1. Radios promedio elevados al cubo de una emulsión simple de Tetradecano/Agua (6) medida a diferentes tiempos *sin diluir*.

SIN DILUIR			
Tiempo [min]	r_{promedio} [nm]	$(r_{\text{promedio}})^3$ [nm ³]	$(r_{\text{promedio}})^3 \times 10^6$ [nm ³]
2	160.45	4130657.29	4.13065729
49	162.1	4259406.06	4.25940606
92	164.6	4459534.14	4.45953414
128	167.45	4695214.69	4.69521469
179	170	4913000	4.913

La tabla anterior presenta el análisis realizado a los radios promedio de las emulsiones ya que estos se elevan al cubo para observar si hay un comportamiento lineal lo cual indica que el fenómeno de desestabilización que se lleva a cabo es la Maduración de Ostwald. La *Figura 3.4.6* muestra la gráfica de la tabla anterior.

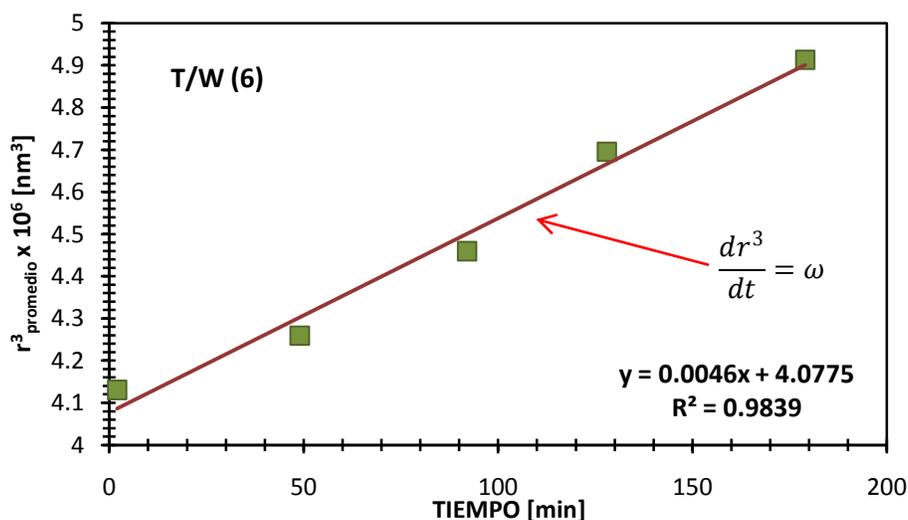


Figura 3.4.6. Representación gráfica de los radios promedio elevados al cubo obtenidos a diferentes tiempos sin diluir.

La *Figura 3.4.6* muestra que el cambio de los radios promedio al cubo con respecto al tiempo es igual a una constante, esta constante es el valor de la pendiente y es la velocidad con la cual se lleva a cabo la Maduración de Ostwald. Los datos también muestran un comportamiento lineal y por lo tanto se asegura que el proceso de desestabilización que se lleva a cabo es la Maduración de Ostwald.

La *Tabla 3.4.2* muestra los radios promedio elevados al cubo de una emulsión simple de Tetradecano/Agua a diferentes tiempos. La medida se realizó diluyendo cuatro gotas de la emulsión en dos mL de 0.005% peso de Tween 20.

Tabla 3.4.2. Radios promedio elevados al cubo de una emulsión simple de Tetradecano/Agua (6) medida a diferentes tiempos *diluyendo cuatro gotas de emulsión en 2 mL de solución micelar a 0.005% peso de Tween 20.*

EMULSIÓN DILUIDA			
Tiempo [min]	r_{promedio} [nm]	$(r_{\text{promedio}})^3$ [nm ³]	$(r_{\text{promedio}})^3 \times 10^6$ [nm ³]
37	124.3	1920495.91	1.92049591
79	129.15	2154186.16	2.15418616
121	131.6	2279122.5	2.2791225
168	136.8	2560108.03	2.56010803
217	141.1	2809189.53	2.80918953

Los datos de la tabla anterior se muestran de manera gráfica en la *Figura 3.4.8*.

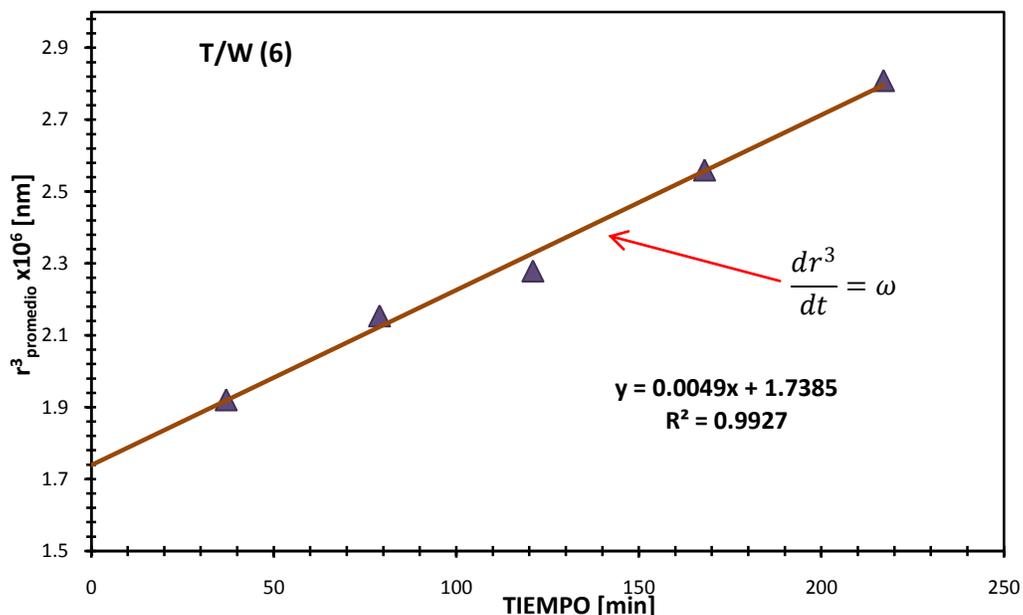


Figura 3.4.8 Representación gráfica de los radios promedios elevados al cubo obtenidos a diferentes tiempos diluida.

La gráfica anterior muestra que los radios promedios elevados al cubo con respecto al tiempo tiene un comportamiento lineal y por lo tanto el valor de la pendiente $\omega = 0.039 \text{ nm}^3 \text{ hr}^{-1}$ es la velocidad de la Maduración de Ostwald.

Las emulsiones elaboradas con 2 y 3% peso de Tween 20 también se midieron diluyendo y sin diluir, los resultados se muestran en el Anexo 3.

Los resultados obtenidos muestran que el *Zetasizer Nano* de *Malvern Instruments* es capaz de determinar los radios promedio de las emulsiones aunque estén sean opacas, es decir, no es necesario diluir. Por lo tanto las siguientes medidas se realizaron sin diluir la muestra.

La emulsión Tetradecano/Agua (23) fue analizada por DLS y se monitorearon sus radios promedio en un rango de tiempo de 1200 horas, la *Figura 3.4.9* muestra la distribución de tamaños a diferentes tiempos.

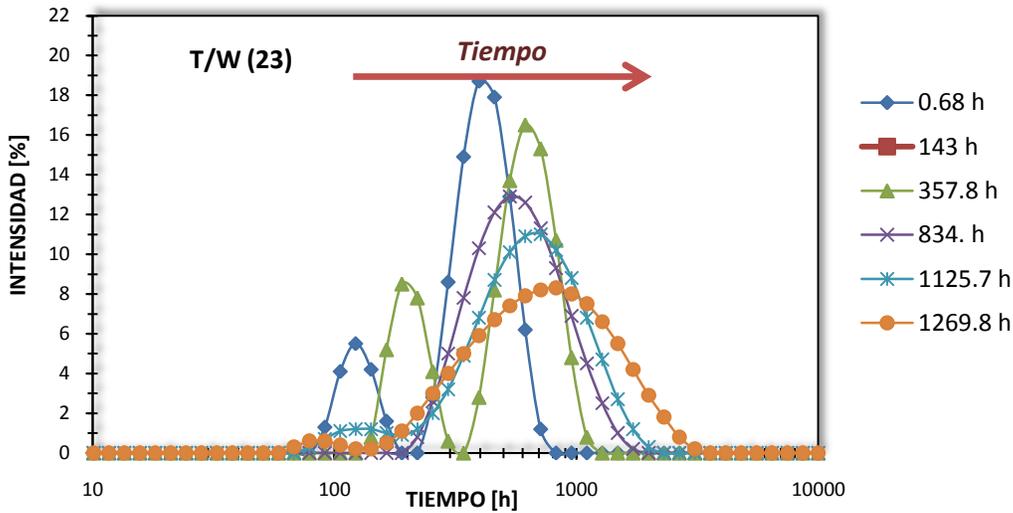


Figura 3.4.9 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Tetradecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

La figura anterior muestra que conforme la emulsión evoluciona las distribuciones de tamaños aumenta, lo que indica que las gotas más pequeñas van disolviéndose en la fase continua y pasan a formar parte de las más grandes.

La *Figura 3.4.10* muestra el cubo de los radio promedio con respecto al tiempo. Los datos mostrados corresponden al promedio de tres medidas tomadas y las barras de error corresponden a su desviación estándar, lo mismo se hizo en las siguientes emulsiones.

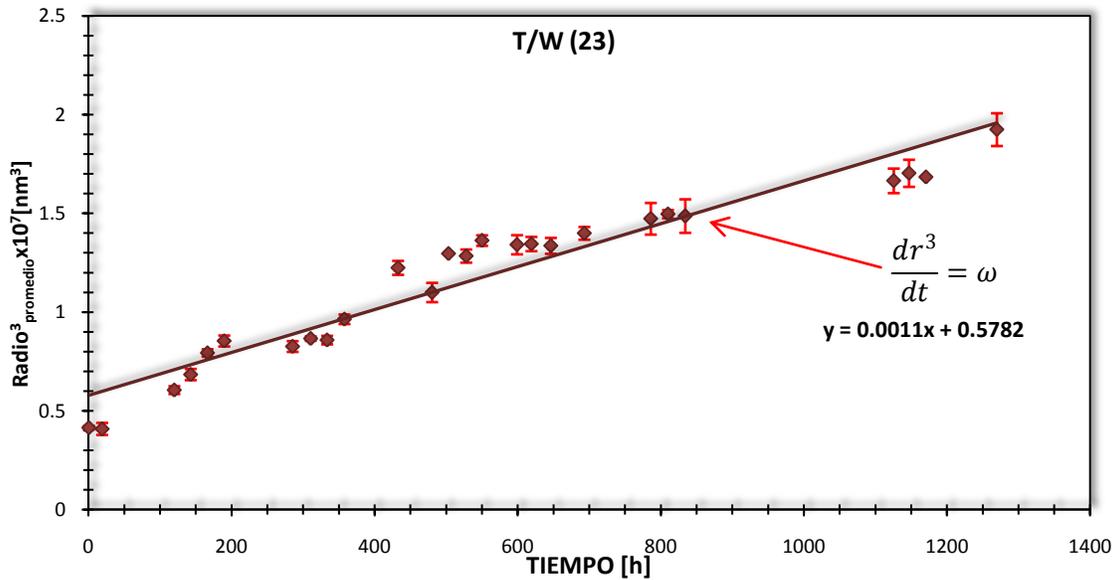


Figura 3.4.10 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20.

La gráfica anterior muestra un comportamiento lineal de los radios elevados al cubo con respecto al tiempo. El valor de la pendiente es $\omega = 0.0011 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ y este es el valor de la velocidad de Maduración de Ostwald para esta emulsión.

La siguiente emulsión analizada es la emulsión simple Hexadecano/Agua (23), *Figura 3.4.11* muestra sus distribuciones de tamaño a diferentes tiempos.

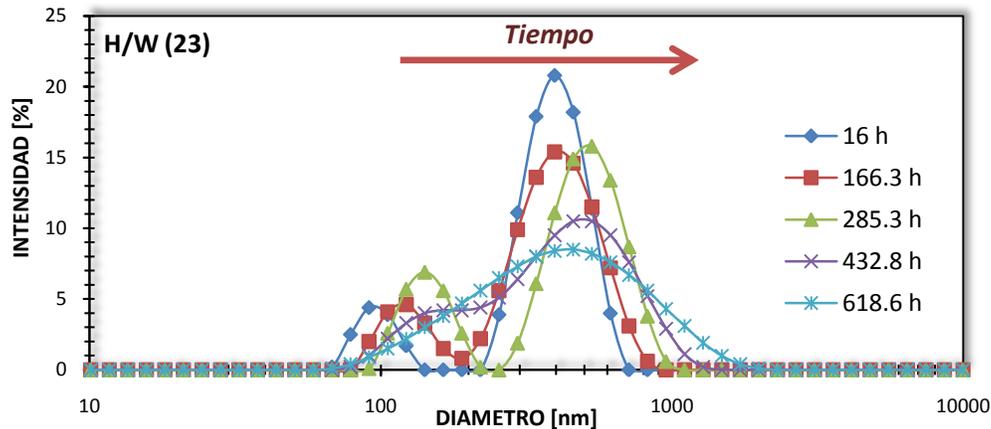


Figura 3.4.11 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

La gráfica anterior muestra que la distribución de tamaños aumenta por lo que la Maduración de Ostwald se llevó a cabo en esta emulsión, para determinar la velocidad con la que se lleva a cabo se grafica el cubo de los diámetros promedio con respecto al tiempo lo cual se encuentra en la *Figura 3.4.12*.

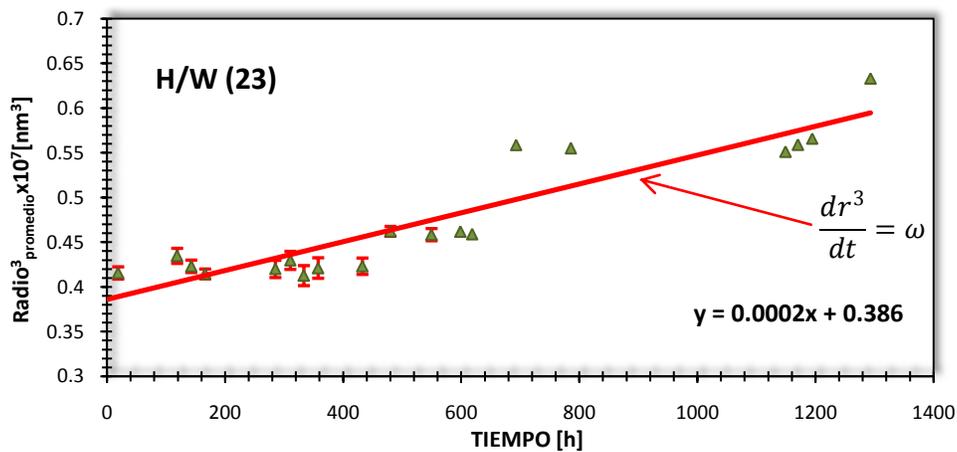


Figura 3.4.12 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20.

La gráfica anterior muestra que la velocidad de la Maduración de Ostwald es $\omega = 0.0002 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$ para la emulsión simple Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20.

La emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (23) fue elaborada con las emulsiones simples analizadas anteriormente. La *Figura 3.4.13* muestra las distribuciones de tamaño para esta emulsión mixta con 1% peso de Tween 20.

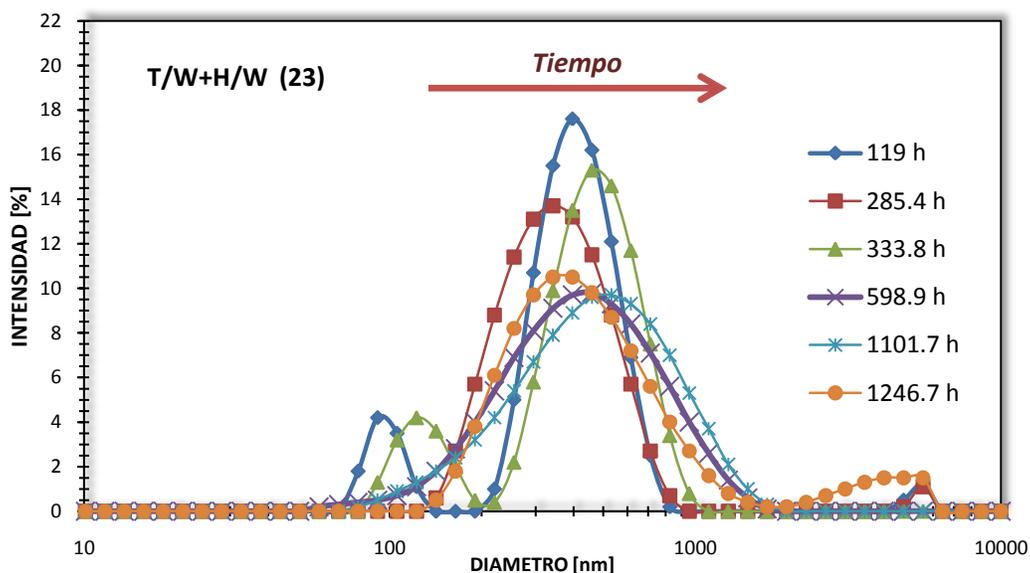


Figura 3.4.13 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

La gráfica anterior muestra como en los casos anteriores que la distribución de tamaños aumenta conforme la emulsión evoluciona por lo que la Maduración de Ostwald se llevó a cabo en esta emulsión.

La *Figura 3.4.14* muestra el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo para esta emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20.

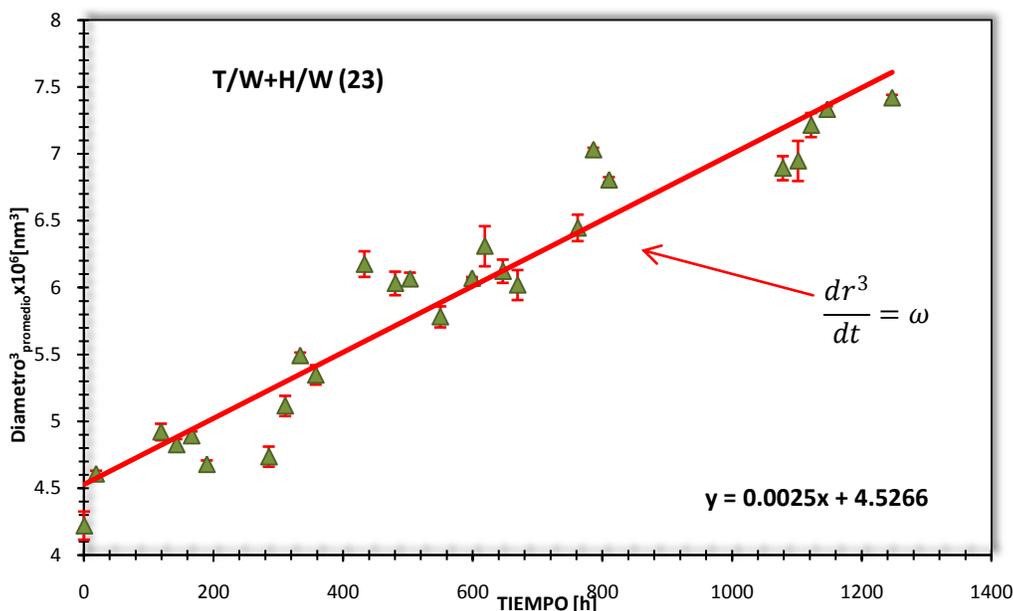


Figura 3.4.14 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (23) con 1% peso de Tween 20.

La gráfica anterior muestra que el cubo de los radios promedio tiene un comportamiento lineal con respecto al tiempo en la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (23). Los procesos responsables del cambio de los diámetros son la difusión molecular impulsada por gradiente de concentración y la Maduración de Ostwald generada por gradiente de tamaño de partícula. La Maduración de Ostwald ocurre a una velocidad $\omega = 0.0025 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ en esta emulsión mixta.

3.4.2.2 Emulsiones elaboradas con 2% peso de Tween 20

Las emulsiones simples de Tetradecano/Agua (22) y Hexadecano/Agua (22) elaboradas con 2% peso de Tween 20 se analizaron a diferentes tiempos para obtener sus radios promedio con respecto al tiempo. La emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (22), elaborada con las emulsiones anteriores, también se analizó por DLS y se obtuvieron sus distribuciones de tamaño y sus radios promedio.

Las Figuras 3.4.15 y 3.4.16 muestran las distribuciones de tamaños y el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo de la emulsión simple Tetradecano/Agua (22).

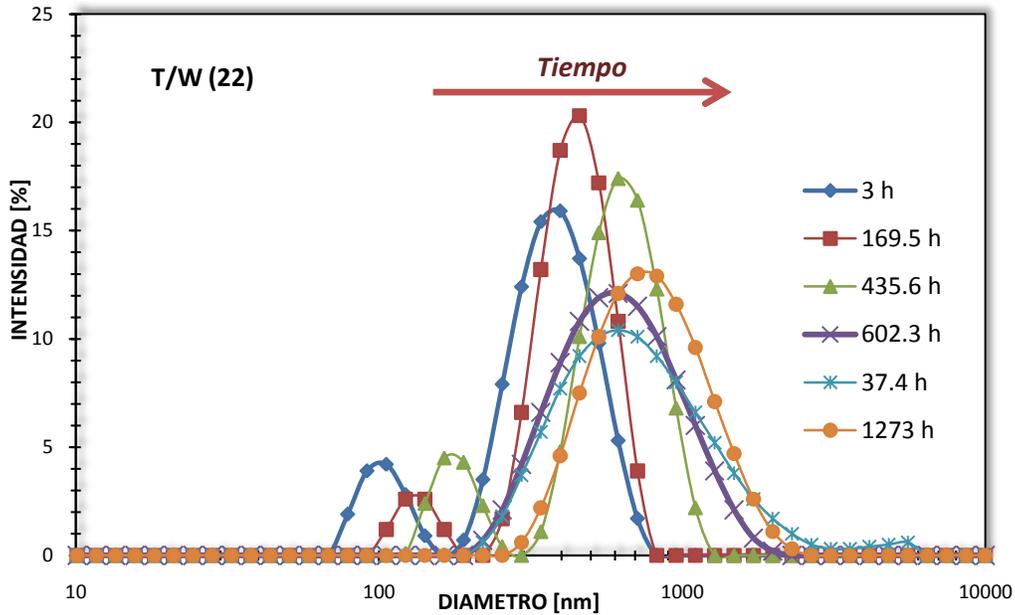


Figura 3.4.15 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Tetradecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

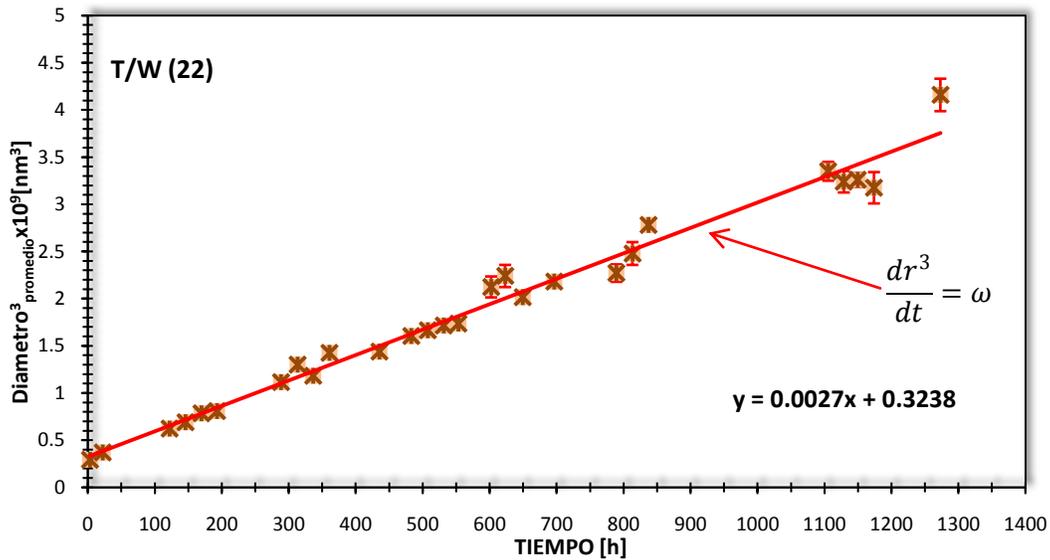


Figura 3.4.16 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20.

Las distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20 presentan que las gotas más pequeñas de C_{14} se disuelven en la fase continua y engrosan las de mayor tamaño por lo que la Maduración de Ostwald se lleva a cabo. La velocidad con la que las gotas mas pequeñas se difunden es $\omega = 0.0027 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$.

Las distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano/Agua (22) y la dependencia de los radios al cubo con el tiempo se muestran en las Figuras 3.4.17 y 3.4.18.

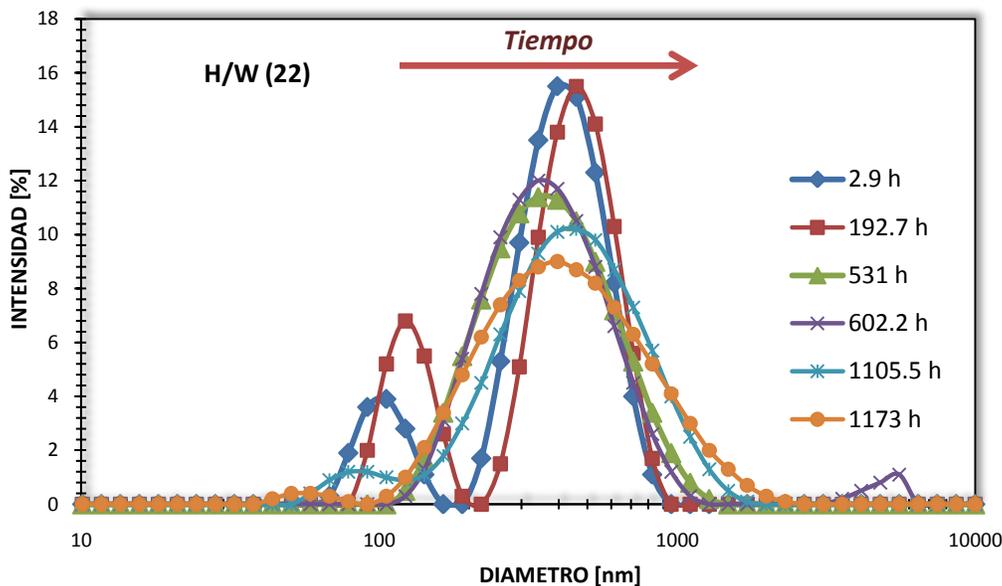


Figura 3.4.17 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Hexadecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

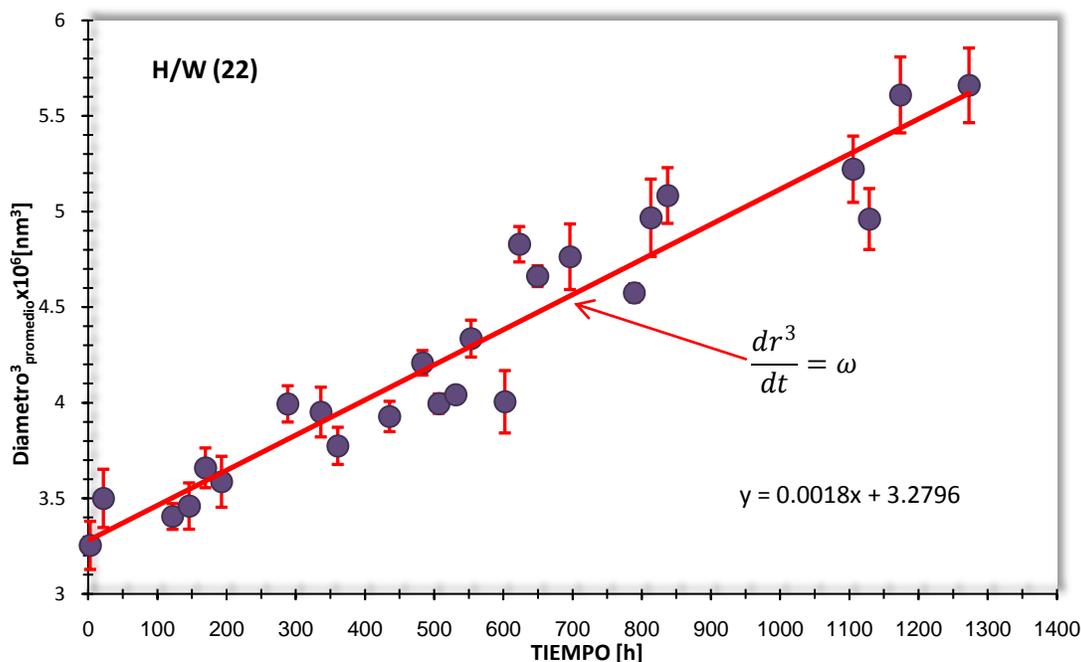


Figura 3.4.18 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20.

Las distribuciones de tamaño para esta emulsión muestran que la Maduración de Ostwald se lleva a cabo ya que las distribuciones de tamaño de las partículas mas pequeñas tienden a la derecha. La velocidad con que este fenómeno de desestabilización se lleva a cabo para este caso es $\omega = 0.0018 \text{ nm}^3\text{hr}^{-1}$.

Las siguientes figuras corresponden a las distribuciones de tamaños y la relación del cubo de los radios promedio con el tiempo de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (22).

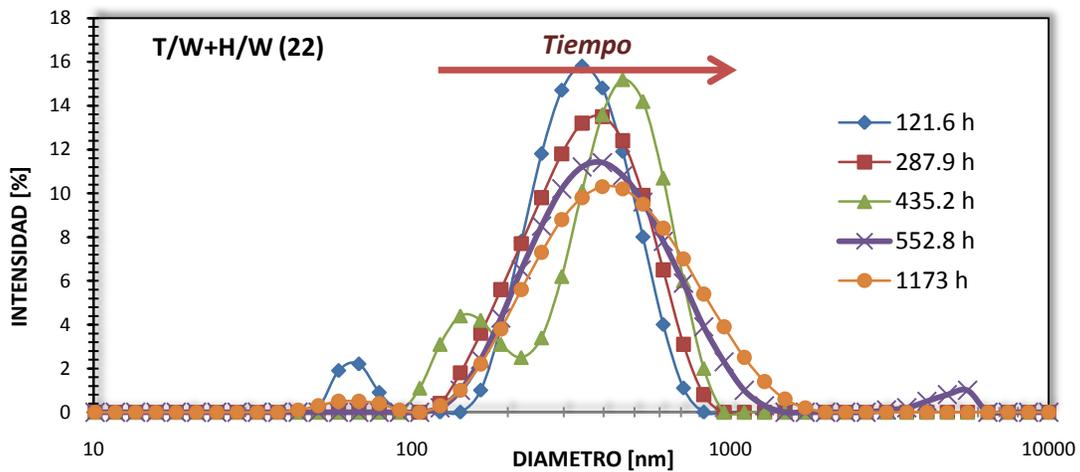


Figura 3.4.19 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

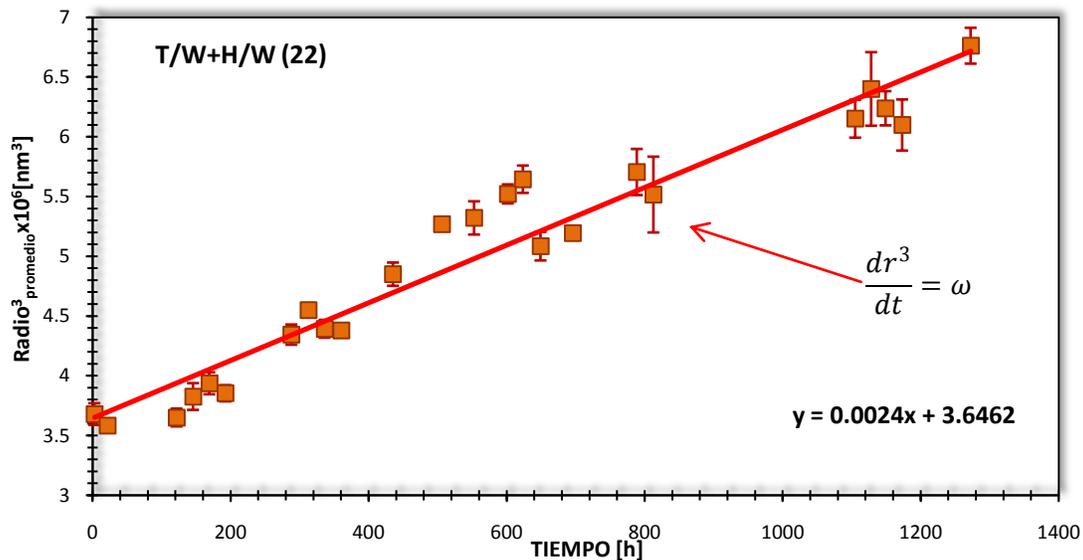


Figura 3.4.20 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20.

El comportamiento de las distribuciones de tamaño presentadas en la *Figura 3.4.19* muestran lo mismo que en los casos anteriores ya que los radios promedio aumentan conforme la emulsión evoluciona.

La velocidad de la Maduración de Ostwald para la emulsión mixta Tetradecano/Agua+ Hexadecano/Agua (22) con 2% peso de Tween 20 es $\omega = 0.0024 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$.

3.4.2.3 Emulsiones elaboradas con 3% peso de Tween 20

La emulsión simple Tetradecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20 se analizó por DLS. Las distribuciones de tamaño se presentan en la *Figura 3.4.21* y el análisis de los radios promedio en la *Figura 3.4.22*.

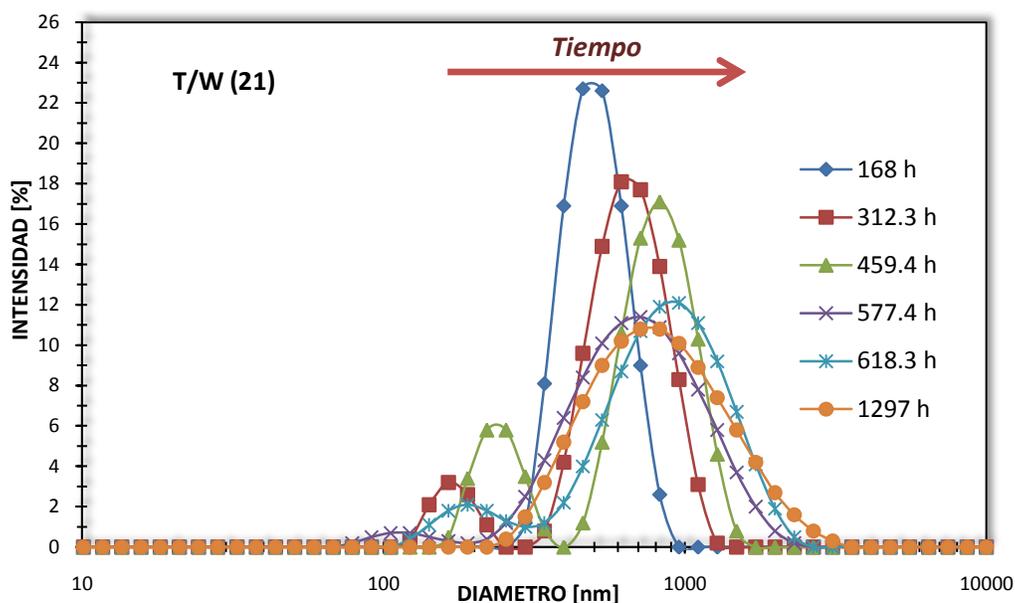


Figura 3.4.21 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Tetradecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

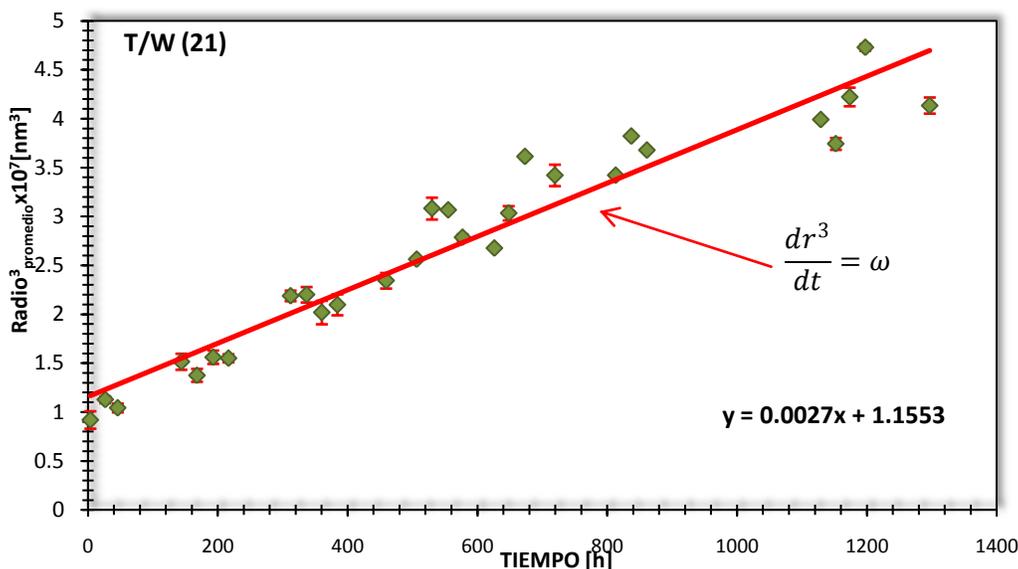


Figura 3.4.22 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20.

La Figura 3.4.21 presenta que las gotas más pequeñas se difunden y pasan a formar parte de las más grandes por lo que las distribuciones de tamaño aumentan. La velocidad con la que se presenta la Maduración de Ostwald en la emulsión simple Tetradecano/Agua (21) es $\omega = 0.0027 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Las siguiente figuras muestran las distribuciones de tamaño y el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo para la emulsión simple Hexadecano/Agua (21).

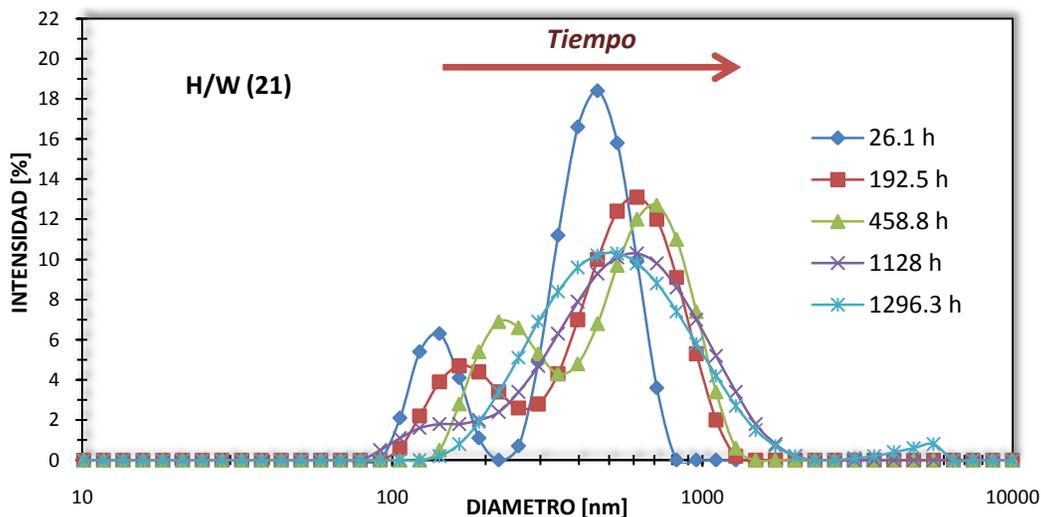


Figura 3.4.23 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Hexadecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

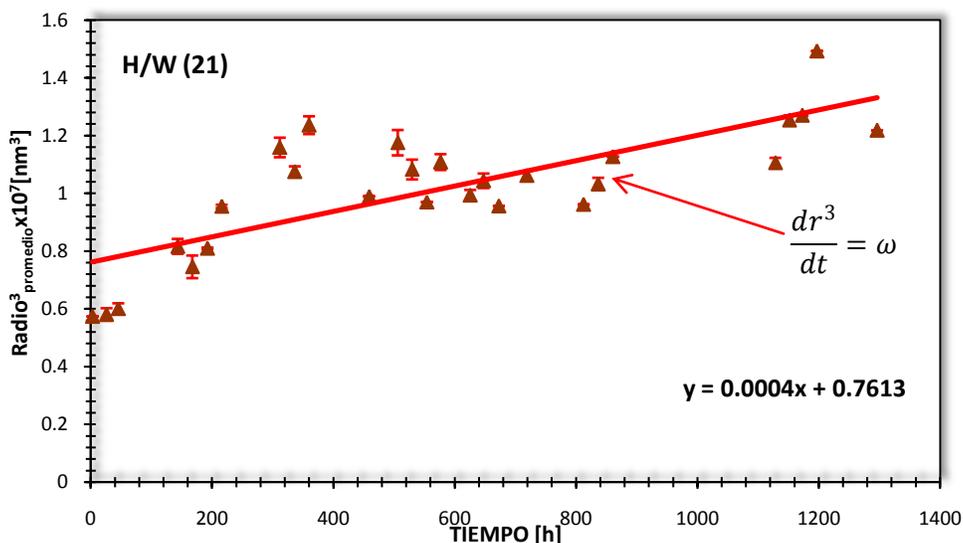


Figura 3.4.24 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20.

La Figura 3.4.23 demuestra lo mismo que en los casos anteriores, que las distribuciones de tamaño aumentan por lo que la Maduración de Ostwald se lleva a cabo a una velocidad $\omega = 0.0004 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Los resultados obtenidos para la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (21) se muestran en las Figuras 3.4.25 y 3.4.26.

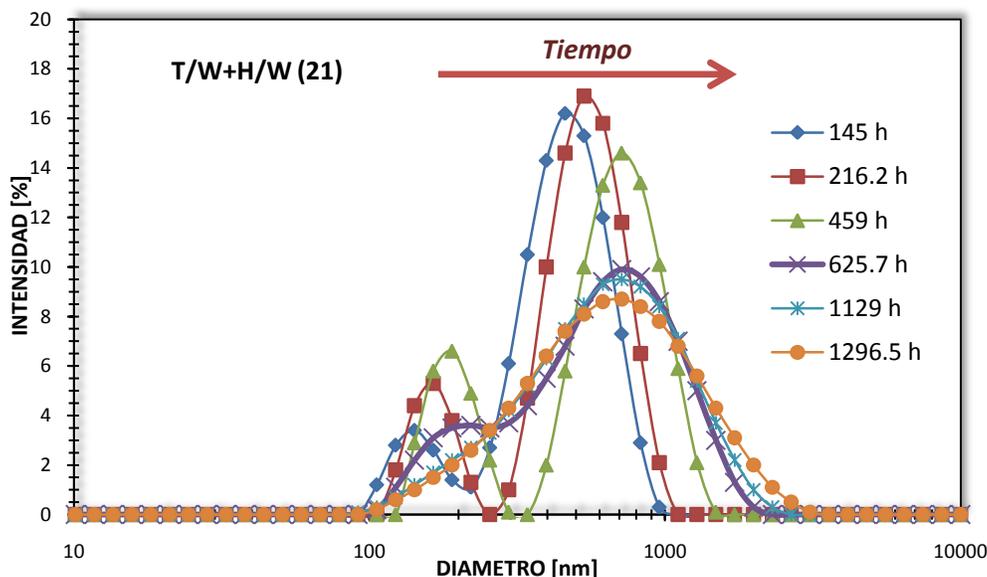


Figura 3.4.25 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

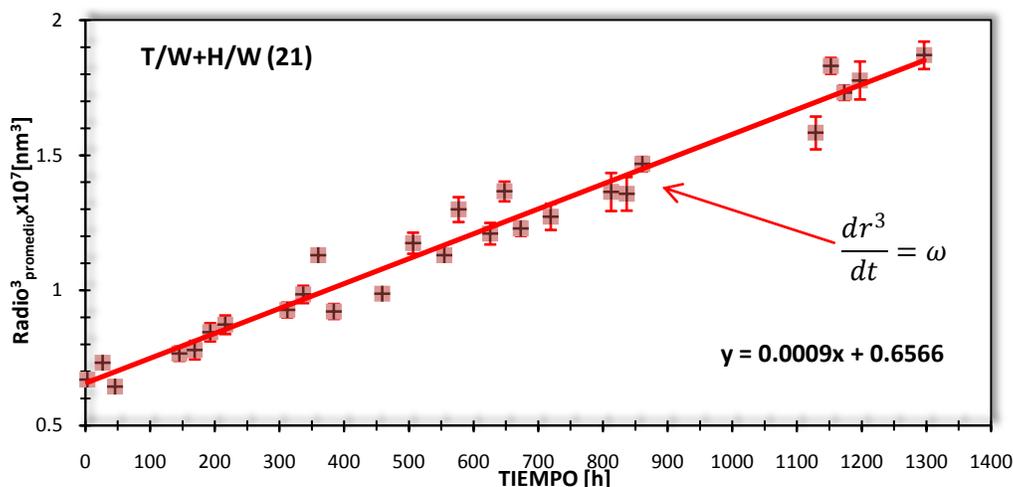


Figura 3.4.26 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (21) con 3% peso de Tween 20.

Las gráficas anteriores muestran que las emulsiones muestran un comportamiento lineal del cubo de los radios con respecto al tiempo por lo que el valor de la pendiente es el valor de la Maduración de Ostwald.

3.4.2.4 Emulsiones elaboradas con 4% peso de Tween 20

El análisis realizado a las emulsiones realizadas con 4% peso de Tween 20 se presenta a continuación. Los resultados de la emulsión simple Tetradecano/Agua (20) se muestran en las Figuras 3.4.27 y 3.4.28.

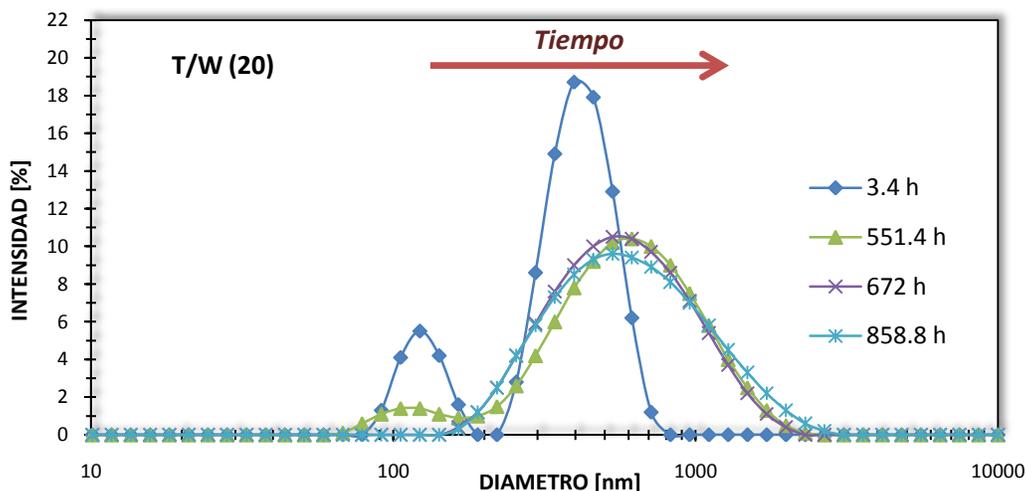


Figura 3.4.27 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Tetradecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

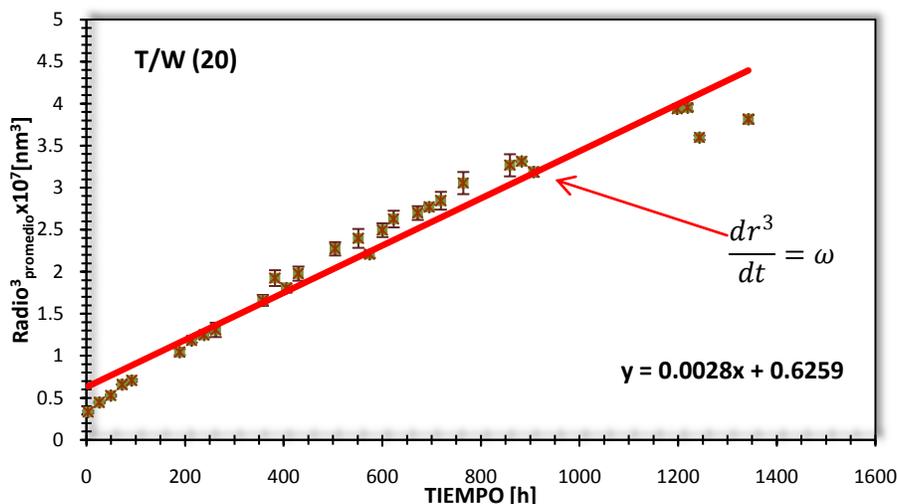


Figura 3.4.28 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20.

Las distribuciones de tamaño mostradas en la *Figura 3.4.27* aumentan conforme pasa el tiempo por lo que la Maduración de Ostwald se lleva a cabo. La velocidad con la que se lleva a cabo este fenómeno de desestabilización para la emulsión simple Tetradecano/Agua (20) elaborada con 4% peso de Tween 20 es $\omega = 0.0028 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$.

Los resultados de la emulsión simple Hexadecano/Agua (20) se muestran en las siguientes figuras.

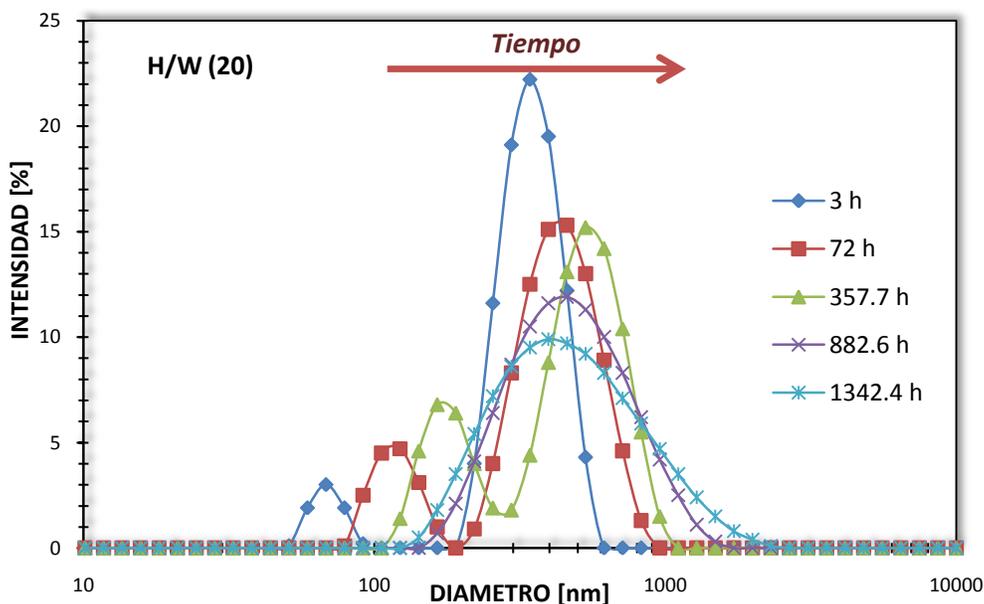


Figura 3.4.29 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión simple Hexadecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

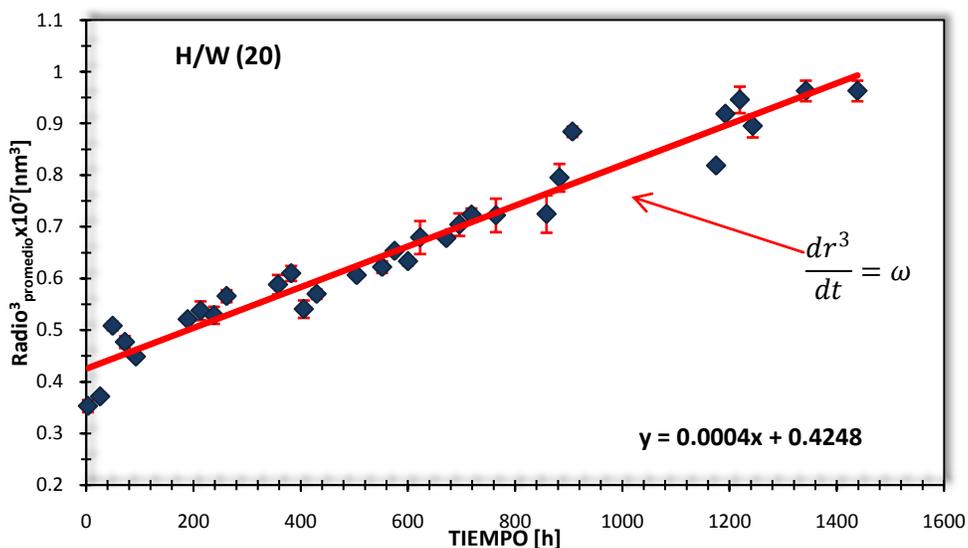


Figura 3.4.30 Representación gráfica del cubo de los radios promedio obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20.

Los resultados obtenidos para la emulsión simple Hexadecano/Agua (20) muestran que las distribuciones de tamaño aumentan a través del tiempo por lo que las gotas mas pequeñas desaparecen y engrosan las más grandes. La velocidad de la Maduración de Ostwald para este caso es $\omega = 0.0004 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Las siguientes Figuras presentan los resultados para la emulsión mixta Tetradecano/Agua+ Hexadecano/Agua (20) elaborada con 4% peso de Tween 20.

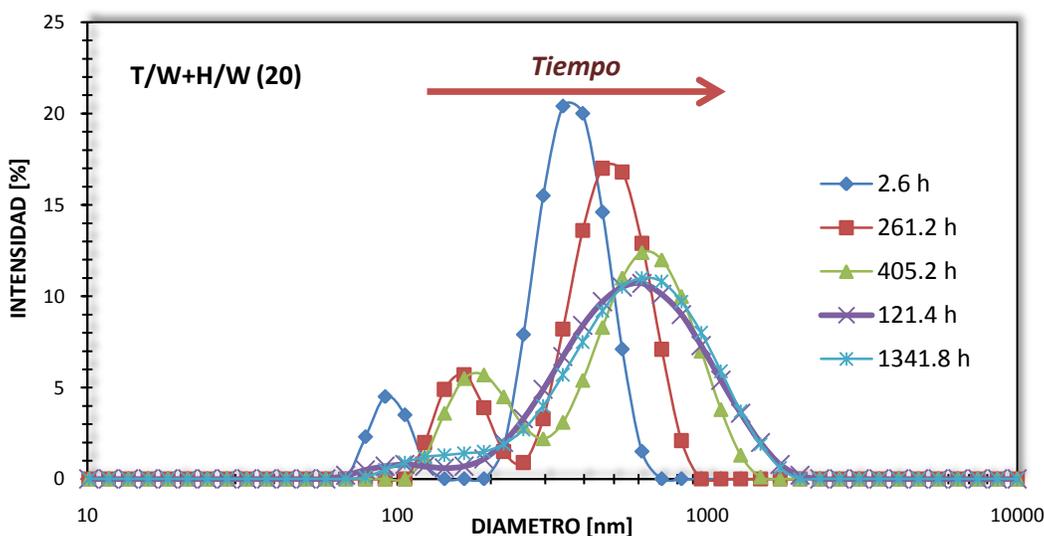


Figura 3.4.31 Representación gráfica de las distribuciones de tamaños de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20 a diferentes tiempos.

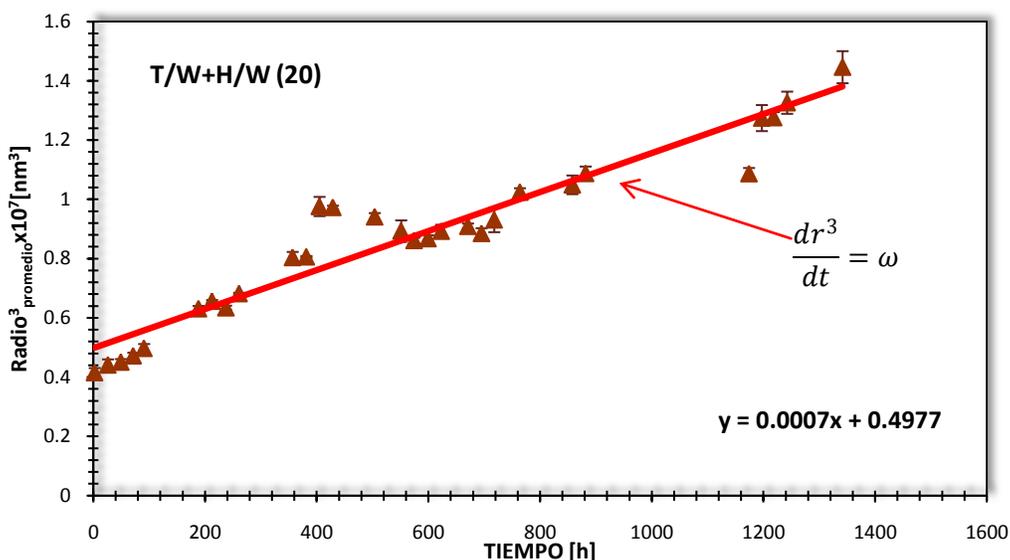


Figura 3.4.32 Representación gráfica del cubo de los radios promedios obtenidos a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20.

Los resultados obtenidos para esta emulsión son similares a los presentados anteriormente, las distribuciones de tamaño muestran un aumento ya que las gotas más pequeñas se difunden en la fase dispersante y pasan a formar parte de las gotas más grandes.

La velocidad de la Maduración de Ostwald para la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (20) con 4% peso de Tween 20 es $\omega = 0.0007 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$

La *Tabla 3.4.3* muestra las velocidades de la Maduración de Ostwald obtenidas para las emulsiones elaboradas con Tween 20.

Tabla 3.4.3 Velocidades de la Maduración de Ostwald obtenidas para las emulsiones de Tween 20.

Concentración de Tween 20 (% peso)	Velocidad de la Maduración de Ostwald ($\omega [=] \text{nm}^3 \text{h}^{-1}$)		
	T/W	H/W	T/W+H/W
1	0.0011	0.0002	0.0025
2	0.0027	0.0018	0.0024
3	0.0027	0.0004	0.0009
4	0.0028	0.0004	0.0007



Las conclusiones a las que se llegan con la tabla anterior son:

- Las velocidades de la Maduración de Ostwald son más grandes en las emulsiones elaboradas con Tetradecano en comparación con las del Hexadecano.
- Las velocidades de la Maduración de Ostwald dependen del peso molecular del alcano.
- La velocidad de la Maduración de Ostwald disminuye conforme el peso molecular del alcano aumenta debido a que las micelas hinchan el alcano ^[10].
- Las emulsiones simples de Tetradecano/Agua mostraron que a concentraciones mayores de Tween 20 la velocidad de la Maduración de Ostwald aumenta.
- Las emulsiones simples de Hexadecano/Agua no mostraron una relación clara entre el tipo de alcano y la concentración de Tween 20.

3.4.2.5 Emulsiones simples O/W elaboradas con 1 g/L de Synperonic F127

Las emulsiones simples O/W fueron elaboradas con la formulación Tetradecano/Agua y Hexadecano/Agua, en ambos casos la fase dispersa compuesta por el alcano fue estabilizada con el tri-bloque co-polímero *Synperonic PE/F127*. El método de análisis es similar al empleado en el caso de las formulaciones estabilizadas con Tween 20. Las medidas del diámetro promedio de la fase dispersa compuesta por micro-gotas del aceite se realizaron sin diluir la muestra de emulsión. Los siguientes párrafos presentan los resultados que se obtuvieron al seguir los cambios en el tiempo de la emulsión simple O/W en el orden Tetradecano/Agua y posteriormente Hexadecano/Agua.

Un primer experimento de la emulsión Tetradecano/Agua fue analizado durante 90 minutos. Las distribuciones de tamaño de las micro-gotas de tetradecano disperso a diferentes tiempos se muestran en la *Figura 3.4.33*.

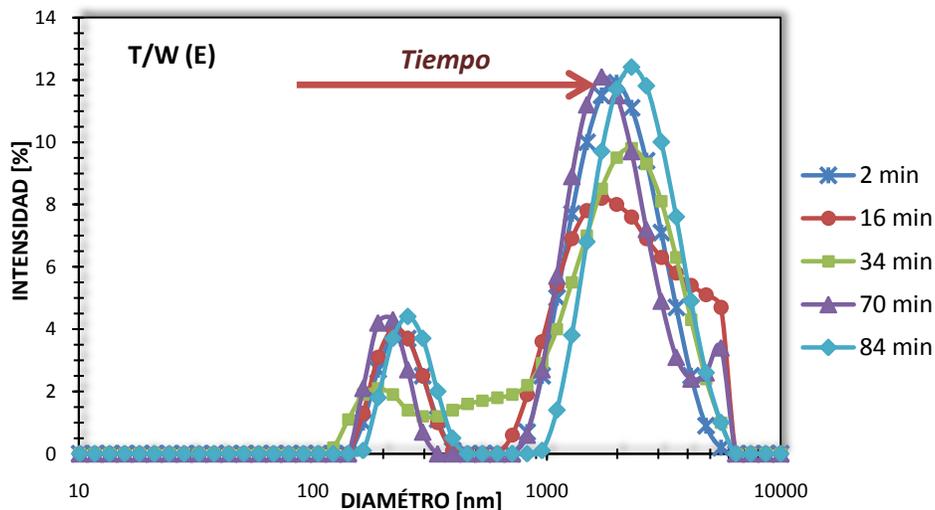


Figura 3.4.33 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (E) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

Se observa que las distribuciones de diámetros de la fase dispersa de la emulsión estabilizada con 1 g/L de Synperonic PE/F127 no presentan cambios en el tiempo. El radio promedio elevado al cubo como función del tiempo se tiene en la *Figura 3.4.34*.

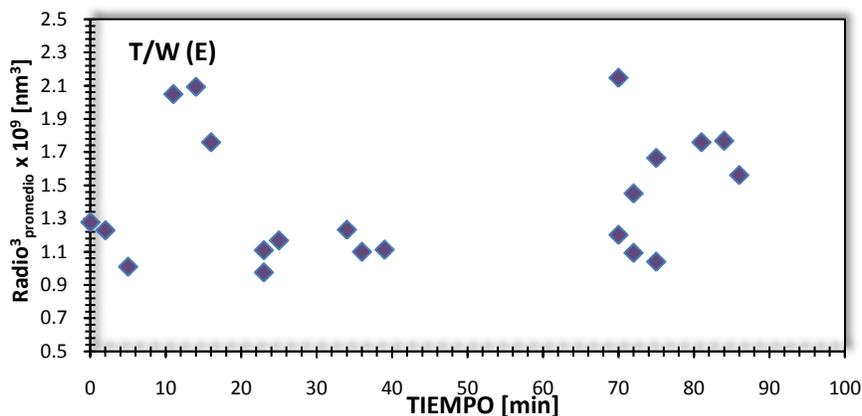


Figura 3.4.34 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (E) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

La gráfica anterior muestra que el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo presenta una dispersión que no puede ser ajustada en una función lineal.

El seguimiento en el tiempo de la emulsión simple Tetradecano/Agua se llevo a cabo con la misma formulación en al menos 5 ocasiones, el parámetro experimental que progresivamente tuvimos que ampliar fue sin duda el tiempo durante el cual se analiza la emulsión. Así, se paso de un tiempo inicial de análisis de 90 minutos hasta un tiempo de horas 164.7 horas. En ese lapso se midieron empleando muestras independientes a los diámetros de la fase dispersa mediante dispersión dinámica de luz.

El Anexo 4 presenta los resultados del estudio llevados a cabo durante 97 minutos, y 285 minutos.

Con el experimento de seguimiento durante 450 minutos constatamos que los diámetros promedio de la fase dispersa no cambian sustancialmente, los resultados se muestra en las Figuras 3.4.39 y 3.4.40.

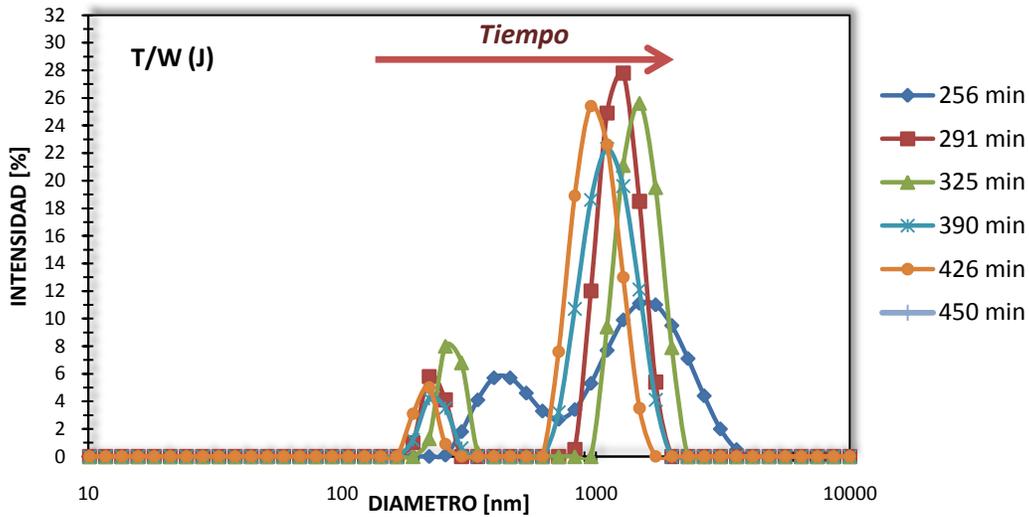


Figura 3.4.39 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (J) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

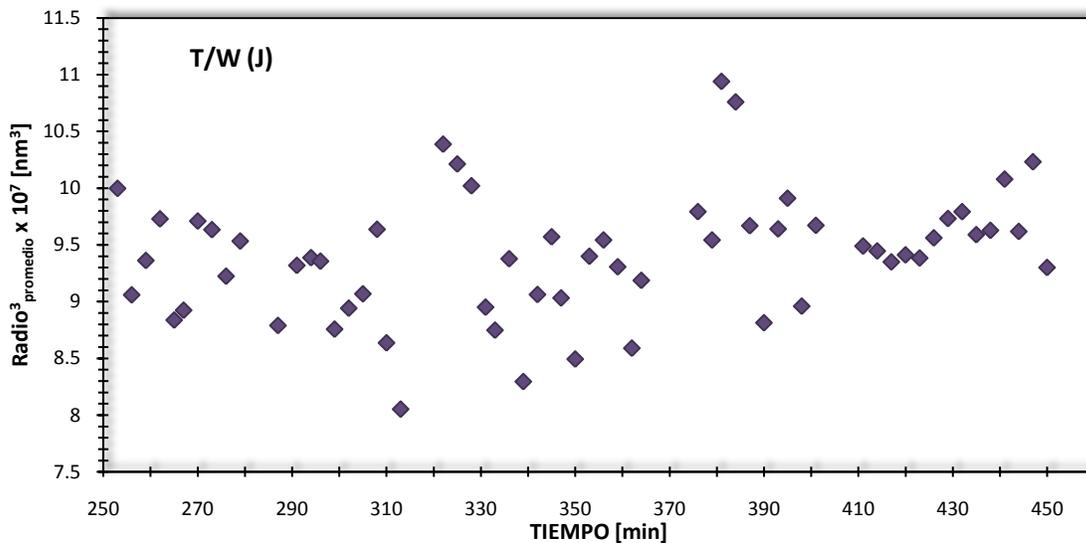


Figura 3.4.40 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (J) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados presentados en las *Figura 3.4.39* y *3.4.40* ponen en evidencia que las partículas dispersas no intercambian masa entre ellas y por lo tanto sus diámetros permanecen sin cambios. La dispersión de los radios promedio al cubo en una función del tiempo en la *Figura 3.4.40* no permite un ajuste lineal. En consecuencia, la interpretación más plausible que podemos hacer es que la micela de Synperonic mantiene bien solubilizado en su interior al Tetradecano.

Por el contrario, la micela de Tween 20 permite la difusión molecular del Tetradecano hacia la fase dispersante. La hipótesis que podemos emitir en términos de la estructura molecular de ambos tensoactivos que justifique la inhibición es: Los extremos hidrofílicos denominados PEO del Synperonic inhibición de la transferencia debido a la repulsión estérica que existe entre esos grupos. De tal forma que la repulsión estérica provoca que la micela permanezca cerrada y por lo tanto impida la difusión molecular.

La influencia del tri bloque copolimero en la maduración del tipo Ostwald es de un efecto inhibitor, este resultado es notable si lo comparamos con el comportamiento observado en las emulsiones que son estabilizadas con Tween 20.

La siguiente emulsión analizada es una de Hexadecano/Agua (L) en un rango de tiempo de 0 a 350 minutos. Los resultados se muestran en las Figuras 3.4.41 y 3.4.42.

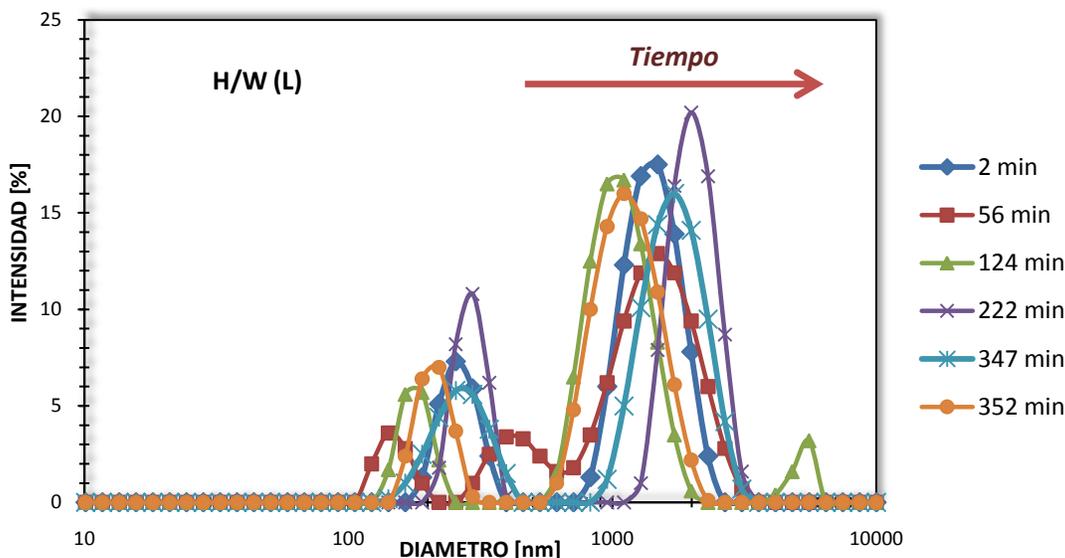


Figura 3.4.41 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano/Agua (L) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

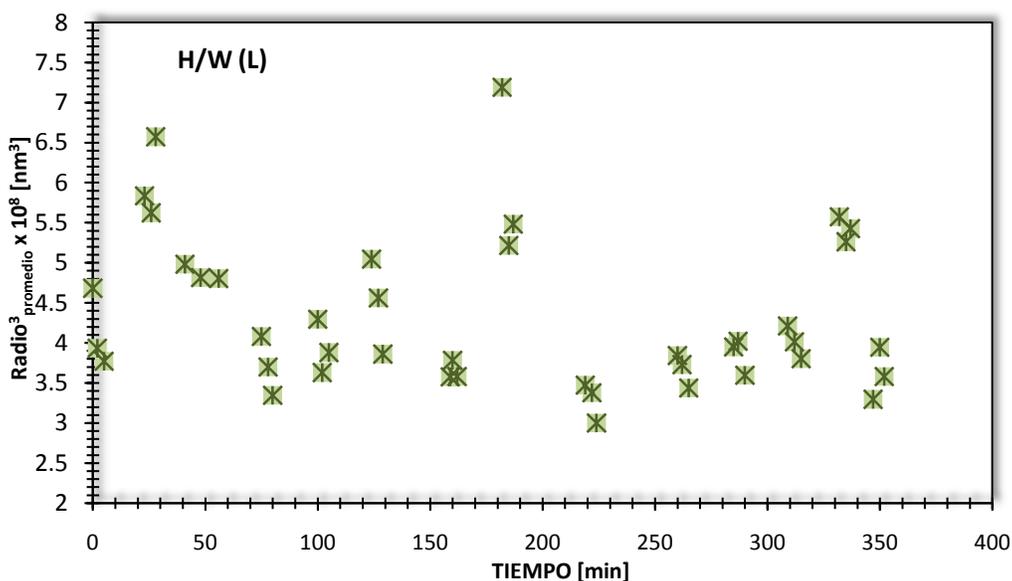


Figura 3.4.42 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (L) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados obtenidos para esta emulsión de Hexadecano/Agua (L) no muestran un comportamiento lineal del cubo de los radios con respecto al tiempo.

La siguiente emulsión analizada es elaborada con Hexadecano/Agua (M). Las distribuciones de tamaño y el cubo de los radios con respecto al tiempo en un periodo de 18 a 151 minutos se muestran a continuación.

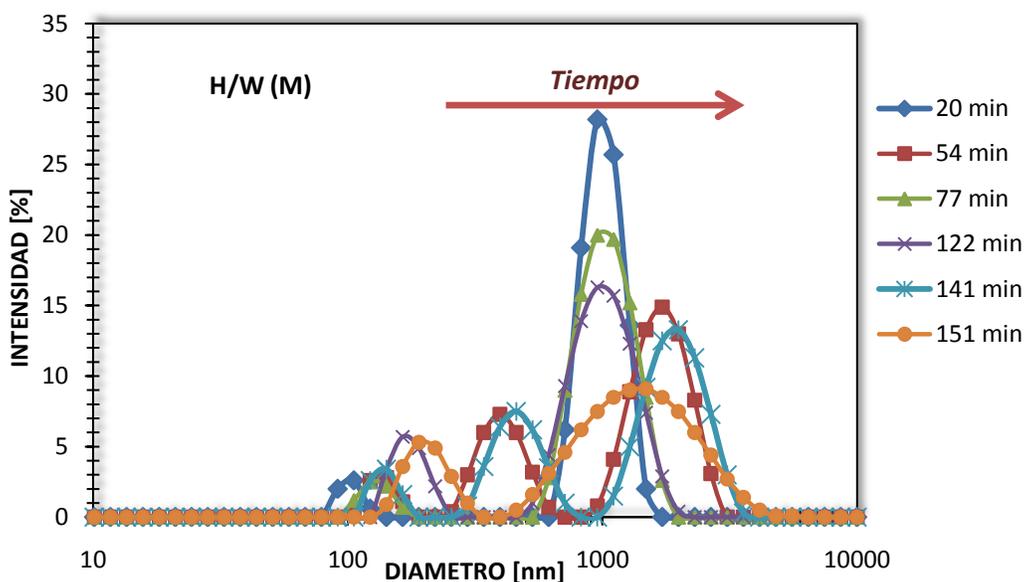


Figura 3.4.43 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano/Agua (M) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

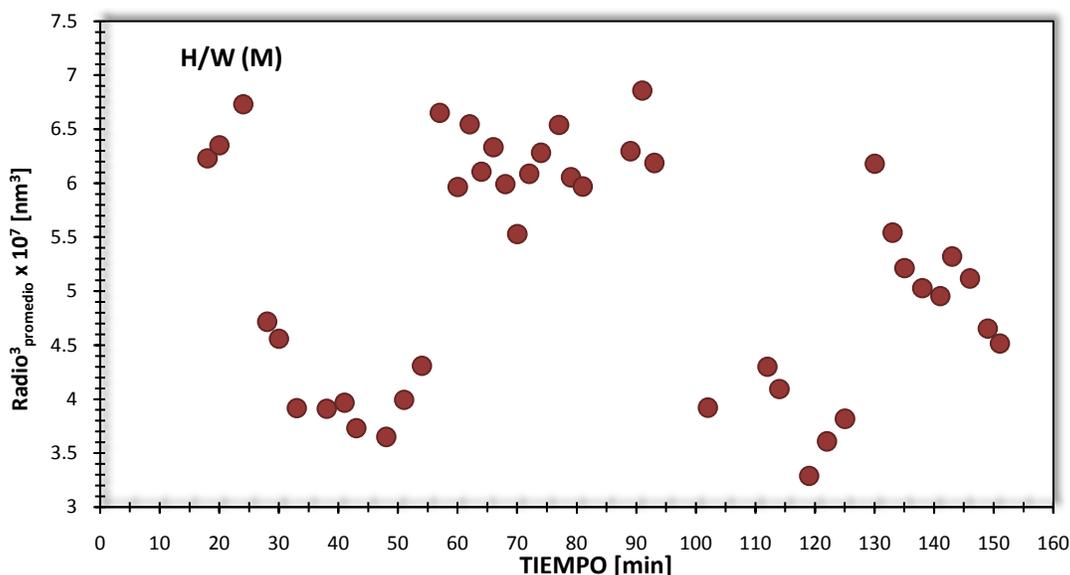


Figura 3.4.44 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (M) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Las Figuras 3.4.44 y 3.4.45 muestran lo mismo que en los casos anteriores: los diámetros promedio no aumenta en estos rangos de tiempo.

Los resultados previos dejan en evidencia la necesidad de ampliar el tiempo de análisis al orden de días. En este sentido las emulsiones elaboradas con 1 g/L de Synperonic PE/F127 fueron estudiadas en periodos de tiempo más largos. Las Figuras 3.4.45 y 3.4.46 muestran las distribuciones de tamaño y la relación de los cubos del radio con el tiempo de la emulsión simple Tetradecano/Agua (V).

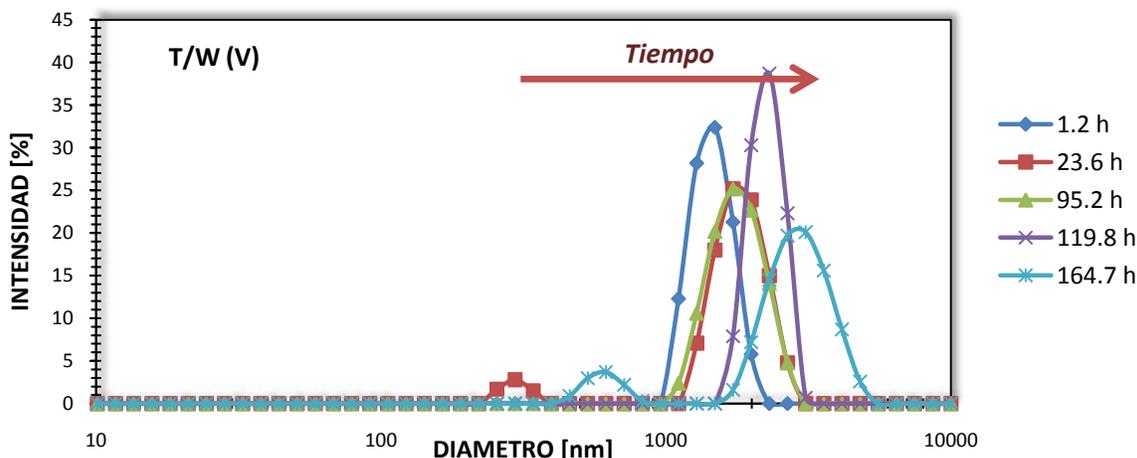


Figura 3.4.45.m Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

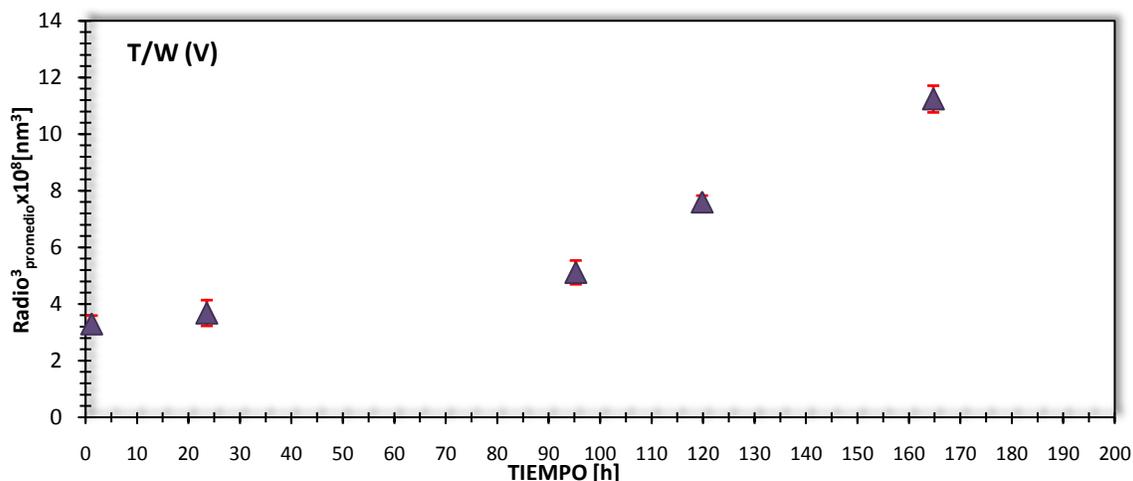


Figura 3.4.46 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Las graficas anteriores muestran que en un periodo de tiempo mas largo hay un aumento en el radio promedio de una emulsión simple Tetradecano/Agua. Lo que no se observa es la tendencia lineal del cubo de lo radios promedio con respecto al tiempo por lo que no se puede asegurar que la Maduración de Ostwald se lleva a cabo.

La siguiente emulsión analizada tambien en periodos de tiempo mas grandes es la de Hexadecano/Agua (V) y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 3.4.47 y 3.4.48.

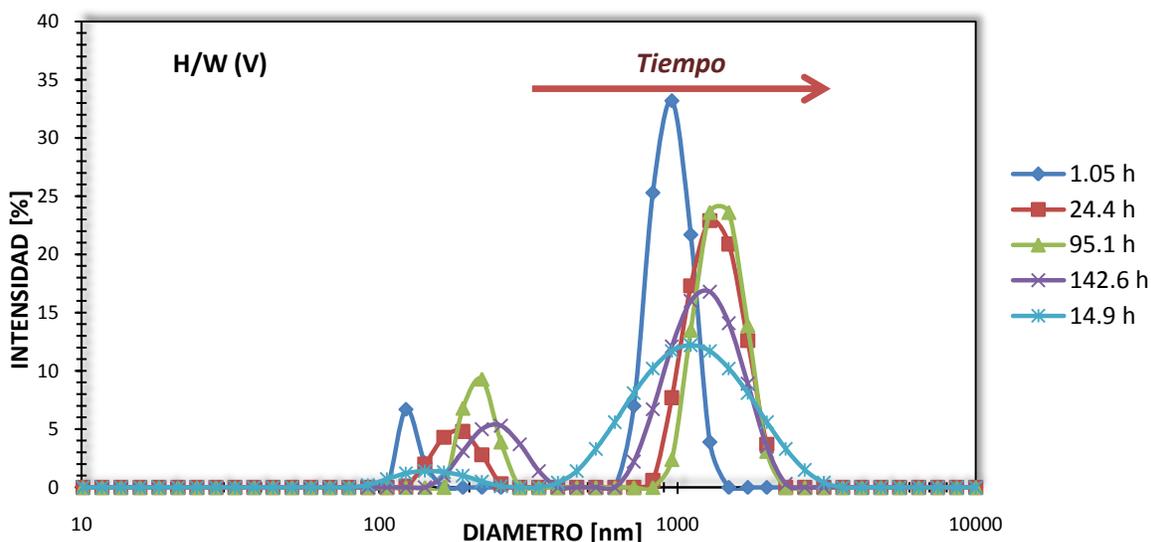


Figura 3.4.47 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

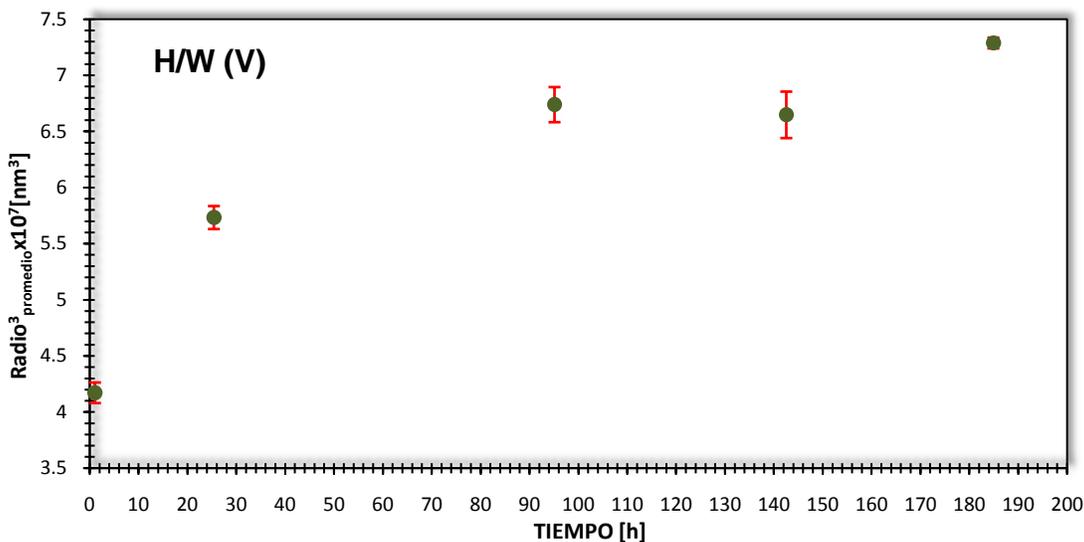


Figura 3.4.48 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados obtenidos para emulsión de Hexadecano/Agua (V) muestran un aumento en las distribuciones de los tamaños pero el comportamiento del cubo de los radios con respecto al tiempo no es lineal.

La emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (V) fue analizada también en un periodo de tiempo más largo. Los resultados se muestran en las Figuras 3.4.49 y 3.4.50.z

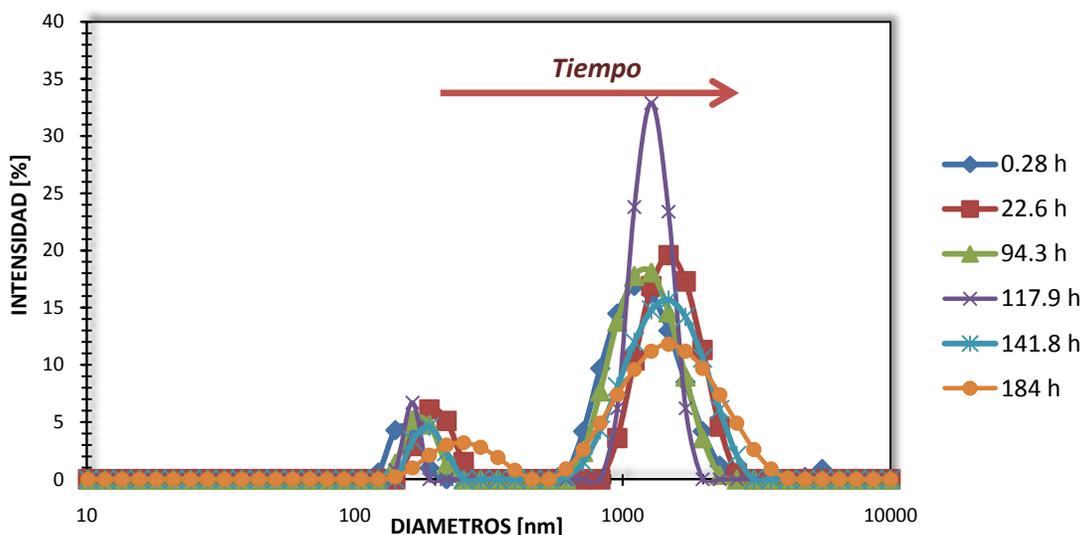


Figura 3.4.49 Distribuciones de tamaño de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

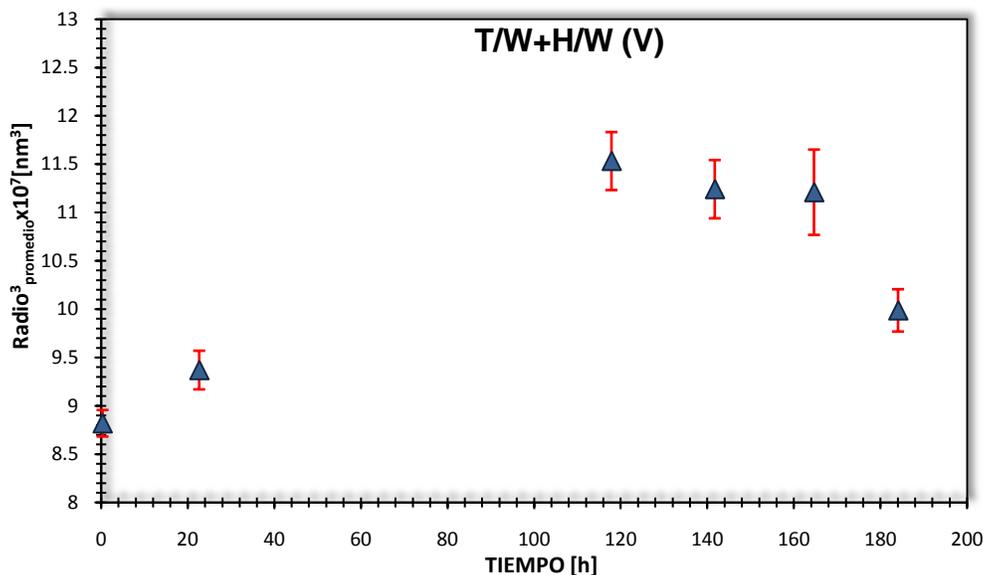


Figura 3.4.50 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (V) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados obtenidos para esta emulsión mixta son similares a los obtenidos anteriormente ya que no hay un comportamiento lineal en la relación del cubo de los radios con el tiempo.

Las emulsiones elaboradas con 1 g/L de *Synperonic PE/F127* y analizadas por DLS no mostraron que la Maduración de Ostwald se lleve a cabo. Los resultados obtenidos por esta técnica concuerdan con los obtenidos por DSC donde no hubo difusión molecular entre las microgotas dispersas.

3.4.2.6 Emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de *Synperonic F127*

Las emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de *Synperonic PE/F127* se analizaron por DLS. La primera emulsión analizada es la de Tetradecano/Agua (U), las distribuciones de tamaño y el cubo de los radios promedio con respecto al tiempo se presentan en las Figuras 3.4.51 y 3.4.52.

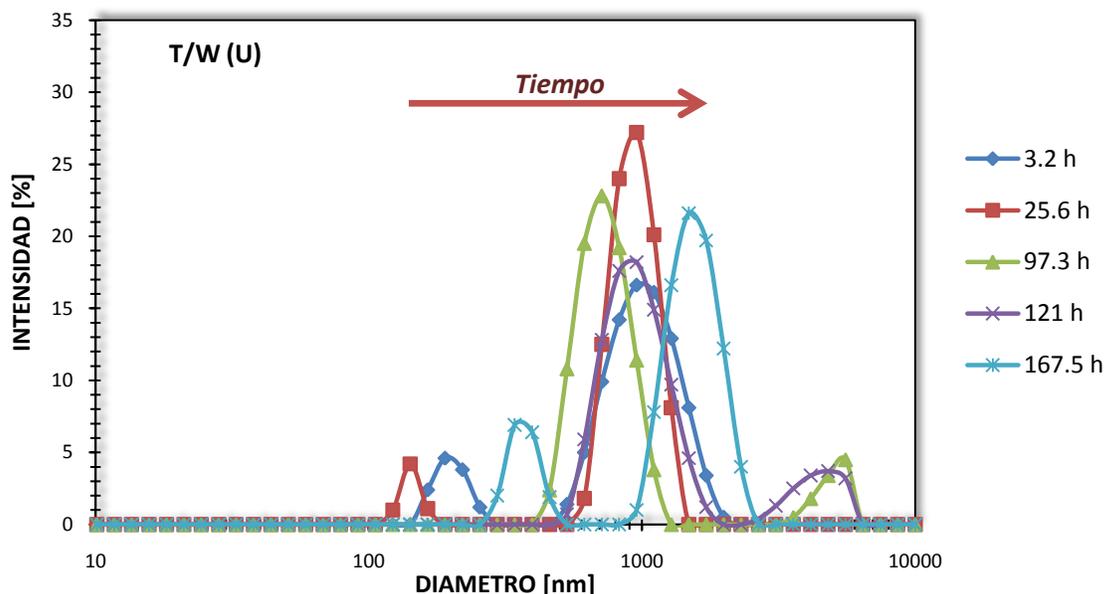


Figura 3.4.51 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

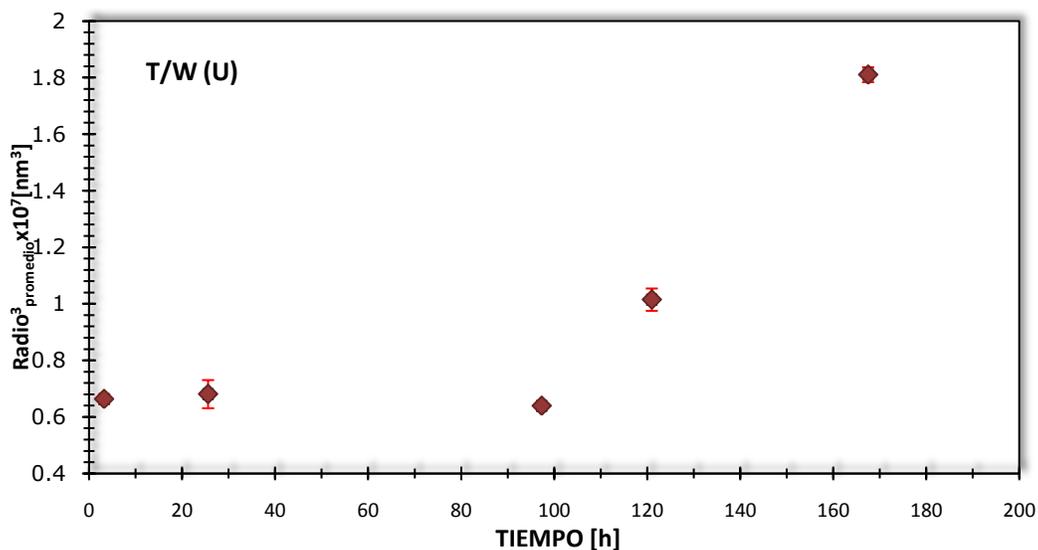


Figura 3.4.52 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados presentados en las figuras anteriores no muestran un comportamiento lineal del cubo de los radios con el tiempo. lo cual concuerda con los resultados obtenidos para las emulsiones elaboradas con el *Synperonic PE/F127*.

Las Figuras 3.4.53 y 3.4.54 corresponden a los resultados de la emulsión simple Hexadecano/Agua (U).

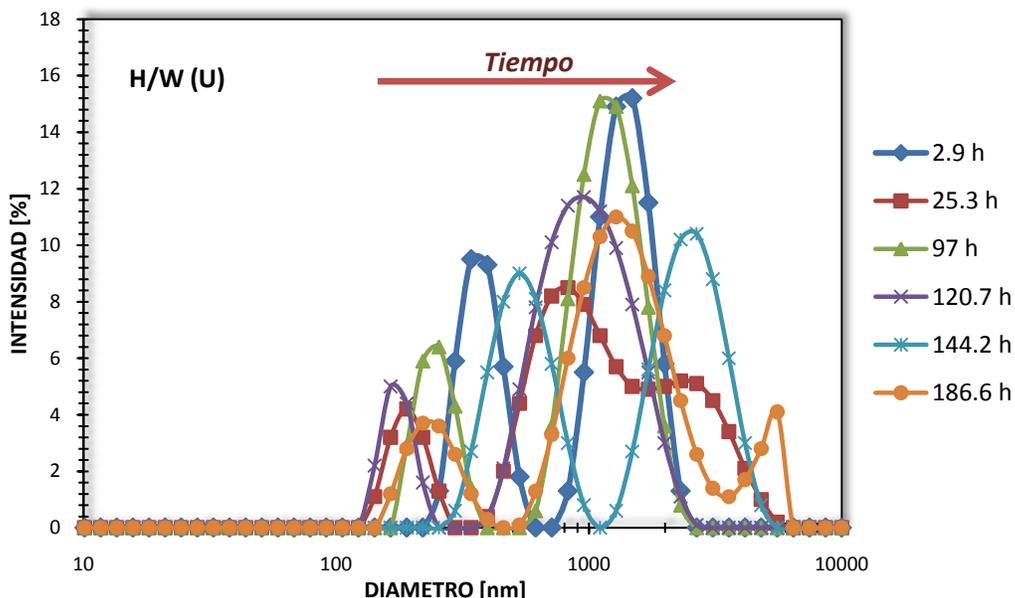


Figura 3.4.53 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

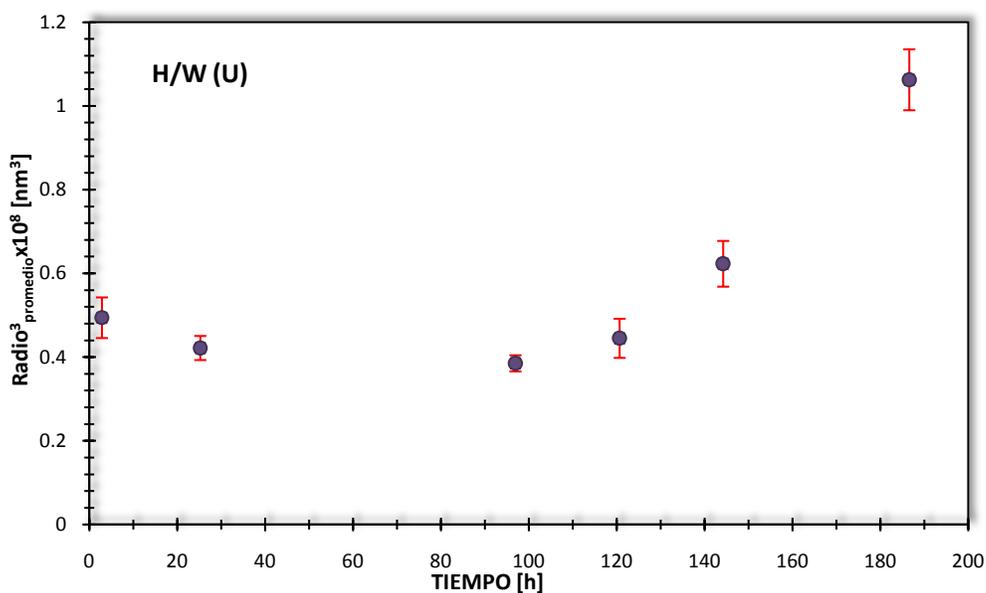


Figura 3.4.54 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

Los resultados de la emulsión Hexadecano/Agua tampoco demuestran que la Maduración de Ostwald se lleve a cabo.

Los resultados del análisis de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (U) se presentan en las Figuras 3.4.55 y 3.4.56.

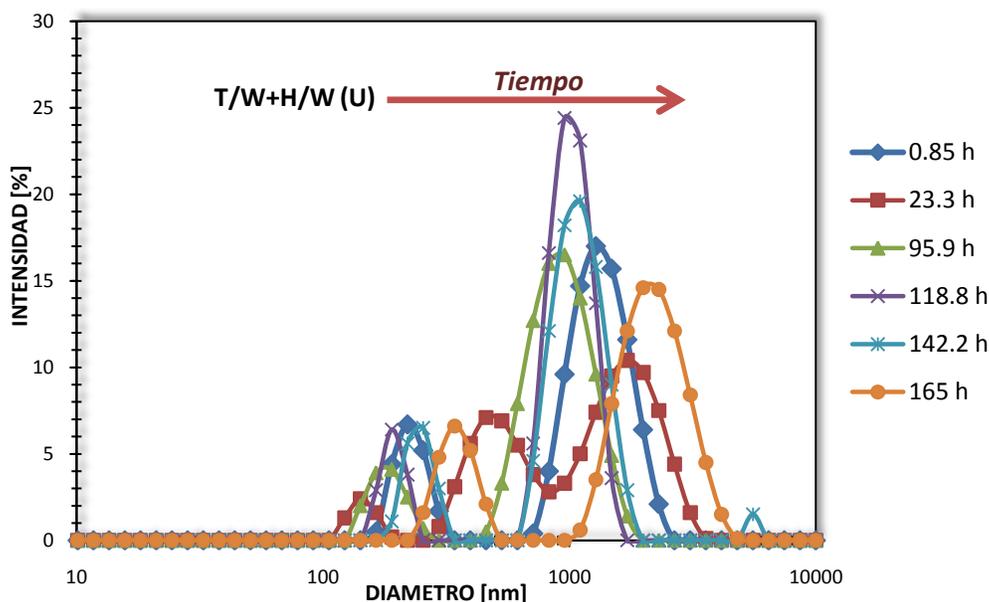


Figura 3.4.55 Distribuciones de tamaño de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

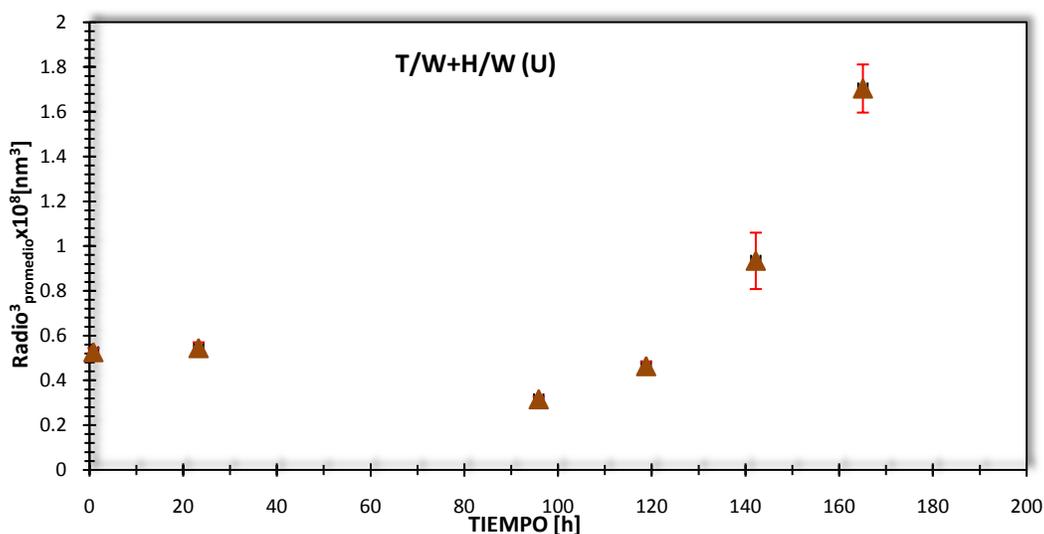


Figura 3.4.56 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (U) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

Lo mismo que en los casos anteriores, la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (U) no muestra que la Maduración de Ostwald se lleve a cabo en las emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

Los siguientes resultados corresponden a los resultados de la segunda familia de emulsiones elaboradas con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127. Las Figuras 3.4.57 y 3.4.58 muestran los resultados de la emulsión simple Tetradecano/Agua (W).

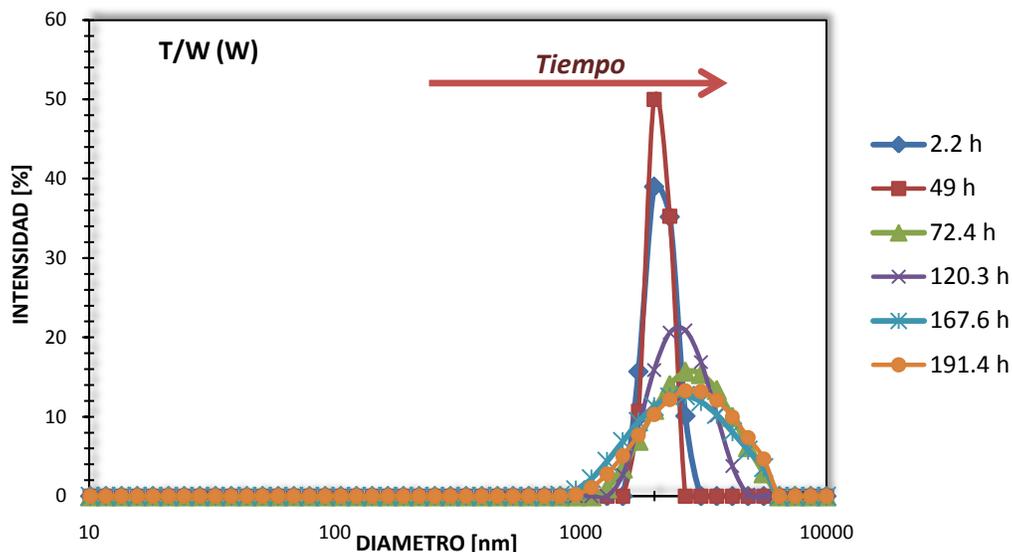


Figura 3.4.57 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

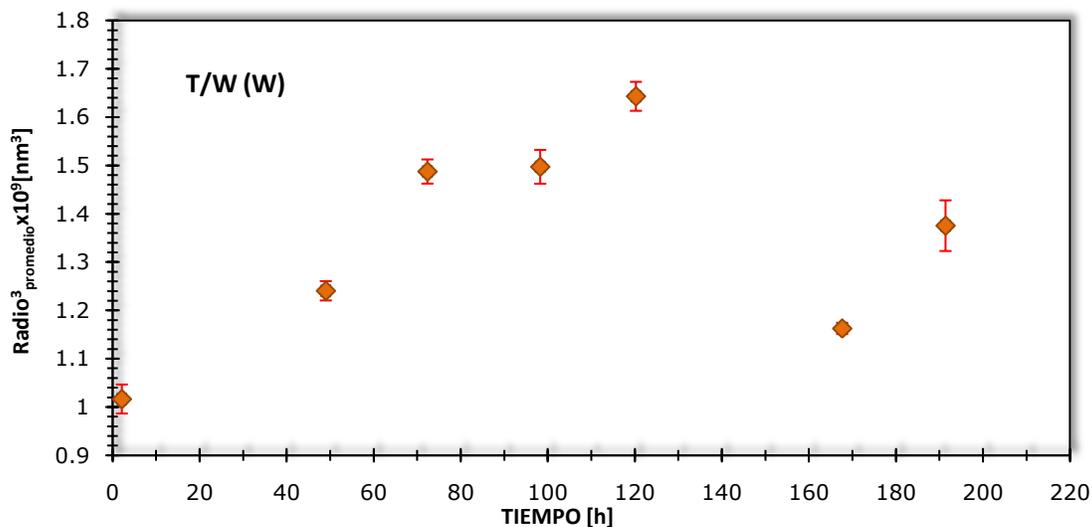


Figura 3.4.58 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

La emulsión simple de Tetradecano/Agua (W) no muestra un comportamiento lineal del cubo de los radios promedio con el tiempo por lo que la Maduración de Ostwald no se presenta en esta emulsión.

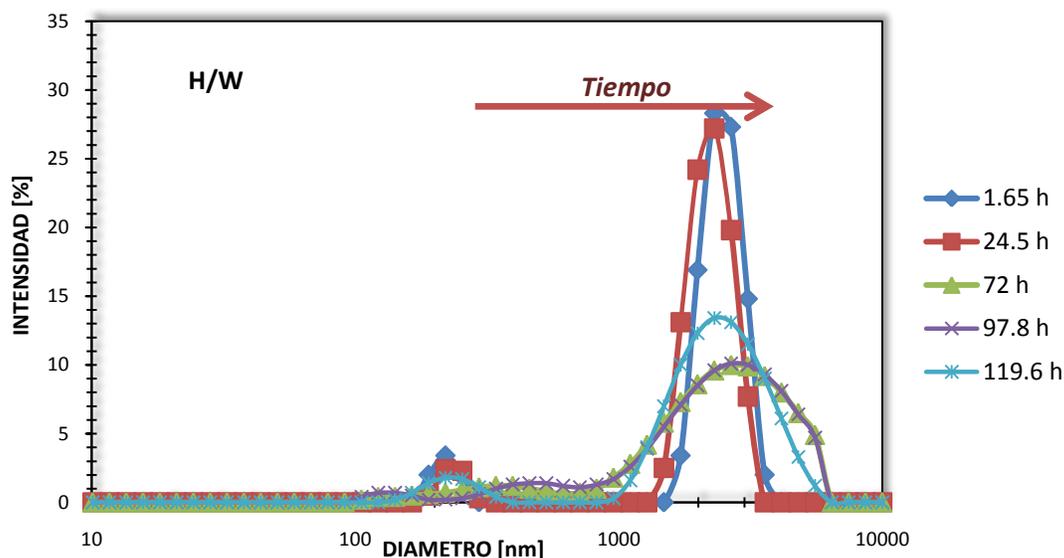


Figura 3.4.59 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Hexadecano (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

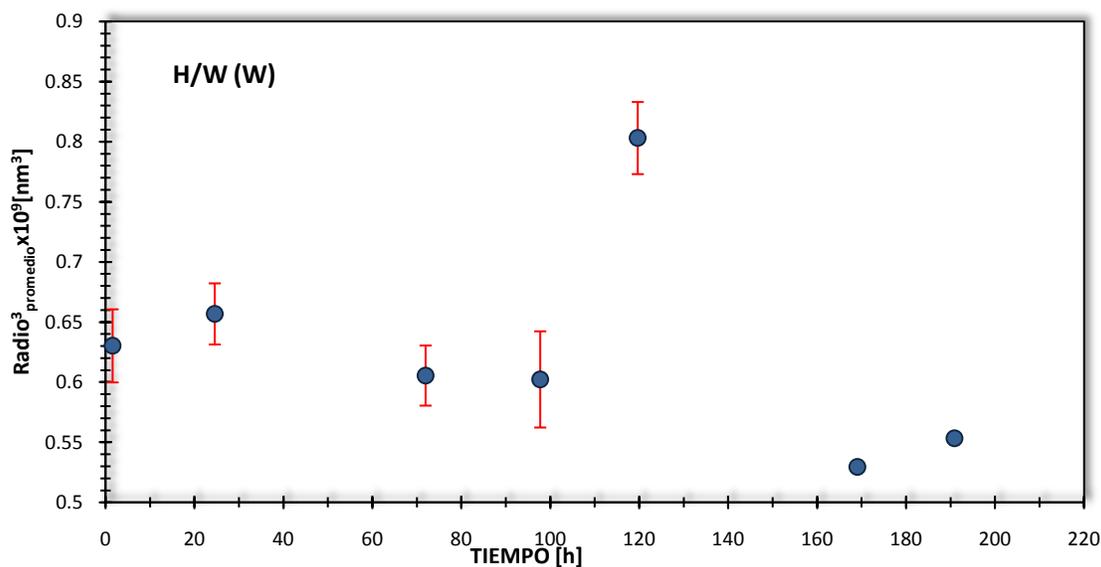


Figura 3.4.60 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Hexadecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

La emulsión Hexadecano/Agua (W) tampoco demuestra que la Maduración de Ostwald se lleve a cabo.

Los resultados obtenidos para la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (W) se muestran en las siguientes figuras.

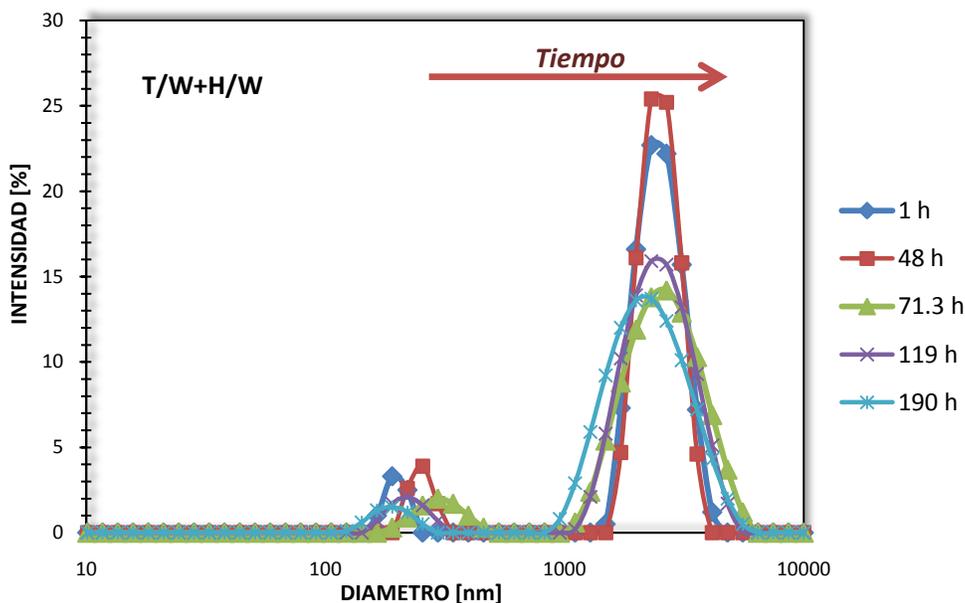


Figura 3.4.61 Distribuciones de tamaño de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

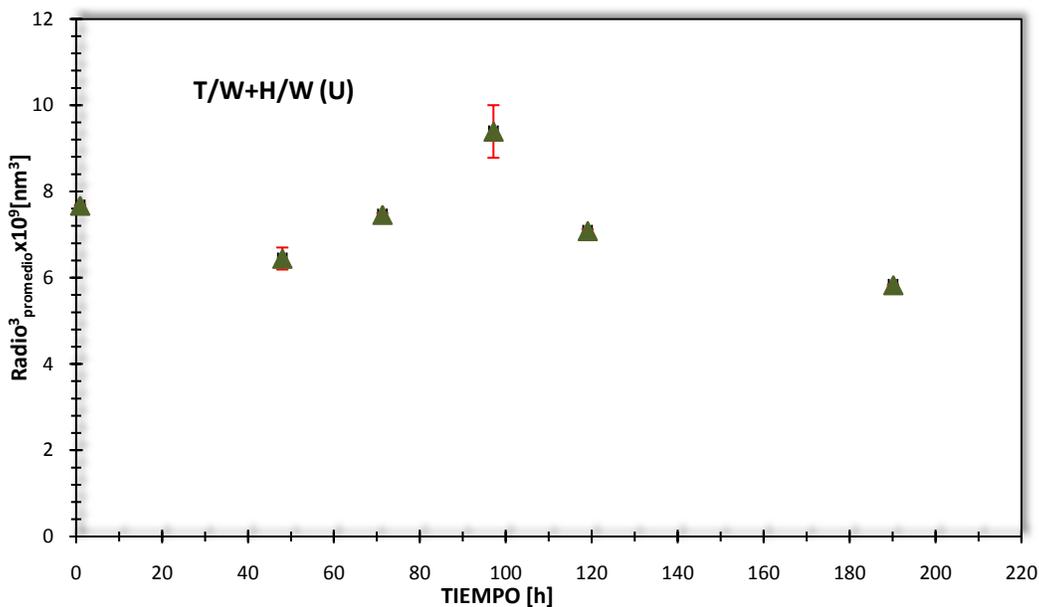


Figura 3.4.62 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (W) con 1.5 g/L de Synperonic PE/F127.

Lo mismo que en los casos anteriores, la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (W) no muestra un comportamiento lineal del cubo de los radios respecto al tiempo.



Las conclusiones a las que se llegan del estudio por DLS de las emulsiones elaboradas con el *Synperonic PE/F127* son:

- Las emulsiones elaboradas con el *Synperonic PE/F127* mostraron que las partículas dispersas no intercambian masa entre ellas y por lo tanto sus diámetros permanecen sin cambios.
- La dispersión de los radios promedio al cubo en una función del tiempo en la no permite un ajuste lineal. En consecuencia, la interpretación más plausible que podemos hacer es que la micela de *Synperonic PE/F127* mantiene bien solubilizado en su interior al Tetradecano.
- Los resultados obtenidos por DLS concuerdan con lo que se obtuvo por DSC ya que el *Synperonic PE/F127* no permite la difusión molecular de los alcanos dispersos y por lo tanto no hay cambios en los picos de cristalización ni aumento en los diámetros promedio.
- El hecho de que el *Synperonic PE/F127* inhiba la Maduración de Ostwald no quiere decir que evite la separación de fases de la emulsión.
- Por el contrario, la micela de Tween 20 permite la difusión molecular del Tetradecano hacia la fase dispersante. La hipótesis que podemos emitir en términos de la estructura molecular de ambos tensoactivos que justifique la inhibición es: Los extremos hidrofílicos denominados PEO del *Synperonic PE/F127* inhibición de la transferencia debido a la repulsión estérica que existe entre esos grupos. De tal forma que la repulsión estérica provoca que la micela permanezca cerrada y por lo tanto impida la difusión molecular.
- La influencia del copolímero tri bloque en la maduración del tipo Ostwald es de un efecto inhibitor, este resultado es notable si lo comparamos con el comportamiento observado en las emulsiones que son estabilizadas con Tween 20.



CONCLUSIONES

La elaboración de este proyecto de investigación llevó a las siguientes conclusiones generales:

- ✚ La CMC del tensoactivo *Synperonic PE/F127* se determinó mediante medidas de Tensión Superficial y la Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y está en un rango de **0.018-0.027 g/L**.
- ✚ La variación en los valores de tensión superficial se evitan si se utiliza un equipo que controle la temperatura.
- ✚ El tamaño de la micela determinado mediante DLS está en un rango de **26.5-28 nm**.
- ✚ El estudio del *Synperonic PE/F127* mediante Calorimetría Diferencial de Barrido muestra que el valor de la CMT disminuye conforme aumenta la concentración y se observa que en la región de la CMC las temperaturas de micelización son constantes.
- ✚ El análisis por DSC de las emulsiones elaboradas con el tensoactivo Tween 20 mostró que favorece la difusión molecular de las fases dispersas.
- ✚ Las emulsiones elaboradas con la concentración de 1% peso de Tween 20 y analizadas por DSC presentan que la transferencia de masa entre las gotas de los alcanos es más lenta en comparación con las otras concentraciones.
- ✚ La secuencia de termogramas revela que la movilidad del C₁₄ hacia el C₁₆ es más rápida que en sentido opuesto.
- ✚ Adicionalmente, la presencia de micelas del Tween 20 facilita la transferencia del C₁₄ ya que tiene una mayor solubilidad en agua.



CONCLUSIONES

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"



- ✚ El análisis por DSC de las emulsiones elaboradas con el *Synperonic PE/F127* mostró que el método de elaboración puede generar dos poblaciones de gotas dispersas. La generación de una o dos poblaciones dispersas es un evento aleatorio.
- ✚ El que aparezcan dos o cuatro picos depende del tipo de tensoactivo utilizado ya que el *Synperonic PE/F127* no es un tensoactivo convencional sino un co-polímero tri-bloque.
- ✚ Las temperaturas de cristalización de las fases dispersas en las emulsiones mixtas permanecen constantes por lo que el *Synperonic PE/F127* no permite la difusión molecular entre las gotas de C_{14} y C_{16} .
- ✚ El *Synperonic PE/F127* mantiene bien encapsulados los alcanos.
- ✚ El análisis por DSC de las emulsiones elaboradas con *SDS* mostraron que el tiempo en el cual se alcanza la concentración de equilibrio es de 2 horas y en comparación con el *Tween 20*, que la alcanza después de 20 horas, el proceso de difusión molecular es más rápido.
- ✚ El tensoactivo iónico *SDS* en comparación con el *Tween 20* acelera la difusión molecular entre las fases dispersas. La propiedad iónica del *SDS* genera repulsiones electrostáticas que provocan mayor difusión molecular.
- ✚ En el análisis de las emulsiones elaboradas con *Tween 20* a velocidades de la Maduración de Ostwald son más grandes en las emulsiones elaboradas con Tetradecano en comparación con las del Hexadecano.
- ✚ Las velocidades de la Maduración de Ostwald dependen del peso molecular del alcano.
- ✚ La velocidad de la Maduración de Ostwald disminuye conforme el peso molecular del alcano aumenta debido a que las micelas hinchan el alcano ^[10].



CONCLUSIONES

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"



- ✚ Las emulsiones simples de Tetradecano/Agua mostraron que a concentraciones mayores de Tween 20 la velocidad de la Maduración de Ostwald aumenta.
- ✚ Las emulsiones simples de Hexadecano/Agua no mostraron una relación clara entre el tipo de alcano y la concentración de Tween 20.
- ✚ Las emulsiones elaboradas con el *Synperonic PE/F127* y analizadas por DLS mostraron que las partículas dispersas no intercambian masa entre ellas y por lo tanto sus diámetros permanecen sin cambios.
- ✚ La micela de *Synperonic PE/F127* mantiene bien solubilizado en su interior al Tetradecano ya que la dispersión de los radios promedio al cubo como una función del tiempo no permite un ajuste lineal.
- ✚ Los resultados obtenidos por DLS concuerdan con lo que se obtuvo por DSC ya que el *Synperonic PE/F127* no permite la difusión molecular de los alcanos dispersos y por lo tanto no hay cambios en los picos de cristalización ni aumento en los diámetros promedio.
- ✚ El hecho de que el *Synperonic PE/F127* inhiba la Maduración de Ostwald no quiere decir que evite la separación de fases de la emulsión.
- ✚ Por el contrario, la micela de Tween 20 permite la difusión molecular del Tetradecano hacia la fase dispersante. La hipótesis que podemos emitir en términos de la estructura molecular de ambos tensoactivos que justifique la inhibición es: Los extremos hidrofílicos denominados PEO del *Synperonic PE/F127* inhibición de la transferencia debido a la repulsión estérica que existe entre esos grupos. De tal forma que la repulsión estérica provoca que la micela permanezca cerrada y por lo tanto impida la difusión molecular.



CONCLUSIONES

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"



- ✚ La influencia del copolímero tri bloque en la maduración del tipo Ostwald es de un efecto inhibitor, este resultado es notable si lo comparamos con el comportamiento observado en las emulsiones que son estabilizadas con Tween 20.

RECOMENDACIONES

Las conclusiones obtenidas en este trabajo se deben tomar en cuenta en la realización de investigaciones futuras que involucren emulsiones.

La principal aportación son los resultados obtenidos para el Synperonic PE/F127 ya que para muchas industrias como la alimenticia es importante obtener dos poblaciones de diferentes tamaños de una misma especie química y esto se logra al utilizar una concentración de 1 g/L del Synperonic PE/F127. Sin embargo para obtener estas dos poblaciones se recomienda tomar en cuenta la temperatura ambiental para saber bajo que condiciones se obtienen una o dos poblaciones.

Los copolímeros tri-bloque se utilizan por ejemplo para lavado de suelos y para elaborar medicamentos debido a que no contaminan y no son tóxicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. KRISTEN HOLMBERG, BO JÖNSSON, BENGT KRONBERG, BJÖRN LINDMAN. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Second Edition. Jhon Wiley & Sons, LTD. (2003). Pag. 10-22.
2. JOHAN SJÖBLOM. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Editorial Marcel Dekker, Inc. (2001). p. 239-340, 361, 601
3. ALEXEY KABALNOV. *Ostwald Ripening and Related Phenomena*. J. Dispersion Science and Technology. Marcel Dekker, Inc. (2001). p. 1, 6, 9
4. F. LEAL-CALDERON, P. POULIN. *Progress in understanding emulsion metastability and surface force*. Colloid & Interface Science. (1999). p. 223-230
5. KABALNOV AS. *Can micelles mediate a mass transfer between oil droplets?*. Langmuir. (1994). p. 680-684
6. WEISS J., COUPLAND JN, BRATHWAITE D., McCLEMENTS DJ. *Influence of molecular structure of hydrocarbon emulsion droplets on their solubilization in non-ionic surfactant micelles*. Colloids Surf. (1997). p. 53-60
7. IGNÁC CAPEK. *Degradation of kinetically-stable o/w emulsions*. Advances in Colloid and Interface Science 107 (2004) 125-155.
8. TAYLOR P. *Ostwald ripening in emulsions*. Colloids Surf. (1995). p. 175-185.
9. ALEXEY KAVALNOV. *Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability*. Colloid & Interface Science. (1998). p. 270-272
10. HOLGER EGGER, KATHRYN M. McGRATH. *Aging of oil-in-water emulsions: The role of the oil*. Journal of Colloid and Interface Science. 2006. p. 890-899
11. DREW MYERS. *Surfactant Science and Technology*. Third Edition. (2006). Pag. 107-156.
12. RAOUL ZANA. *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*. Taylor & Francis Group. (2005). Pag. 2-30.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"

13. MARCEL B.J. MEINDERS Y TON VAN VLIET. *The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions*. Advances in Colloid and Interface Science. (2004). p. 119-126
14. PRATAP BAHADUR. *Block copolymers—Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behavior (in solution)*. Current Science, Vol 80, No. 8, (25 April 2001). Pag. 1002-1007.
15. JÖRGEN JANSSON, ET.AL. *The interaction between PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and Ionic Surfactants in Aqueous Solution Studied Using Light Scattering and Calorimetry*. J. Phys. Chem. B (2004), 108, 82-92.
16. M.J. SANTANDER-ORTEGA, ET AL. *Colloidal stability of Pluronic F68-coated PLGA nanoparticles: A variety of stabilisation mechanisms*. Journal of Colloid and Interface Science 302 (2006) 522–529.
17. ROSSEN SEDEB, ET AL. *PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers at the Polymer/Water Interface*. Reporte Experimental. BENSC.
18. LIEM CHAUN PHAM TRONG, MADELEINE DJAVOUROV, ALAIN PONTON. *Mechanisms of micellization and rheology of PEO-PPO-PEO triblock copolymers with varios architectures*. Journal of Colloid and Interface Science. (2008) (Article in Press)
19. R. C. DA SILVA, G. OLOFSSON, K. SCHILLEN, W. LOH. *Influence of Ionic Surfactants on the Agregation of Poly(Ethylene Oxide)—Poly (Propylene Oxide)—Poly (Ethylene Oxide) Block Copolymer Studied by Differential Scanning and Isothermal Titration Calorimetry*. J. Phys. Chem. B (2002), 106, 1239-1246.
20. TOSHIO SAKAI, PASCHALIS ALEXANDRIDIS. *Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature*. Langmuir. (2004).
21. XUEMEY LIANG, GUANGZHAO MAO, K. Y. SIMON NG. *Effect of chain lengths of PEO-PPO-PEO on small unilamellar liposome morphology and stability: an AFM investigation*. Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 360-372.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"

22. D. O. SHAH, V. K. BANSAL, K. CHAN, AND W. C. HSIEH. *La estructura, formación y fase de inversión de microemulsiones*. Pág. 305.
23. D. F. EVANS. *The Colloidal Domain*. Pág. 159.
24. *Surfactant micelle characterization using dynamic light scattering*. Zetasizer Nano application note. MRKB09-01
25. DREW MYERS. *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications*. Segunda Edición. (1999). John Wiley & Sons.
26. RAYMOND CHANG, WILLIAMS COLLEGE. *Química*. 7ª Edición. McGraw-Hill. Pág. 424-425.
27. *Zetasizer Nano User Manual*. MAN0317 Issue 3.0. Enero 2007
28. ALEXEY KABALNOV, JEFFRY WEERS. *Kinetics of Mass Transfer in Micellar Systems: Surfactant Adsorption, Solubilization Kinetics, and Ripening*. *Langmuir*, (1996), 12 (14), 3442-3448
29. ALEXEY KABALNOV, AND HKAN WENNERSTRM. *Macroemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited*. *Langmuir*, (1996), 12 (2), 276-292
30. N. HEDIN, I. FUR. *Ostwald Ripening of an Emulsion Monitored by PGSE NMR*. *Langmuir*, (2001), 17 (16), 4746-4752
31. THI KIEU NGUYEN HOANG, VAN BINH LA, LUC DERIEMAER, ROBERT FINSY. *Ostwald Ripening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate*. *Langmuir*, (2002), 18 (26), 10086-10090
32. Y. DE SMET, L. DERIEMAER, R. FINSY. *Ostwald Ripening of Alkane Emulsions in the Presence of Surfactant Micelles*. *Langmuir*, (1999), 15 (20), 6745-6754.
33. THI KIEU NGUYEN HOANG, VAN BINH LA, LUC DERIEMAER, ROBERT FINSY. *Ostwald Ripening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monolaurate*. *Langmuir*, (2002), 18 (5), 1485-1489.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"

34. THI KIEU NGUYEN HOANG, VAN BINH LA, LUC DERIEMAER, AND ROBERT FINSY. *Ostwald Ripening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Hexaethylene Glycol Dodecyl Ether*. Langmuir, (2003), 19 (15), 6019-6025.
35. YVES DE SEMET, LUC DERIEMAER, ROBERT FINSY. *A simple computer simulation of Ostwald Ripening*. Langmuir (1997), 13, 6884-6888.
36. LENNART LINDFORS, PIA SKANTZA, URBAN SKANTZE, MIKAEL RASMUSSEN, ANNA ZACKRISSON, ULF OLSSON. *Amorphous Drug Nanosuspension. 1. Inhibition of Ostwald Ripening*. Langmuir (2006), 22, 906-910.
37. LUIS H. M. DA SILVA, WATSON LOH. *Calorimetric Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (Or Dextran)*. *J. Phys. Chem. B.*, (2000), 104(43), 10069-10073.
38. MARCEL B. J. MEINDERS, WILLIAM KLOEK, TON VAN VLIET. *Effect of Surface Elasticity on Ostwald Ripening in Emulsions*. Langmuir, (2001), 17 (13), 3923-3929
39. SERGEY V. SOLOMATIN, TATIANA K. BRONICH, ADI EISENBERG, VICTOR A. KABANOV, AND ALEXANDER V. KABANOV. *Colloidal Stability of Aqueous Dispersions of Block Ionomer Complexes: Effects of Temperature and Salt*. Langmuir, (2004), 20 (6), 2066-2068
40. V. SCHMITT, C. CATTELET, F. LEAL-CALDERON. *Coarsening of Alkane-in-Water Emulsions Stabilized by Nonionic Poly(oxyethylene) Surfactants: The Role of Molecular Permeation and Coalescence*. Langmuir, (2004), 20 (1), 46-52
41. RICHARD D. KOEHLER, ERIC W. KALER. *Colloidal Phase Transitions in Aqueous Nonionic Surfactant Solutions*. Langmuir, (1997), 13 (9), 2463-2470
42. PASCHALIS ALEXANDRIDIS, JOSEF F. HOLZWARTH. *Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Ploxamer)*. Langmuir, (1997), 13 (23), 6074-6082
43. M. C. SNCHEZ, M. BERJANO, A. GUERRERO, C. GALLEGOS. *Emulsification Rheokinetics of Nonionic Surfactant-Stabilized Oil-in-Water Emulsions*. Langmuir, (2001), 17 (18), 5410-5416

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”

44. TIM J. WOOSTER, MATT GOLDING, PEERASAK SANGUANSRI. *Impact of Oil Type on Nanoemulsion Formation and Ostwald Ripening Stability*. *Langmuir*, (2008), 24 (22), 12758-12765
45. SAEHUN MUN, D. JULIAN MCCLEMENTS. *Influence of Interfacial Characteristics on Ostwald Ripening in Hydrocarbon Oil-in-Water Emulsions*. *Langmuir*, (2006), 22 (4), 1551-1554
46. J. WEISS, AND D. J. MCCLEMENTS. *Influence of Ostwald Ripening on Rheology of Oil-in-Water Emulsions Containing Electrostatically Stabilized Droplets*. *Langmuir*, (2000), 16 (5), 2145-2150
47. DANIÉLE CLAUSSE, BENOIT FOUCONNIER, JUAN AVENDANO GOMEZ . *Ripening Phenomena in Emulsions—A Calorimetry Investigation*. *J. Dispersion Science and Technology*, 23(1–3), 379–391 (2002)
48. M. STAMBOULI, J. R. AVENDANO-GOMEZ, I. PEZRON, D. PAREAU, D. CLAUSSE, J. L. GROSSIORD. *Modelization of the Release from a Tetradecane/Water/Hexadecane Multiple Emulsion: Evidence of Significant Micellar Diffusion*. *Langmuir*, (2007), 23 (3), 1052-1056
49. N. C. CHRISTOV, N. D. DENKOV, P. A. KRALCHEVSKY, G. BROZE, AND A. MEHRETEAB. *Kinetics of Triglyceride Solubilization by Micellar Solutions of Nonionic Surfactant and Triblock Copolymer. 1. Empty and Swollen Micelles*. *Langmuir*, (2002), 18, 7880-7886
50. KAVALNOV A, WENNERSTRÖM H. *Microemulsion stability: The oriented wedge theory revisited*. *Langmuir*. (1996). p. 276-292
51. CSAR A. T. LAIA, WYN BROWN, MATS ALMGREN, AND SLVIA M. B. COSTA. *Light Scattering Study of Water-in-Oil AOT Microemulsions with Poly(oxy)ethylene*. *Langmuir*, (2000), 16, 465-470
52. ALEXEY KABALNOV. *Monolayer Frustration Contributions to Surface and Interfacial Tensions: Explanation of Surfactant Superspreading*. *Langmuir*, (2000), 16 (6), 2595-2603.
53. ROBERT FINSY. *On the Critical Radius in Ostwald Ripening*. *Langmuir*, (2004), 20 (7), 2975-2976.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

"ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ"

54. Y. DE SMET, L. DERIEMAER, E. PARLOO, R. FINSY. *On the Determination of Ostwald Ripening Rates from Dynamic Light Scattering Measurements.* *Langmuir*, (1999), 15 (7), 2327-2332.
55. ALEXEY KABALNOV, ULF OLSSON, KRISTER THURESSON, HAAKAN WENNERSTROEM. *Polymer Effects on the Phase Equilibrium of a Balanced Microemulsion: Adsorbing versus Nonadsorbing Polymers.* *Langmuir*, (1994), 10 (12), 4509-4513.
56. B. P. BINKS, WG. CHO, P. D. I. FLETCHER, D. N. PETSEV. *Stability of Oil-in-Water Emulsions in a Low Interfacial Tension System.* *Langmuir*, (2000), 16 (3), 1025-1034
57. ALEJANDRO A. PEA, CLARENCE A. MILLER. *Transient Behavior of Polydisperse Emulsions Undergoing Mass Transfer.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2002), 41 (25), 6284-6296
58. J. BALDRIAN, M. STEINHART, A.SIKORA, H. AMENITSCH, S. BERNSTORFF. *Phase Structure of Symmetric Tri-Block-Copolymers and their Blends.* *Fibres & Textiles in Eastern Europe.* January/December, Vol. 13, No. 5.
59. PRATAP BAHADUR. *Block copolymers – Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behavior (in solution).* *Current Science*, Vol. 80, No. 8, 25 (2001).
60. MERCEDES G. MUÑOZ, FRANCISCO MONROY, FRANCISCO ORTEGA, RAMÓN G. RUBIO, AND DOMINIQUE LANGEVIN. *Monolayers of Symmetric Triblock Copolymers at the Air-Water Interface. 1. Equilibrium Properties.* *Langmuir* (1999).
61. ZHIQING ZHANG, G.Y. XU *, F. WANG, S.L. DONG, Y.M. LI. *Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)–block–poly(propylene oxide)–block–poly(ethylene oxide) copolymers.* *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (2004) 464–470
62. WATSON LOH. *Block Copolymer Micelles.* *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* Pag. 802-813.
63. J.P. MATA, P.R. MAJHI, C. GUO, H.Z. LIU, P. BAHADUR. *Concentration, Temperature, And Salt-Induced Micellization Of A Triblock Copolymer Pluronic L64 In Aqueous Media.* *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005) 548–556.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y EVOLUCIÓN DE EMULSIONES DEL TIPO O/W MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ”

64. JUN JIANG, CHUNHUA LI, JACK LOMBARDI, RALPH H. COLBY, BASIL RIGAS, MIRIAM H. RAFAILOVICH, JONATHAN C. SOKOLOV. *The effect of physiologically relevant additives on the rheological properties of concentrated Pluronic copolymer gels.* Polymer 49 (2008) 3561–3567.
65. JIN KON KIM, HEE HYUN LEE, QI-JIANG GU, TAIHYUN CHANG, YOON HEE JEONG. *Determination of Order-Order and Order-Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology.* Macromolecules (1998), 31, 4045-4048.
66. SILVIA BARBOSA, PABLO TABOADA, EMILIO CASTRO, VÍCTOR MOSQUERA. *Influence of SDS and two anionic hydrotropes on the micellized state of the triblock copolymer E71G7E71.* Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 677–684
67. RODRIGO CARDOSO DA SILVA, GERD OLOFSSON, KARIN SCHILLÉN, WATSON LOH. *Influence of Ionic Surfactants on the Aggregation of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers Studied by Differential Scanning and Isothermal Titration Calorimetry.* J. Phys. Chem. B (2002), 106, 1239-1246.
68. LIU YANG, ZHENXIAN ZHAO, JIA WEI, ABDELSLAM EL GHZAOUI, SUMING LI. *Micelles formed by self-assembling of polylactide/poly(ethylene glycol) block copolymers in aqueous solutions.* Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 470–477.
69. MANDEEP SINGH BAKSHI, SHWETA SACHAR. *Influence of temperature on the mixed micelles of Pluronic F127 and P103 with dimethylene-bis-(dodecyldimethylammonium bromide).* Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 309–315.
70. XINGFU LI, SHAWN D. WETTIG, RONALD E. VERRALL. *Isothermal titration calorimetry and dynamic light scattering studies of interactions between gemini surfactants of different structure and Pluronic block copolymers.* Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 466–477

ANEXO 1

TEMOGRAMAS DE EMULSIONES ELABORADAS CON TWEEN 20

El Anexo I muestra el análisis por DSC de otra familia de emulsiones elaboradas con Tween 20, estas se elaboraron independientemente de las que se muestran en el Capítulo 3.

1% peso de Tween 20

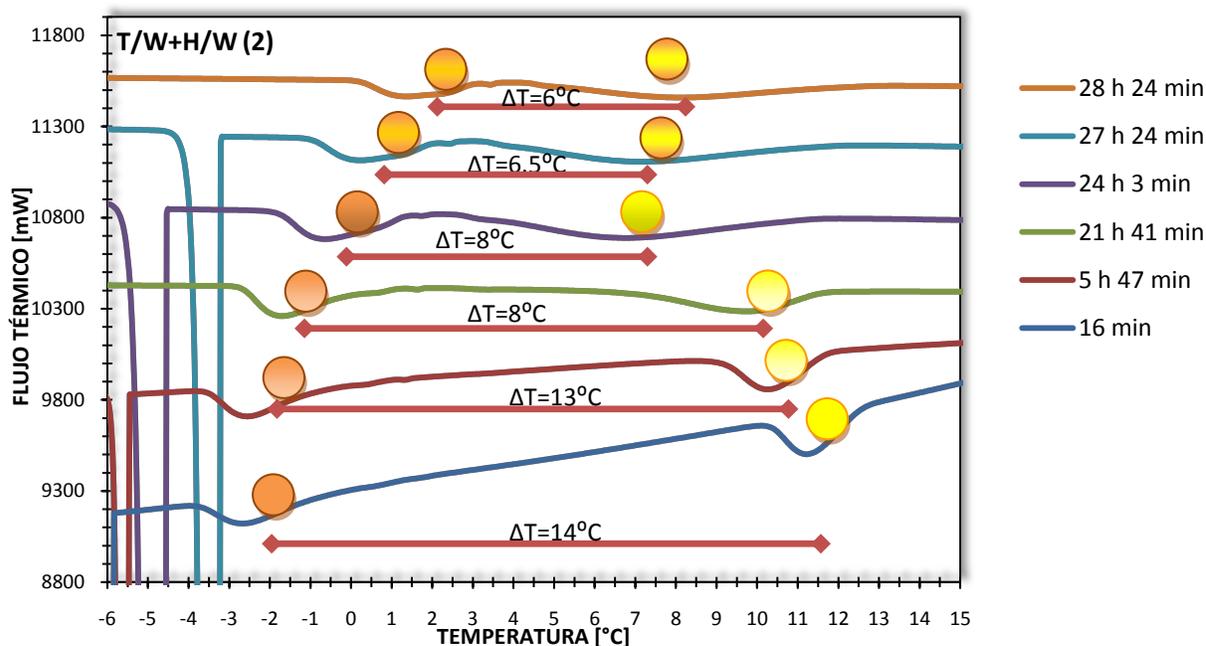


Figura 3.4.v. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (2) con 1% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

2% peso de Tween 20

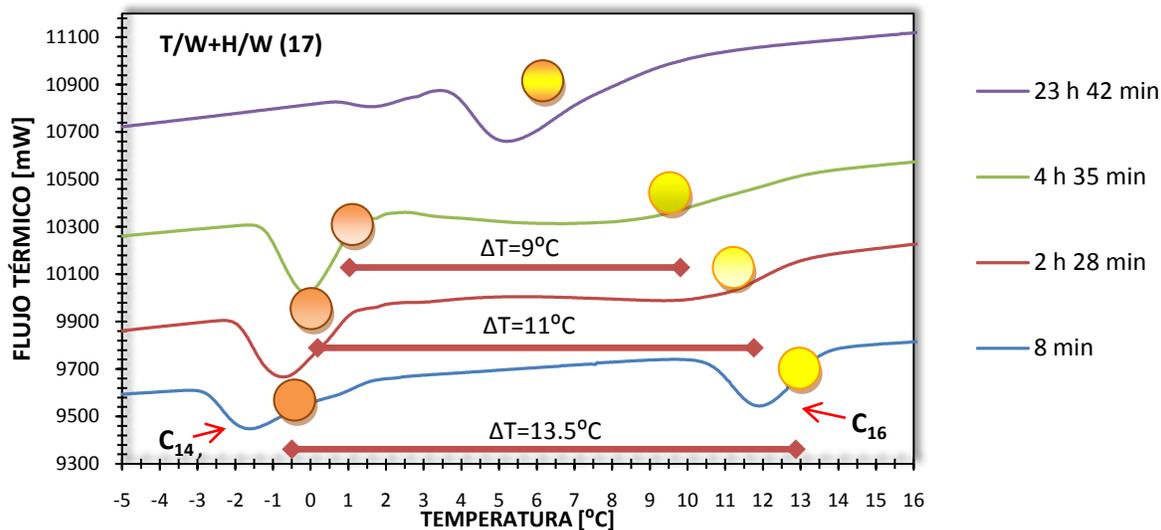


Figura 3.4.w. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (17) con 2% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.

3% peso de Tween 20

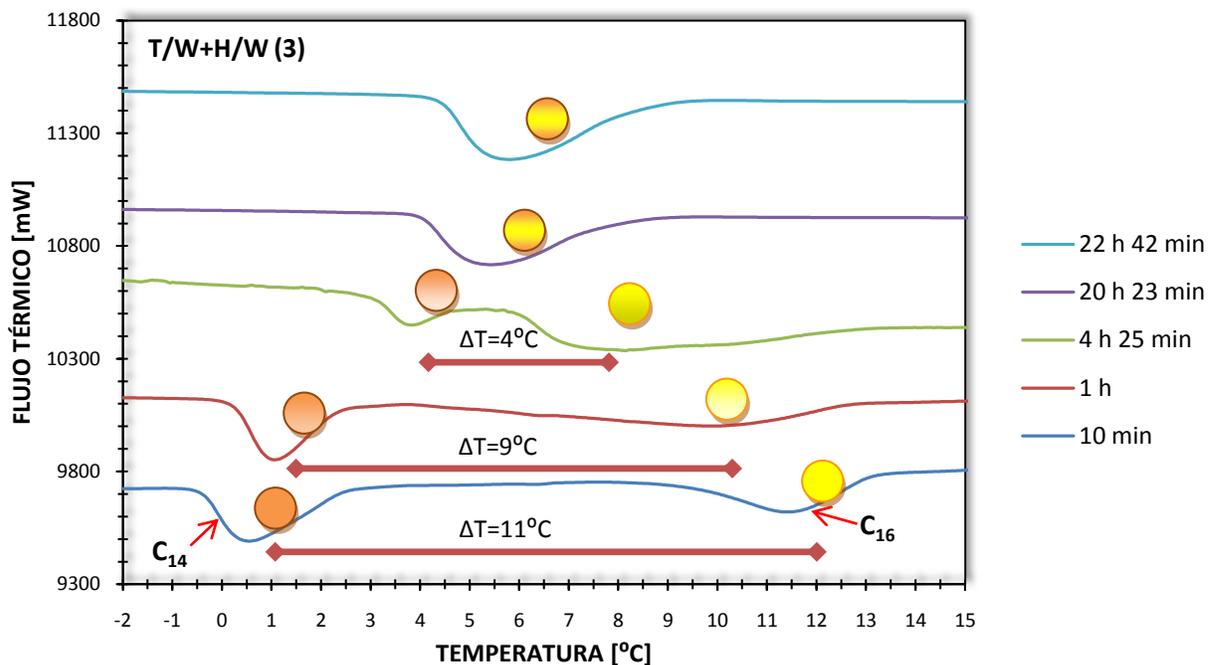


Figura 3.4.x. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (3) con 3% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.



4% peso de Tween 20

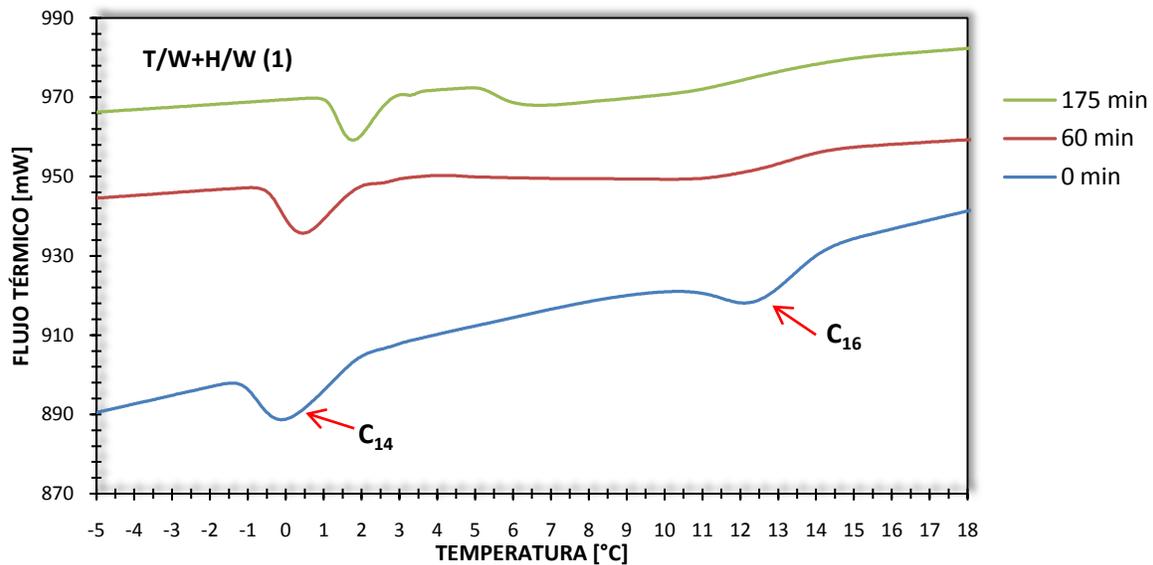


Figura 3.4.y. Serie de termogramas de la emulsión mixta Tetradecano/Agua+Hexadecano/Agua (1) con 4% peso de Tween 20 obtenidos a diferentes tiempos.



ANEXO 2

MEDICIONES DE DLS DE EMULSIONES CON 1% PESO DE TWEEN 20

1% de Tween 20

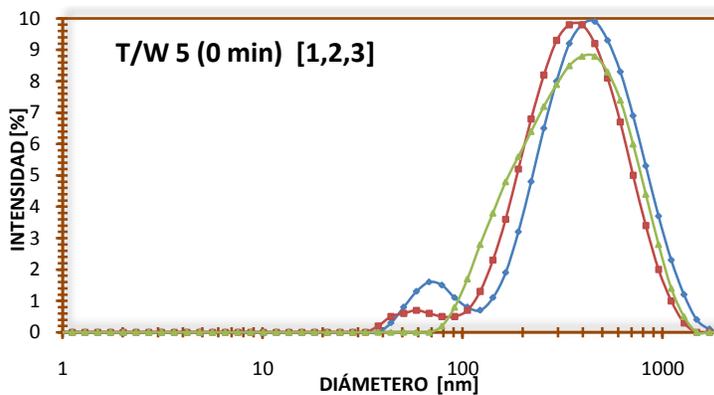
Condiciones de Operación:

1. Se miden las emulsiones sin diluir.
2. En 2 mL de agua desionizada se diluyeron 2 gotas de cada una de las emulsiones simples.
3. En 2 mL de solución micelar a 0.005%wt. De Tween 20 se diluyeron dos gotas de cada una de las emulsiones simples.

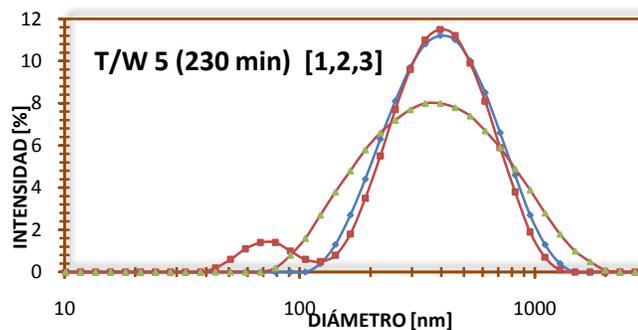
EMULSIÓN TETRADECANO-EN-AGUA (5)

SIN DILUIR

0 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	317.1
2	310.8
3	312.3
PROMEDIO	313.4



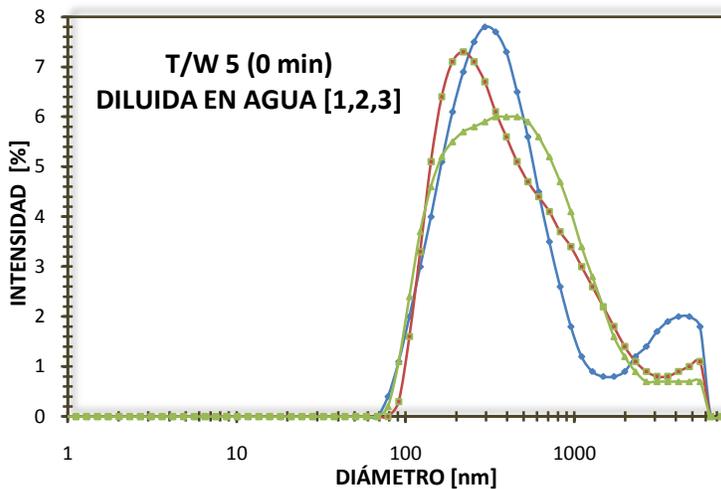
230 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	320.9
2	312.6
3	304.5
PROMEDIO	312.7



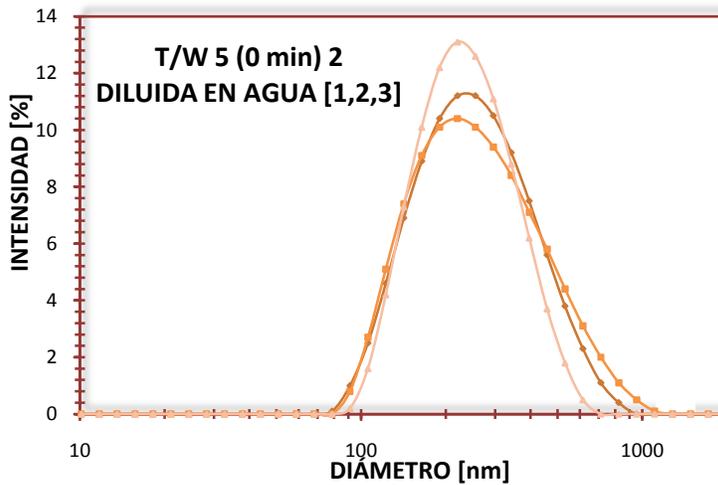


DILUIDA EN AGUA DESIONIZADA

DILUIDA EN AGUA (1) x0 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	325.6
2	326.2
3	325.6
PROMEDIO	325.8



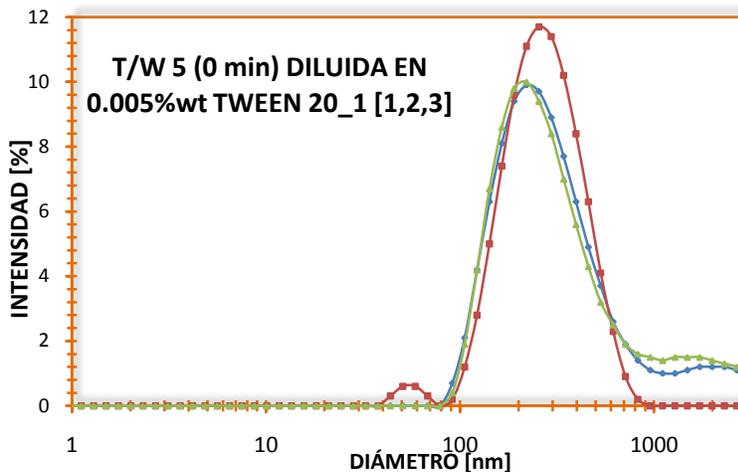
DILUIDA EN AGUA (2) 0 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	242
2	243.3
3	244.1
PROMEDIO	243.13



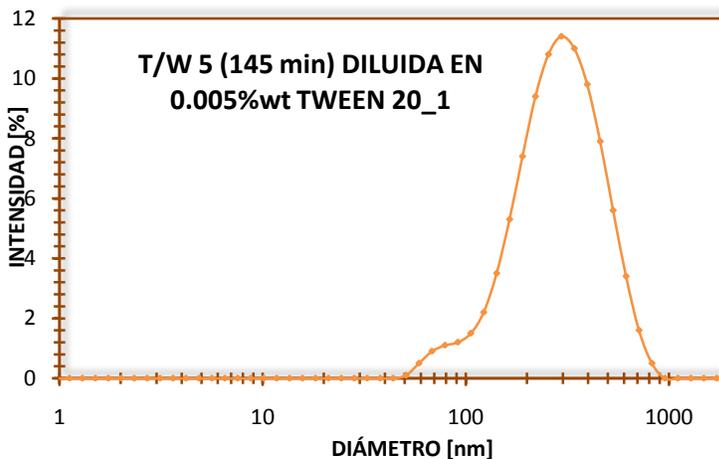


DILUIDA EN SOLUCIÓN MICELAR A 0.005% wt. DE TWEEN 20

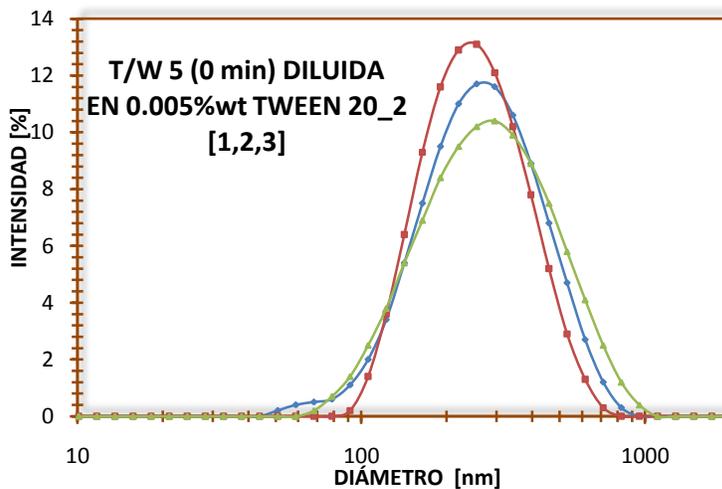
DILUIDA EN SOL'N MICELAR (1) 0 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	261.7
2	261
3	265



DILUIDA EN SOL'N MICELAR (1) 145 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	274.1

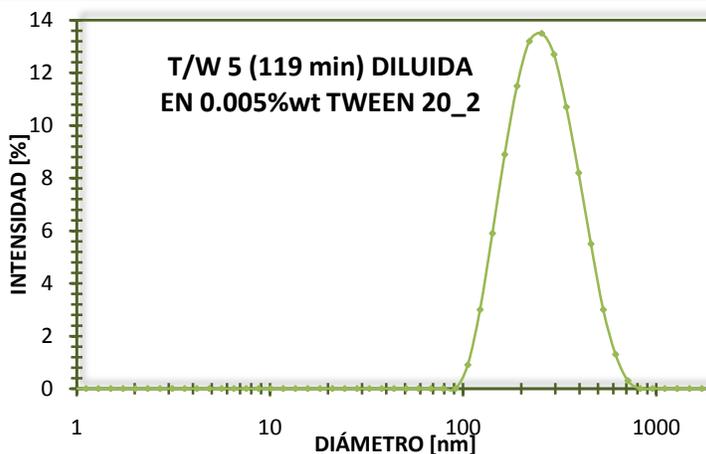


DILUIDA EN SOL'N MICELAR (2) 0 MIN	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	240.5
2	236.6
3	241.5
PROMEDIO	239.5





DILUIDA EN SOL'N MICELAR (1) 119 min	
Nº Medicion	Diametro promedio [nm]
1	242





ANEXO 3

MEDICIONES DE DLS DE EMULSIONES CON 2% Y 3% PESO DE TWEEN 20

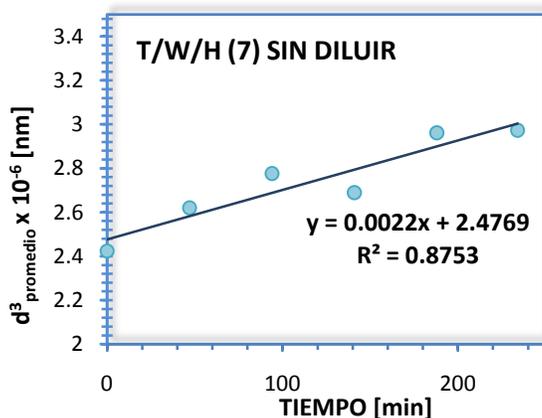
El Anexo 2 contiene las primeras mediciones realizadas por DLS a las emulsiones realizadas con Tween 20.

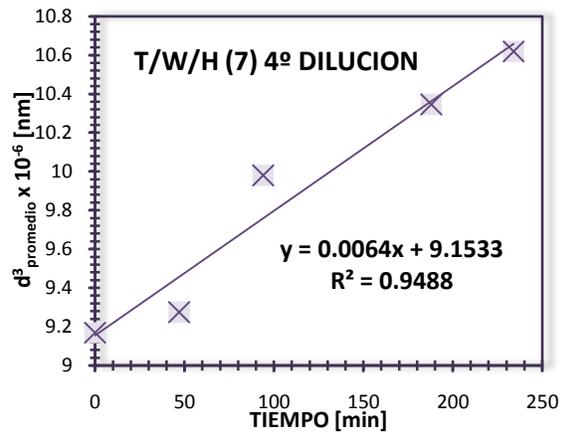
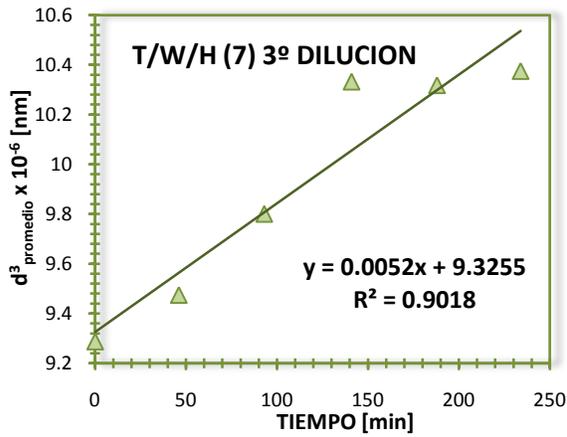
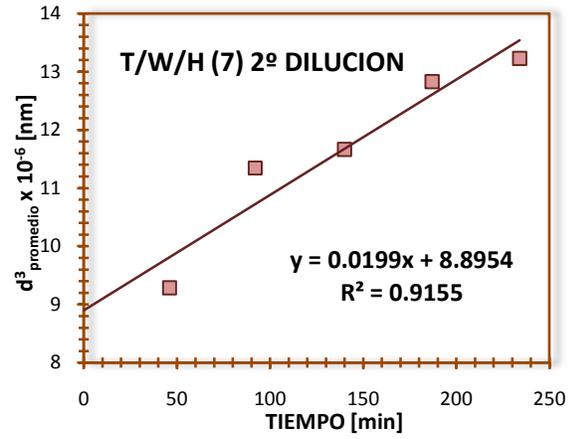
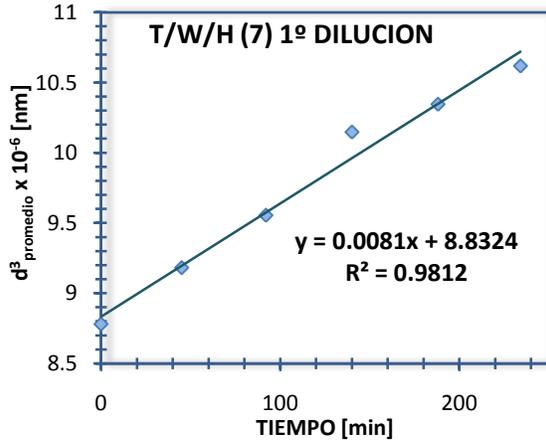
2% DE TWEEN 20

Condiciones de Operación:

1. Se miden las emulsiones sin diluir.
2. En 2 mL de solución micelar a 0.005%wt. de Tween 20 se diluyeron dos gotas de cada una de las emulsiones simples.

EMULSIÓN TETRADECANO-AGUA-HEXADECANO (7)



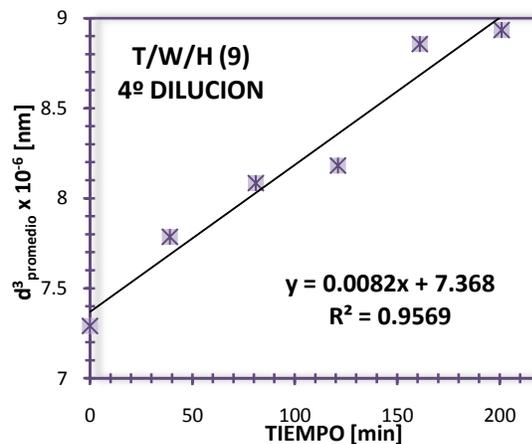
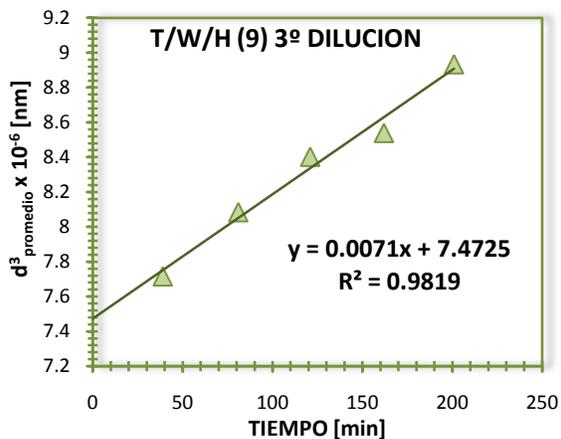
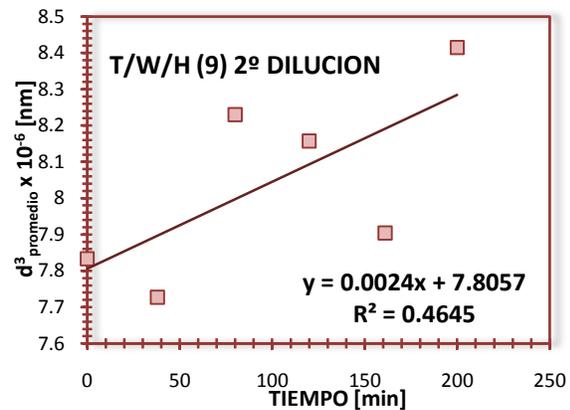
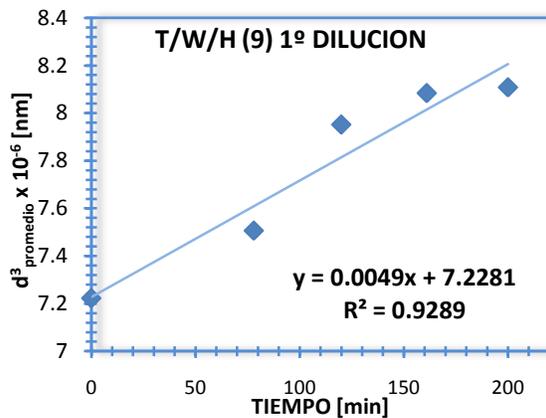


3% DE TWEEN 20

Condiciones de Operación:

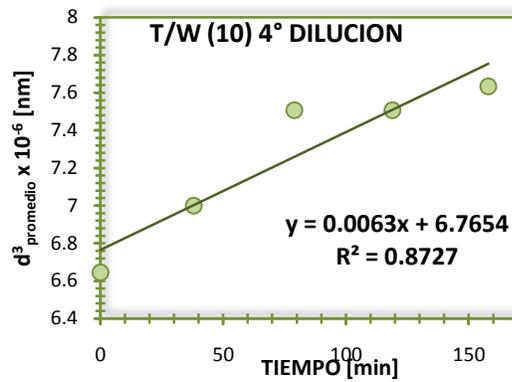
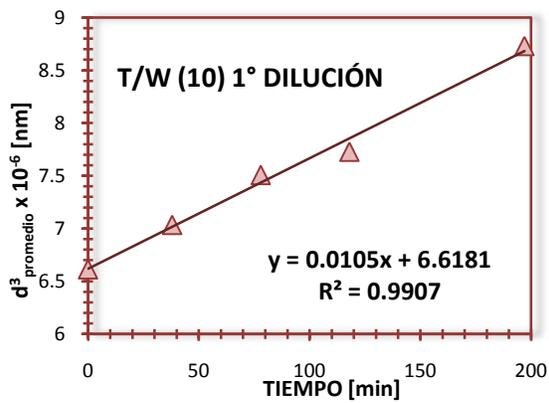
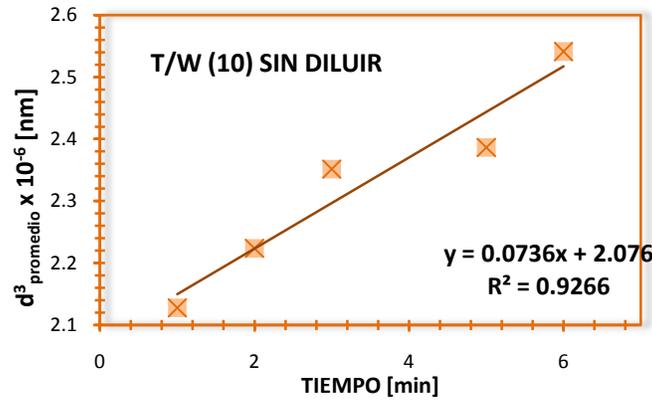
1. Se miden las emulsiones sin diluir.
2. En 2 mL de solución micelar a 0.005%wt. de Tween 20 se diluyeron dos gotas de cada una de las emulsiones simples.

EMULSIÓN TETRADECANO-AGUA-HEXADECANO (9)





EMULSIÓN TETRADECANO-AGUA-HEXADECANO (10)



Los resultados anteriores muestran que de algunas diluciones se obtienen buenos resultados pero en otros casos no, por lo que se decide medir las emulsiones sin diluir.

ANEXO 4

MEDICIONES DE DLS DE EMULSIONES CON SYNPERONIC PE/F127 A DIFERENTES TIEMPOS

El Anexo 4 presenta los resultados del estudio llevados a cabo durante 97 y 285 minutos.

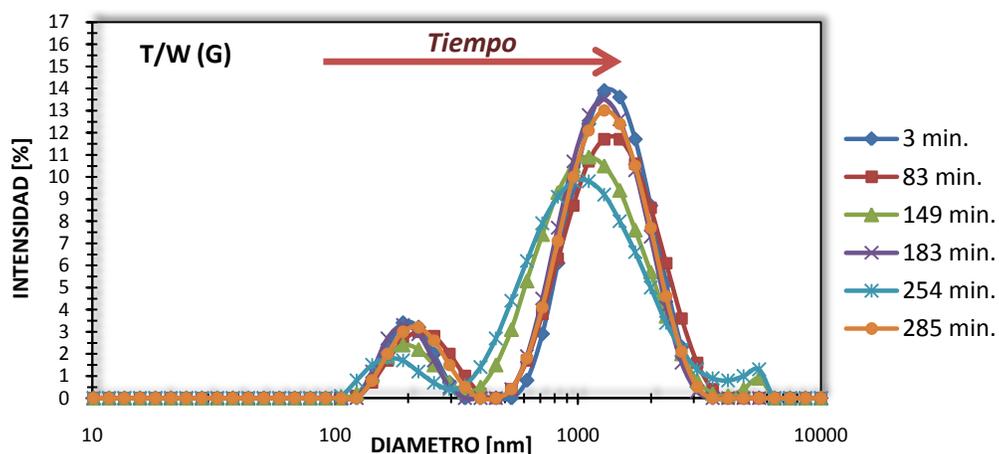


Figura 3.4.35 Distribuciones de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (G) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

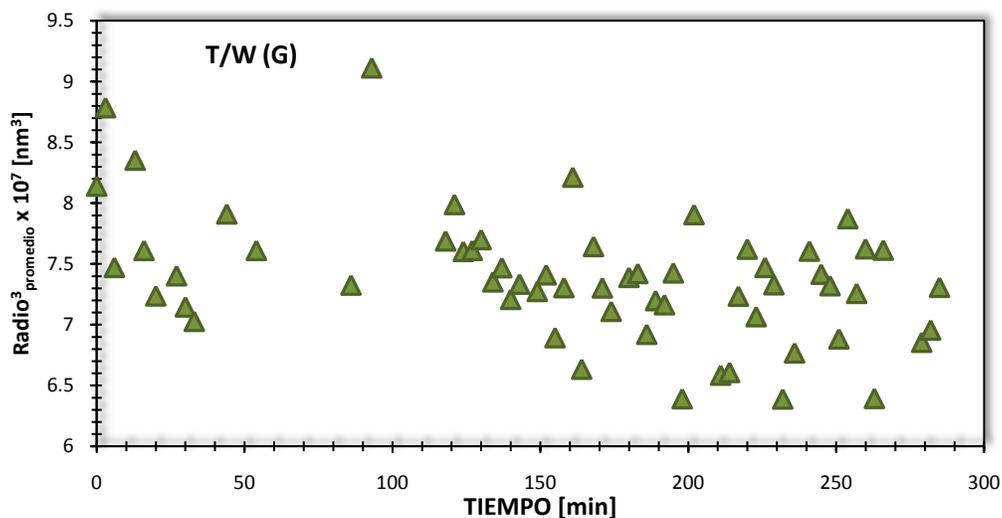


Figura 3.4.36 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (G) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.

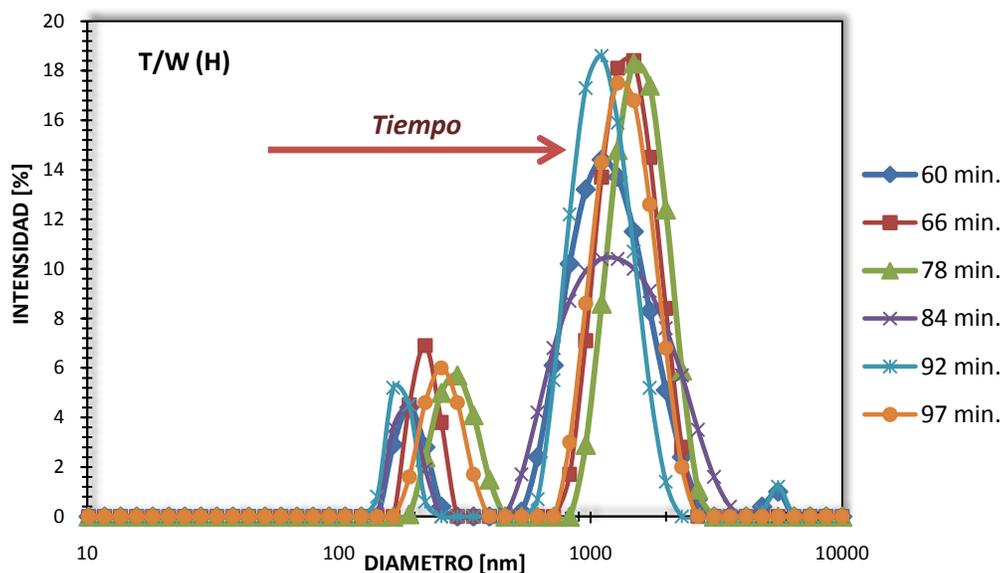


Figura 3.4.37 Distributions de tamaño de la emulsión simple Tetradecano/Agua (H) con 1 g/L de Synperonic PE/F127 a diferentes tiempos.

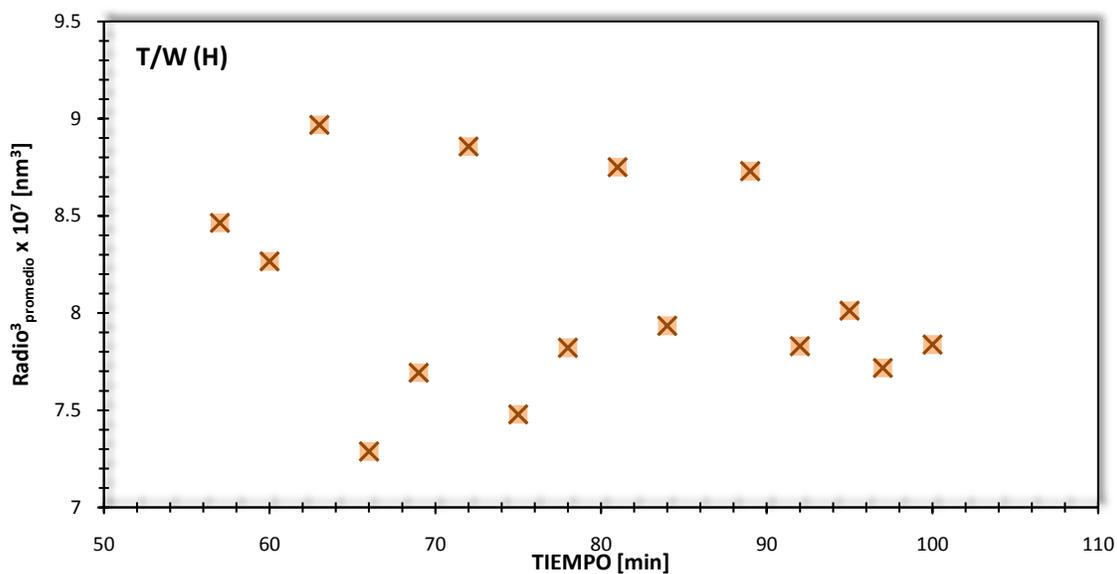


Figura 3.4.38 Representación gráfica del cubo de los radios promedio a diferentes tiempos de la emulsión simple Tetradecano/Agua (H) con 1 g/L de Synperonic PE/F127.