

**APROXIMACIÓN MULTI ESCALA A LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES
DIRECTAS E INVERSAS**

JAVIER DAVID GÓMEZ CASTRO

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2015**

**APROXIMACIÓN MULTI ESCALA A LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES
DIRECTAS E INVERSAS**

**JAVIER DAVID GÓMEZ CASTRO
TRABAJO PRESENTADO PARA OBTENER EL TÍTULO DE MÁGISTER EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIRECTOR:
OSCAR ALBERTO ÁLVAREZ SOLANO**

**JURADO:
JORGE MARIO GÓMEZ RAMÍREZ**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2015**

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	4
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
INTRODUCCIÓN	7
MATERIALES Y MÉTODOS	9
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
EMULSIONES DIRECTAS.....	11
EMULSIONES INVERSAS.....	21
CONCLUSIONES	25
REFERENCIAS	27

TABLA DE GRÁFICAS

Figura 1. Comportamiento de la energía incorporada en función de la concentración de fase dispersa.....	11
Figura 2. Microscopía de las emulsiones. A 50% p/p. B 60% p/p. C 70% p/p. Escala 10 μm	12
Figura 3. Viscosidad de las emulsiones.....	13
Figura 4. Comportamiento del diámetro promedio de gota en función de la energía de incorporación.	14
Figura 5. Viscosidad de las emulsiones en función de la concentración. A Zona de diámetro creciente. B zona de diámetro decreciente.	16
Figura 6. Viscosidad del aceite mineral y de emulsiones en el punto de inflexión del diámetro de gota.	16
Figura 7. Índice de comportamiento de flujo en función de la energía incorporada.	17
Figura 8. Microscopía de la emulsión. A 30% p/p. B 70% p/p. Escala 100 μm	18
Figura 9. Microscopía de la emulsión. A 40% p/p. B 50% p/p. C 60% p/p. Escala 100 μm	19
Figura 10. Comportamiento del módulo elástico en emulsiones medianamente y altamente concentradas en función de la energía de incorporación.	20
Figura 11. Comportamiento del módulo elástico en función del diámetro de gota.	21
Figura 12. Micrografía de emulsiones en una concentración de 20% p/p de fase dispersa. A Inversa 4% p/p de surfactante. B Directa 4% p/p de surfactante. Escala 100 μm	22
Figura 13. Micrografía de emulsiones inversas en una concentración de 60% p/p de fase dispersa. A 4% p/p de surfactante. B 1% p/p de surfactante. Escala 10 μm	22
Figura 14. Energía incorporada en las emulsiones en función de la concentración.....	23
Figura 15. Índice de comportamiento de flujo en emulsiones directas e inversas.	24

RESUMEN

Las emulsiones son un tipo de coloide donde se mezclan dos líquidos inmiscibles mediante la dispersión de gotas de uno de estos con ayuda de un agente surfactante puesto que la mezcla de ellos es originalmente un sistema inestable. Dada la gran cantidad de aplicaciones de este tipo de coloides, es de interés encontrar un modelo que permita la relación de parámetros de comportamiento del sistema en escalas macro y microscópica con variables de formulación y de proceso, este proceso es conocido como una aproximación multi escala.

En este trabajo se realizó una aproximación multi escala en emulsiones directas (agua dispersada en aceite) y emulsiones inversas (aceite dispersado en agua) con el fin de correlacionar propiedades del sistema (módulo elástico, índice de comportamiento y tamaño de gota) con variables de proceso (energía incorporada) y con variables de formulación (concentración de fase dispersa).

Para esto, se prepararon emulsiones directas e inversas utilizando aceite mineral y agua, estabilizadas con Span 80 ® y Tween 20 ®, en concentraciones variantes entre 10% p/p y 90% p/p manteniendo la concentración de surfactante, la velocidad periférica del agitador y el tipo de agitador constantes a lo largo del estudio.

Se encontró que en emulsiones directas el índice de comportamiento de flujo de las emulsiones depende de la configuración microscópica que adquiera el sistema y se divide en dos zonas, la primera a bajas concentraciones de fase dispersa regida por fenómenos de floculación y la segunda a altas concentraciones de fase dispersa regida por la configuración en mallado de las gotas, que comparten una misma relación matemática. De igual forma se encontró que en bajas concentraciones de fase dispersa el diámetro promedio de las gotas es proporcional a la energía de incorporación y a la viscosidad del sistema debido a la relación de viscosidades entre el sistema y la fase dispersa; por otro lado, cuando la concentración de fase dispersa sobrepasa cierto punto, el diámetro promedio de las gotas mantiene un comportamiento inversamente proporcional a la viscosidad y a la energía de incorporación. Finalmente se encontró que la formación microscópica de arreglos de gotas conlleva a la prevalencia del módulo elástico en la zona de

viscoelasticidad lineal y mientras exista este fenómeno se cumple que el módulo elástico es proporcional al inverso del cuadrado del diámetro promedio de las gotas, hallazgo que había sido reportado únicamente en emulsiones altamente concentradas.

Finalmente se encontró que en emulsiones inversas el comportamiento de la energía incorporada en función de la concentración y del índice de comportamiento de flujo es bastante similar al de las emulsiones directas y se pueden atribuir a los mismos fenómenos microscópicos y macroscópicos. Sin embargo, una comparación detallada es imposible puesto que si se mantiene constante la cantidad ideal de surfactante para emulsiones directas, las emulsiones inversas tendrán exceso de surfactante y su comportamiento se verá seriamente afectado por la conglomeración de residuos de surfactante no disuelto en el medio; de mantenerse constante la cantidad ideal de surfactante para emulsiones inversas, no se logrará la emulsificación de emulsiones directas.

OBJETIVO GENERAL

Establecer las correlaciones existentes entre la formulación, el proceso y las características en escalas macroscópica y microscópica de emulsiones directas e inversas en un rango de concentración 10-90% p/p de fase dispersa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Identificar la influencia de las variables de formulación y de proceso en las propiedades como la respuesta reológica, la energía consumida y el tamaño de gota de emulsiones directas e inversas.

Establecer correlaciones entre las propiedades a nivel macroscópico y microscópico de emulsiones directas e inversas.

Encontrar relaciones o comportamientos comunes entre emulsiones directas e inversas.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio es ampliar el rango de concentración de fase dispersa estudiado por Alvarez [8] y Pradilla [11] aplicado a emulsiones directas y replicar el estudio en emulsiones inversas con el fin de determinar si los cambios en la geometría y en la organización de las gotas influyen en las constantes de proporcionalidad de las relaciones anteriormente mencionadas, y en caso que existan diferentes constantes, lograr determinarlas en otros rangos de concentración más bajos.

La aproximación multi escala es una disciplina que busca establecer correlaciones entre las variables de proceso y formulación con la respuesta fisicoquímica y las propiedades de un producto. Con un correcto diseño, es posible predecir propiedades en escalas macroscópica, microscópica y molecular de un producto mediante la variación de factores relacionados con la formulación o el proceso de elaboración del mismo.

Las emulsiones son sistemas coloidales compuestos de dos fases líquidas a priori inmiscibles. La mezcla de estas fases es altamente inestable desde un punto de vista termodinámico y cinético, por lo que es necesaria la dispersión de una fase en forma de gotas y la estabilización mediante el uso de surfactantes que reduzcan la tensión interfacial entre las fases y permitan una estabilidad parcial del sistema. Las emulsiones donde una fase oleosa es dispersada en una fase acuosa son conocidas como emulsiones directas mientras que aquellas donde una fase acuosa es dispersada en una fase oleosa son conocidas como emulsiones inversas [1] [2] [3] [4] [5].

Dada la gran importancia y aplicabilidad de las emulsiones en diferentes áreas incluyendo la farmacéutica, la elaboración de alimentos, la petroquímica, la biomédica y la cosmética entre otras, es de gran interés desarrollar aproximaciones multi escala de las mismas para poder favorecer el diseño de productos que cumplan con las normas y los parámetros requeridos que garanticen cierta calidad en el producto.

Estudios anteriores han mostrado que la respuesta macroscópica de un sistema coloidal está ligada a sus propiedades microscópicas y moleculares. En el trabajo de Malkin et al [6] se reportó que en emulsiones inversas altamente concentradas, el módulo elástico era proporcional al diámetro medio de las gotas en una razón $G' \propto D^{-2}$ mientras que la

viscosidad newtoniana era proporcional al diámetro de las gotas de la forma $\eta \propto D^{-1}$. Un caso similar se reportó en el estudio de Pal et al [3] donde se demostró que la viscosidad de una emulsión directa o inversa es inversamente proporcional al diámetro de las gotas en la misma.

El estudio de Schubert y Armbruster [7] encontró que la relación entre el diámetro promedio de las gotas y la energía incorporada al momento de preparar emulsiones inversas y directas se podía expresar mediante la fórmula $D[3,2] \propto E_v^{-b}$ donde $D[3,2]$ es un diámetro promedio conocido como diámetro de Sauter, E_v es la energía de incorporación por unidad de volumen y b es una constante que depende exclusivamente del tipo de proceso de emulsificación utilizado.

El estudio de Alvarez *et al* [8] se encontró que en emulsiones altamente concentradas el módulo elástico es proporcional a la energía incorporada por unidad de volumen de la forma $G' \propto E_v^{0.6}$ y que el diámetro medio de gota es proporcional a la energía consumida mediante la relación $D \propto E_v^{-0.3}$. Al ligar esas propiedades se encontró que el módulo de elástico es proporcional al diámetro de partícula de la forma $G' \propto D^{-2}$.

Murcia *et al* [9] encontró que para un mismo proceso de producción de emulsiones de baja concentración de fase dispersa, la diferencia en los consumos energéticos no está regida por las propiedades macroscópicas o microscópicas del sistema, sino por las condiciones de proceso utilizadas, más específicamente la capacidad de bombeo del agitador. También se encontró que al agregar un electrolito hidrosoluble, no existe un cambio en el diámetro de partícula pero sí en las propiedades macroscópicas y en la estabilidad debido a un fenómeno interfacial de disminución de la elasticidad de la interfaz [9].

Nieto *et al* [10] comprobó que el consumo energético depende exclusivamente del agitador aún en emulsiones concentradas, adicionalmente se encontró que el tipo de agitador es independiente para propiedades macroscópicas y microscópicas, por lo que en la industria se pueden garantizar las mismas propiedades con un menor consumo energético mediante la correcta selección del agitador. Finalmente se encontró que el añadir un electrolito en las emulsiones no sólo afecta la estabilidad sino que también eleva la viscosidad a causa de un fenómeno electro viscoso en la estructura de las partículas [10].

Recientemente Pradilla et al [11] demostró que al disminuir la concentración de fase dispersa en emulsiones inversas a valores entre 80% p/p y 90% p/p el módulo de elasticidad del sistema era proporcional a la energía incorporada de la forma $G' \propto E_v^3$ si la concentración de fase dispersa variaba entre 80% p/p y 85% p/p y de la forma $G' \propto E_v^4$ si la concentración de fase dispersa variaba entre 85% p/p y 90% p/p. De igual forma se encontró que el diámetro de gota es proporcional a la energía de incorporación de la forma $D \propto E_v^{-2.5}$ o $D \propto E_v^{-1.5}$ si los rangos de concentración de fase dispersa oscilaban entre 80% p/p-85% p/p y 85% p/p-90% p/p respectivamente. Por lo tanto se podría deducir que el módulo elástico es proporcional al diámetro de partícula de la forma $G' \propto D^{-2}$ llegando a resultados similares a los encontrados por Alvarez [8].

Para plantear la aproximación multi escala, se quieren relacionar variables de la respuesta fisicoquímica de la emulsión en escalas macro y microscópica (mediante la medición de propiedades reológicas y el tamaño de gota respectivamente) con variables del proceso de emulsificación (energía incorporada).

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de preparar las emulsiones se utilizó aceite mineral calidad USP suministrado por Químicos Campota, y agua desionizada micro filtrada proporcionada por la Universidad de los Andes. Adicionalmente, como surfactantes, se utilizó Span 80 y Tween 20 suministrados por Croda©.

En todo rango de concentración de fase dispersa, se utilizó un proceso de emulsificación que consiste en tres pasos, a saber:

Homogenización de fases: Se mezcló el agua con el Tween 20 y separadamente el aceite con el Span 80 en una concentración total de surfactante de 4% p/p y en relaciones tales que se garantizó un HLB de 13 en emulsiones directas, y de 5 en emulsiones inversas. Este proceso se realizó con agitadores Lightnin Labmaster durante 15 minutos a 300RPM.

Incorporación de fases: Sin importar el tipo de emulsión, se realizó la incorporación de la fase dispersa en la fase continua en tanques donde la relación del diámetro del agitador y el diámetro del tanque fue equivalente a 0.78. La velocidad periférica del agitador se mantuvo

en 1.7 m/s, y la incorporación se llevó a cabo utilizando una bomba peristáltica Fischer Scientifics a un caudal de 0.5 ml/s. El proceso se llevó a cabo a 40°C.

Emulsificación: Una vez terminada la incorporación de las fases, la mezcla se agitó con un agitador tipo propela durante 10 minutos garantizando una velocidad periférica en la punta del agitador de 1.7 m/s. Este proceso se realiza a 40°C para garantizar una mejor estabilidad del sistema.

Los resultados mostrados se representan como el promedio de las mediciones de un total de 3 emulsiones con el fin de garantizar al reproducibilidad de las mismas.

Con respecto a las pruebas realizadas con el fin de caracterizar las emulsiones, se utilizó un reómetro DHR1 de TA Instruments para medir el comportamiento reológico mediante pruebas de flujo realizadas en un rango de velocidad de deformación de 1-100 1/s. El módulo elástico se reporta siempre y cuando éste predomine en la zona de viscoelasticidad lineal donde es independiente de la frecuencia y del esfuerzo. Para ello se realizó un barrido en frecuencia entre 0.1 y 300 rad/s con un esfuerzo impuesto de 0.2 Pa, seguido de un barrido de esfuerzo entre 0.1 y 300 Pa con una frecuencia donde en el barrido anterior el módulo elástico se mantuviera constante. Las geometrías usadas fueron platos paralelos de 20 mm con un gap de 1000 μm en emulsiones altamente concentradas y cilindros concéntricos con un gap de 5920 μm en emulsiones de concentración media o baja. Se utilizó un analizador de tamaño de partícula MasterSizer 3000 de Malvern Instruments para realizar mediciones de distribución de tamaño de gota, el tamaño reportado equivale al diámetro [4,3]. Todas las emulsiones fueron caracterizadas 5 minutos después de ser preparadas por razones de estabilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de ordenar el trabajo realizado, la sección de resultados se dividirá en dos partes: La primera abarcará el estudio de las emulsiones directas y la segunda el estudio en emulsiones inversas.

EMULSIONES DIRECTAS

Antes de ligar las propiedades finales de las emulsiones, se quiere analizar la relación entre las variables de proceso y las variables de producto. De esta forma, el comportamiento de la energía de incorporación (variable de proceso) en función de la concentración de fase dispersa (variable de producto) se muestra en la Figura 1.

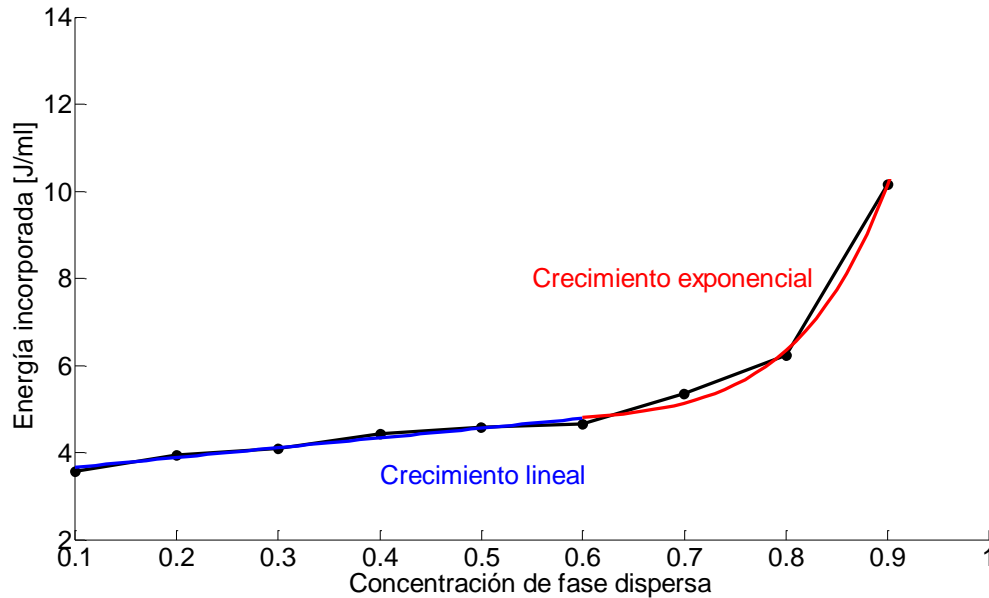


Figura 1. Comportamiento de la energía incorporada en función de la concentración de fase dispersa.

Se encontró que la energía de incorporación es siempre directamente proporcional a la cantidad de fase dispersa y que se puede dividir en dos zonas: Una zona denotada en azul que abarca las concentraciones desde 10% p/p hasta 60% p/p donde se encuentra un crecimiento lineal y una zona denotada en rojo que abarca las concentraciones desde 60% p/p hasta 90% p/p donde se encuentra un crecimiento exponencial.

La explicación de este comportamiento se puede hacer mediante dos aproximaciones a diferentes escalas: una microscópica y una macroscópica. En la Figura 2 se muestra el comportamiento microscópico de las emulsiones.

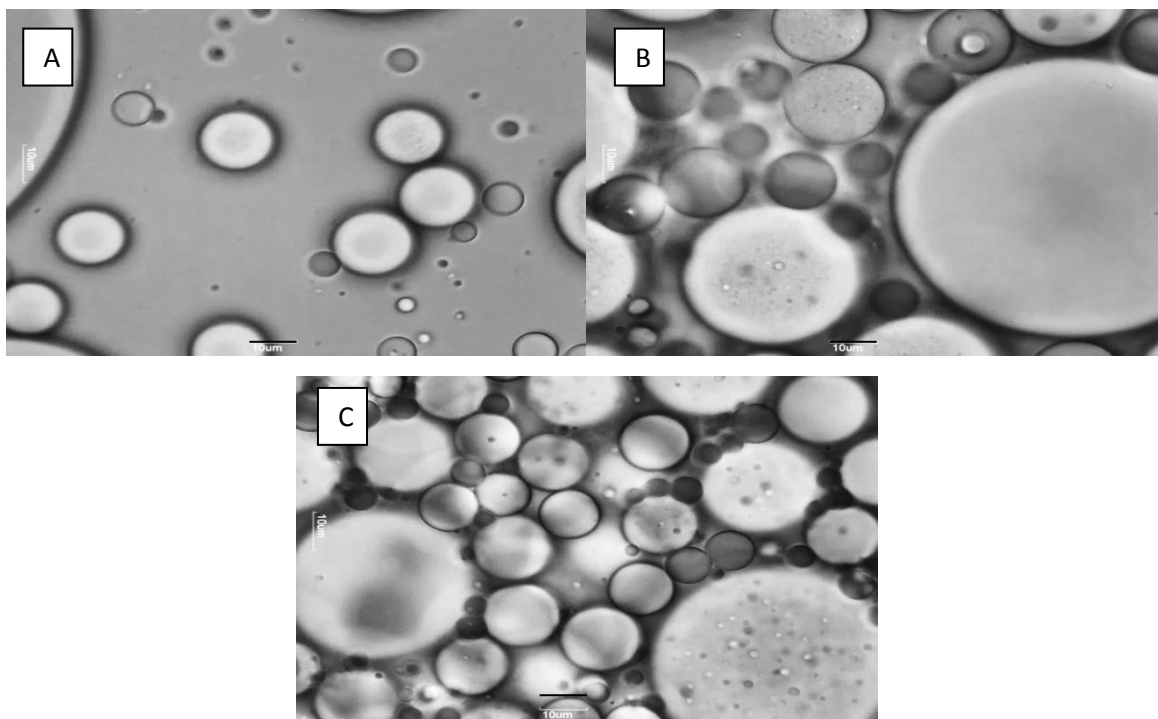


Figura 2. Microscopía de las emulsiones. A 50% p/p. B 60% p/p. C 70% p/p. Escala 10 μm .

En un primer plano, si se compara la respuesta microscópica de la emulsión en las zonas cercanas al punto de inflexión de 60% p/p de fase dispersa se encuentra que el espacio disponible para la incorporación de nuevas gotas de aceite decrece a medida que aumenta la concentración del mismo. Una vez se cruza un límite donde la saturación de aceite no permite la formación de gotas grandes, las nuevas gotas incorporadas tienen que ajustarse al poco espacio disponible y encajar entre los espacios de las gotas más grandes ya formadas. La forma para hacer eso es mediante el rompimiento de las gotas entrantes. La energía que se necesita para romper las gotas que entran al sistema y las gotas grandes que ya fueron formadas crece a medida que la demanda para la ruptura de aceite crece. De esta forma, a medida que se aumenta la concentración de fase dispersa, se requerirá más energía para el rompimiento de las gotas y la disminución de su diámetro, propiedad que se evaluará posteriormente.

Por otro lado, al hacer una aproximación macroscópica del sistema y analizar la viscosidad de la emulsión en zonas cercanas al punto de inflexión se llega a los resultados mostrados en la Figura 3.

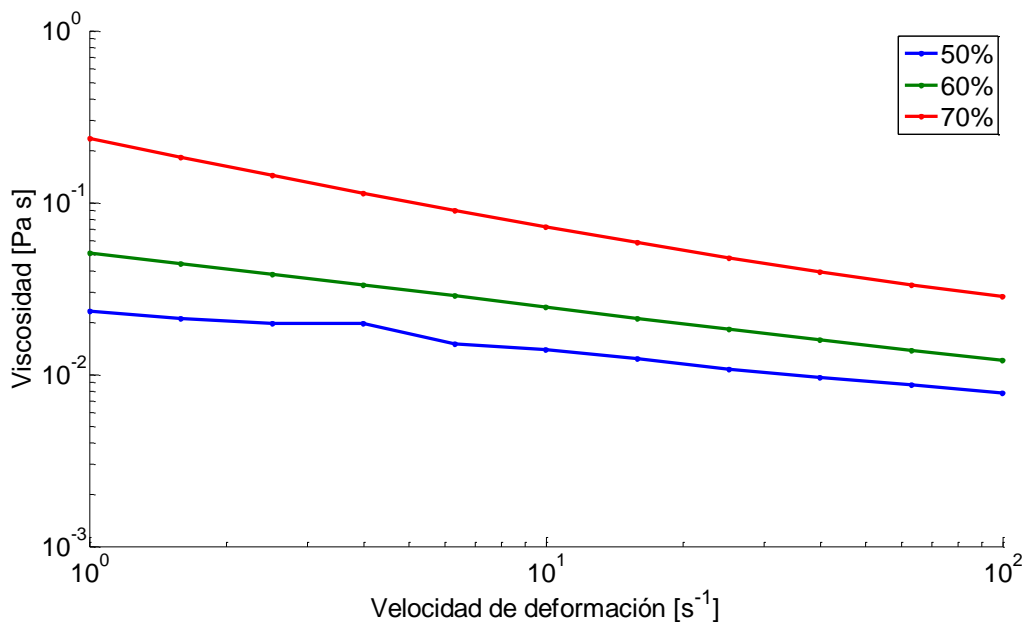


Figura 3. Viscosidad de las emulsiones.

El cambio de viscosidad en las emulsiones con concentración superior a 60% p/p (que también podría ser explicado mediante los cambios anteriormente mencionados en los tamaños de gota como menciona Pal [3] y Derkach [12]) es cercano a un orden de magnitud. Por esta razón, al forzar al sistema de agitación a mantener una velocidad constante en la punta del agitador es necesario compensar los cambios en viscosidad con aumentos en la energía de agitación.

De esta forma, la relación entre las variables de producto y las de proceso están explicadas por fenómenos de variables de respuesta tanto microscópicas como macroscópicas. En conclusión, existe un aumento en la energía de incorporación porque se destina parte de la energía al rompimiento de las gotas y a la agitación de los sistemas con viscosidad creciente.

Continuando con el estudio multi escala, al analizar la propiedad microscópica del sistema, el diámetro promedio de gota, con la energía de incorporación se llega a los resultados mostrados en la Figura 4.

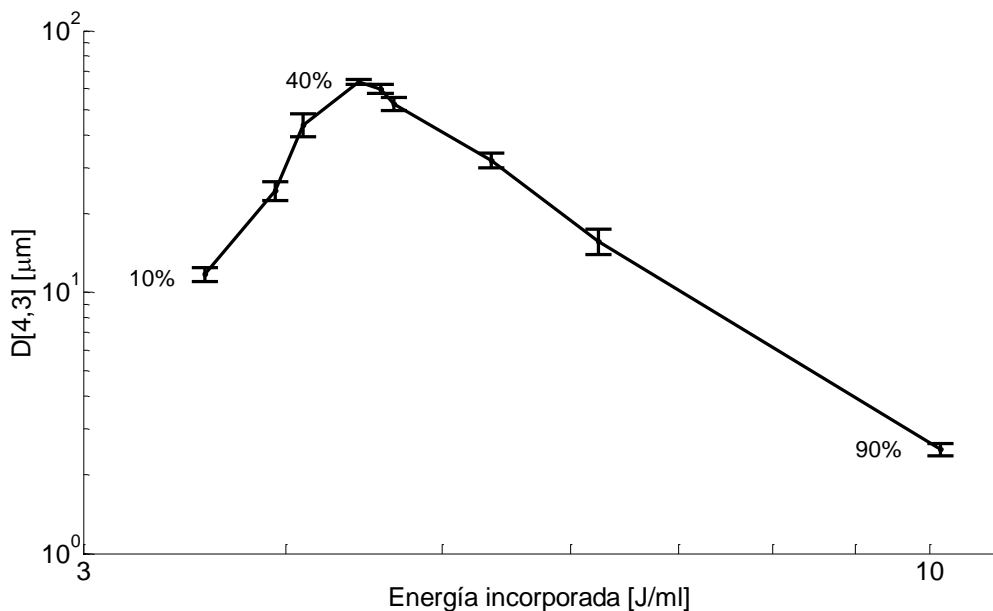
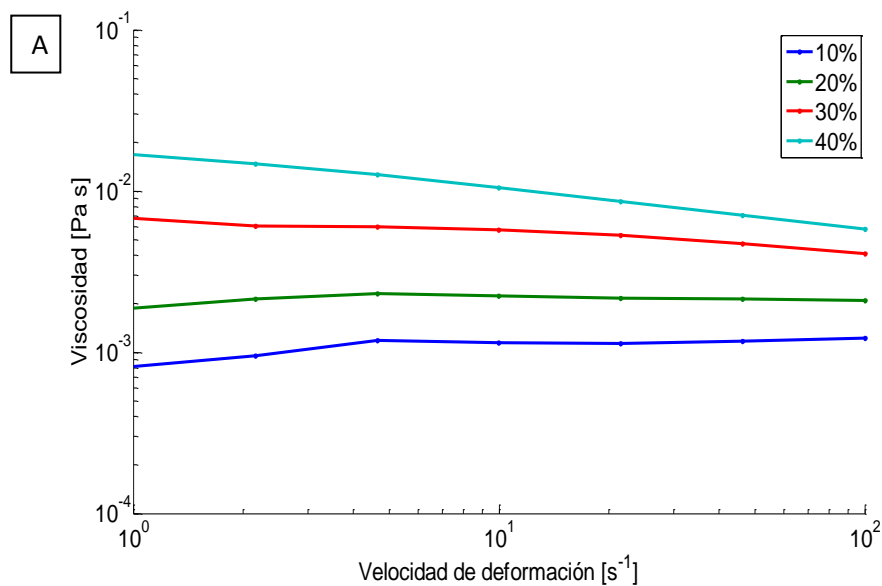


Figura 4. Comportamiento del diámetro promedio de gota en función de la energía de incorporación.

En bajas concentraciones, se encontró un comportamiento directamente proporcional entre el diámetro de gota y la energía de incorporación. Pese a lo reportado por Pal [3] y Schramm [5] quienes afirman que en las emulsiones estudiadas el diámetro era inversamente proporcional a la viscosidad del sistema como se muestra en la Figura 5. Sin embargo, después de un punto de inflexión ubicado en la concentración de 40% p/p de fase dispersa, el diámetro de gota pasa a ser inversamente proporcional tanto a la energía de incorporación como a la viscosidad del sistema como se muestra en la Figura 5.

El cambio en el comportamiento del diámetro promedio de las gotas se explica mediante una combinación de diferentes variables de proceso y producto. Salager [13] reportó que en casos donde la viscosidad de la fase dispersa es baja, el tamaño de gota es pequeño en bajas concentraciones y tiende a aumentar con el contenido de fase dispersa puesto que la eficiencia de agitación es moderada. Bajo este orden de ideas se plantea que la causa del comportamiento creciente del diámetro de las gotas es la relación de viscosidades entre el sistema y la fase dispersa. Cuando la viscosidad del sistema es considerablemente más baja que la de la fase dispersa, se creará una condición de turbulencia en la agitación que formará un vórtice en el agitador y disminuirá la probabilidad que las gotas incorporadas

entren en contacto con éste y sean rotas por él. A medida que la viscosidad del sistema aumenta (por efecto del aumento de concentración), la condición turbulenta disminuye y existe mayor contacto entre las gotas de la fase dispersa incorporada y el agitador permitiendo más rompimientos y por lo tanto un menor diámetro de gota. Otro fenómeno asociado a la alta diferencia de viscosidades entre el sistema y la fase dispersa es el comportamiento de las gotas entrantes como esferas rígidas en comparación con su medio. Cuando una de estas esferas es golpeada por el agitador, tiene menos resistencia a un efecto de rebote que a un efecto de rompimiento por la falta de tensión ejercida por el medio y mayor facilidad de flujo del mismo característicos de una viscosidad baja. La acumulación de varias gotas grandes al aumentar la cantidad de aceite incorporado, aumenta la probabilidad de fenómenos como maduración de Ostwald o coagulación de gotas que termina aumentando el diámetro promedio de las gotas en el sistema.



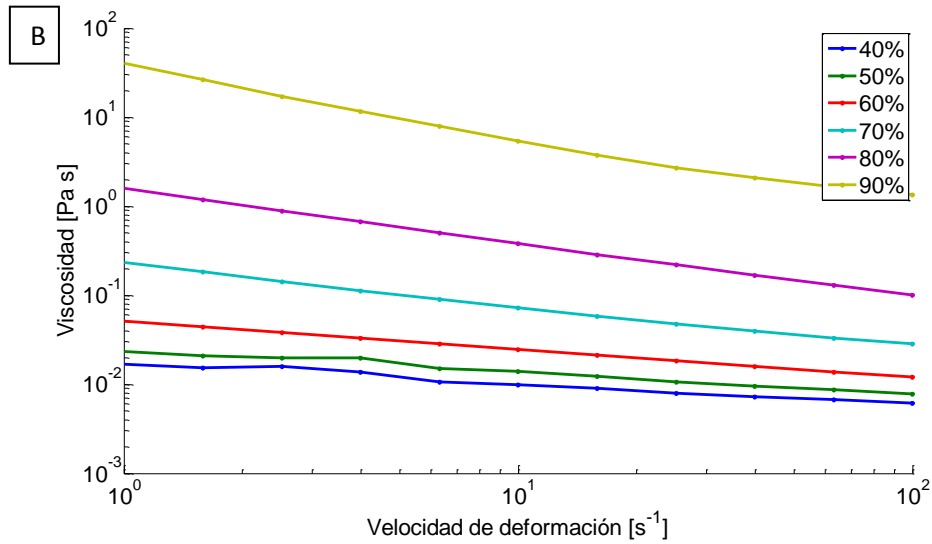


Figura 5. Viscosidad de las emulsiones en función de la concentración. A Zona de diámetro creciente. B zona de diámetro decreciente.

La relación entre las viscosidades de la emulsión final con la emulsión del aceite mineral incorporado se muestra en la Figura 6. Mediante esta gráfica se sustenta la teoría anteriormente propuesta.

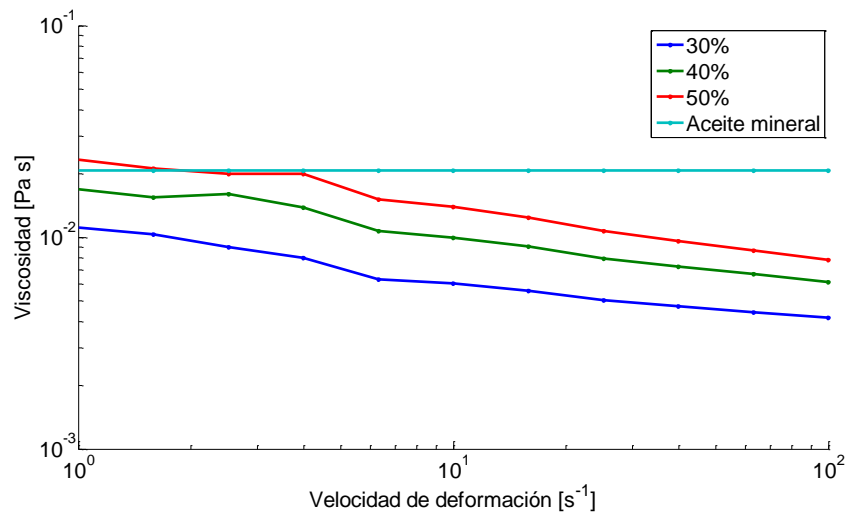


Figura 6. Viscosidad del aceite mineral y de emulsiones en el punto de inflexión del diámetro de gota.

Como se mostró en las Figuras 5 y 6, la viscosidad en todo rango de concentración superior a 20% p/p presenta una disminución cuando la velocidad de deformación aumenta.

Este fenómeno conocido como comportamiento pseudoplástico puede ser medido a través del índice de comportamiento de flujo mediante la ecuación $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ donde η es la viscosidad, K es una constante de proporcionalidad, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación y n es el índice de comportamiento de flujo. Entre menor sea este número, mayor será la reducción de la viscosidad cuando un fluido es sometido a altas velocidades de deformación.

El comportamiento de este parámetro en función de la energía de incorporación se muestra en la Figura 7.

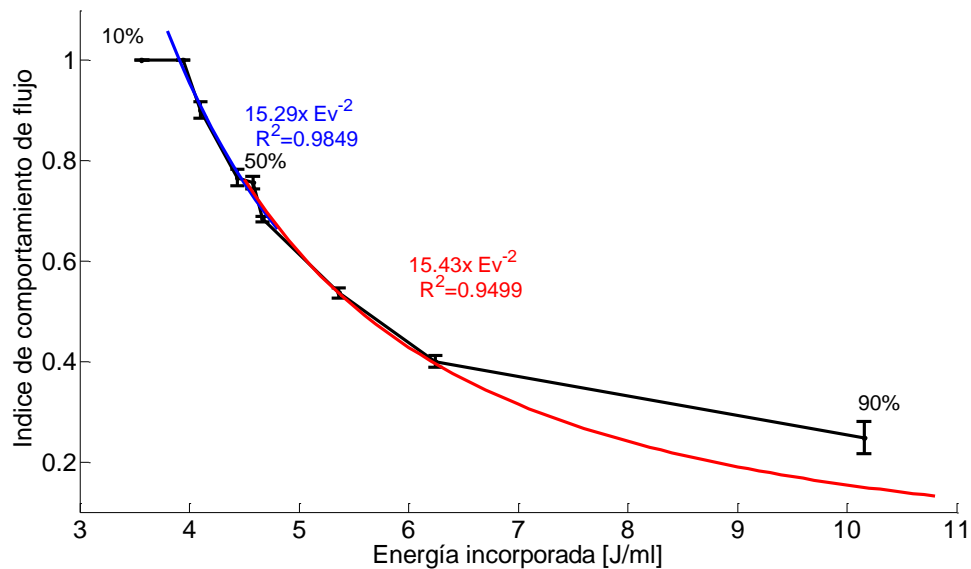


Figura 7. Índice de comportamiento de flujo en función de la energía incorporada.

Se encontró que este parámetro es siempre decreciente y que presenta dos zonas diferenciadas por una desviación cuando la concentración de fase dispersa se acerca a 50% p/p.

Para explicar la inflexión encontrada en 50% p/p de concentración de fase dispersa, es necesario analizar la microscopía del sistema en esas zonas. En la Figura 8 se muestra una comparación de microscopías para ambas zonas.

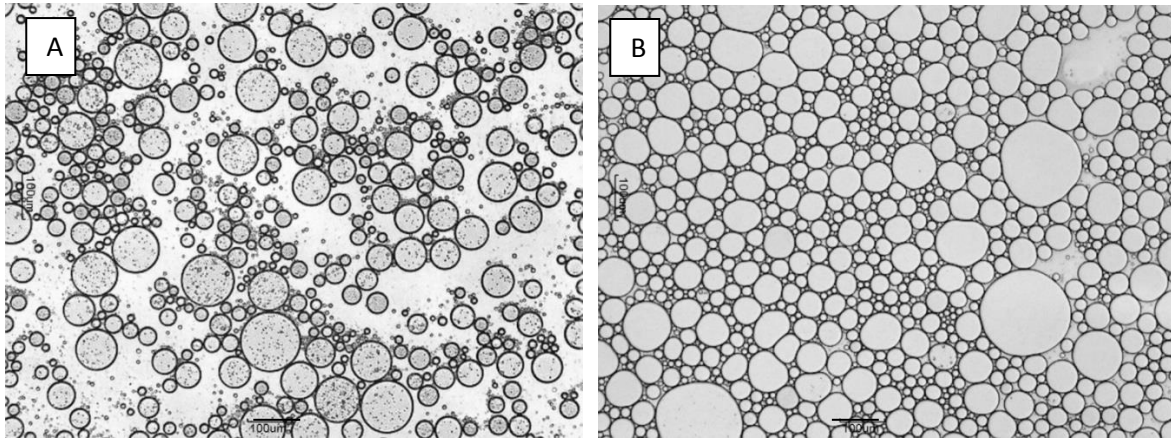


Figura 8. Microscopía de la emulsión. A 30% p/p. B 70% p/p. Escala 100 µm

En ambos casos y como ha sido reportado anteriormente [14] [15] [16], los cambios en la viscosidad del sistema se deben a reacomodaciones a nivel microscópico en el mismo. Según las microscopías mostradas se encuentra que el sistema se comporta de maneras diferentes.

En la primera zona, entre 20% p/p y 50% p/p se encuentra una predominancia de fenómenos de floculación en donde dos o más gotas se agregan sin perder su integridad y formar una gota grande. Cuando una alta velocidad de deformación se aplica al sistema, se separan las gotas individualmente rompiendo los flocs formados. En la segunda zona, comprendida entre las concentraciones de 50% p/p y 90% p/p se encuentra que existe una matriz o red de gotas formada a causa del poco espacio disponible como se mencionó anteriormente. En este caso, cuando una alta velocidad de deformación es aplicada el fenómeno que prevalecerá será el de reacomodación y ordenamiento de las gotas en matrices o redes más ordenadas que permitan una mayor capacidad de flujo del sistema.

En ambos casos al ajustar este comportamiento a un modelo cuadrático se encontraron valores relativamente altos de R^2 por lo que se puede afirmar que en todo el rango de concentración el índice de comportamiento de flujo es proporcional al inverso de la energía de incorporación al cuadrado. La desviación encontrada en concentraciones cercanas a 90% p/p puede ser explicada por la dificultad del sistema para presentar reacomodación de sus redes de gotas dada la gran cantidad de aceite incorporado.

La formación de estas redes o matrices de gotas tiene otra implicación crucial en el comportamiento de las emulsiones: Cuando un fluido compuesto por una suspensión de partículas sólidas o líquidas (suspensiones o emulsiones respectivamente) dispersas entre sí es sometido a un esfuerzo, las partículas suspendidas tenderán a separarse y diseminarse por el medio [17]. Cuando existe suficiente cercanía entre las partículas para formar estructuras definidas, al aplicarse una fuerza en el sistema habrá una pequeña tendencia a recuperar el estado original antes de ser aplicada la fuerza [18]. Este comportamiento es clásico de sólidos elásticos y por lo tanto el sistema presenta fenómenos de viscoelasticidad [14] [15]. Después de cierto punto, es posible encontrar que el módulo elástico predomina sobre el módulo viscoso en la zona de viscoelasticidad lineal. Este fenómeno ocurre en emulsiones donde se encuentra una estructura en forma de red de gotas desarrollada y estable. Como se muestra en la Figura 9, las gotas en la emulsión forman este tipo de estructuras desde 60% p/p de concentración de aceite. Por lo tanto desde este punto es posible medir el módulo elástico para un futuro análisis.

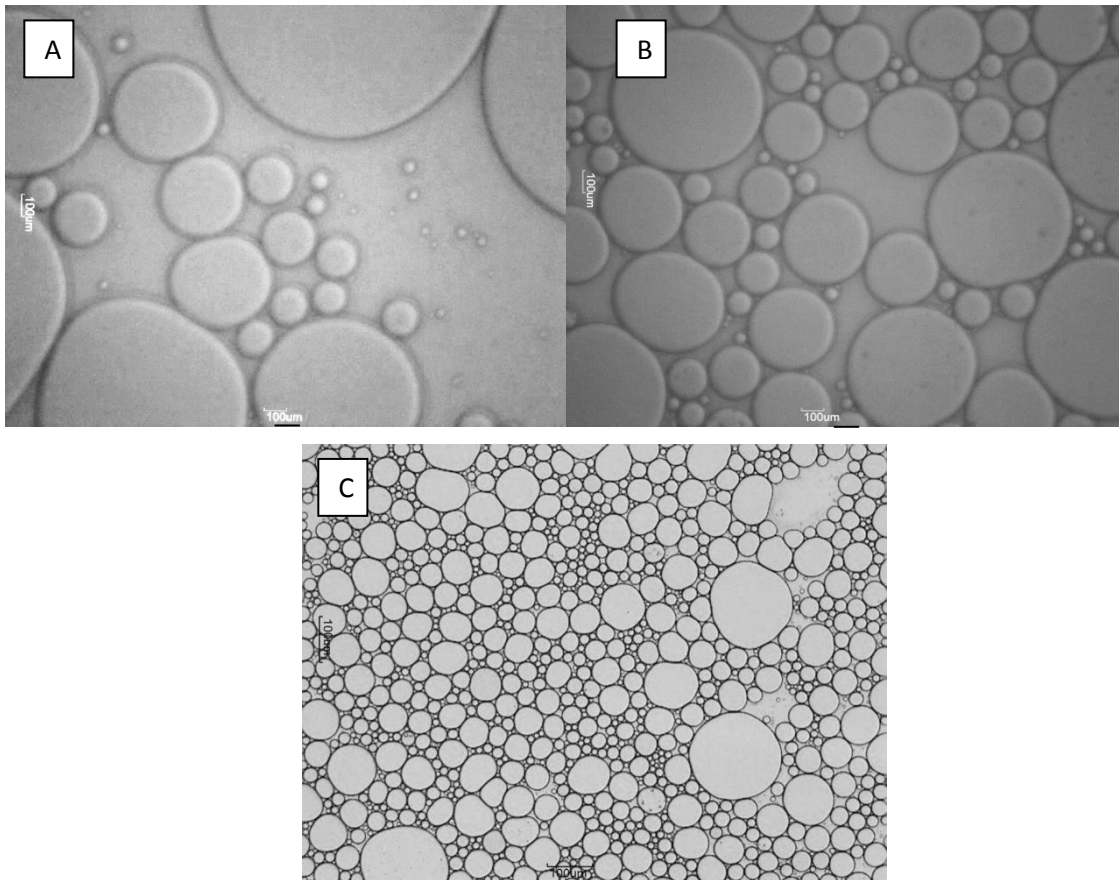


Figura 9. Microscopía de la emulsión. A 40% p/p. B 50% p/p. C 60% p/p. Escala 100 µm

Una vez se determinó que el módulo elástico predomina sobre el viscoso en la zona de viscoelasticidad lineal desde 60% p/p es posible analizar su comportamiento como propiedad de producto con la energía incorporada como variable de proceso. Los resultados se muestran en la Figura 10.

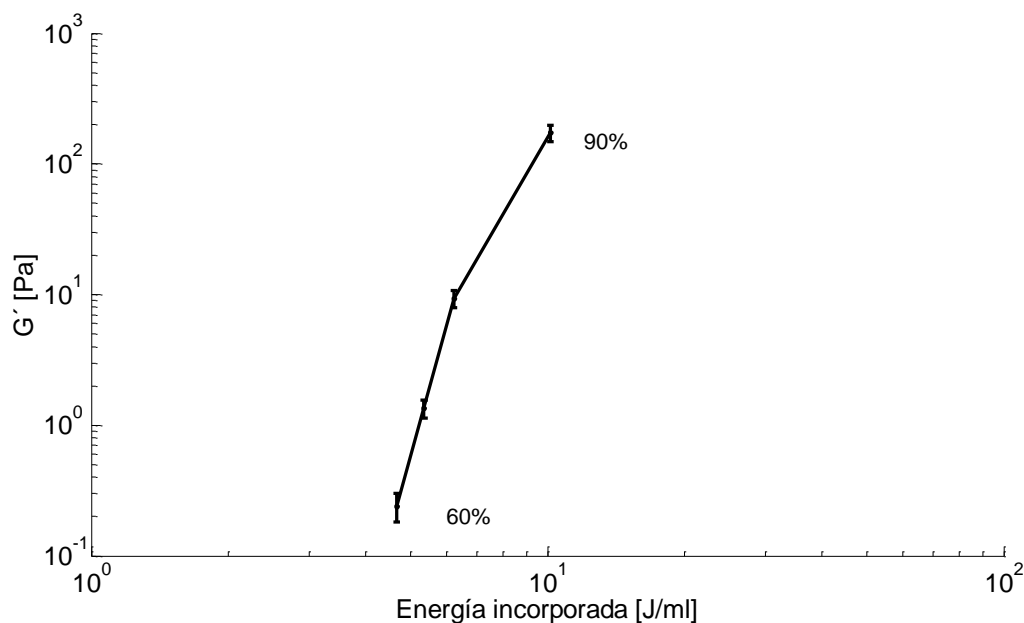


Figura 10. Comportamiento del módulo elástico en emulsiones medianamente y altamente concentradas en función de la energía de incorporación.

Se encontró que en todo el rango de concentración estudiado el módulo elástico es directamente proporcional a la energía incorporada elevada a un exponente de 8. Sin embargo, este número también depende de las variables de proceso usadas en la emulsificación y por lo tanto no son comparables con estudios anteriores. También se encontró que existe un cambio en el comportamiento hacia las concentraciones de 90% p/p lo que concuerda con resultados encontrados por Pradilla [11].

Al tener el comportamiento del módulo elástico y del diámetro promedio de gota en función de la energía de incorporación es posible ligar estas dos propiedades y presentar el comportamiento del módulo elástico en función del diámetro de gota que se presenta en la Figura 11.

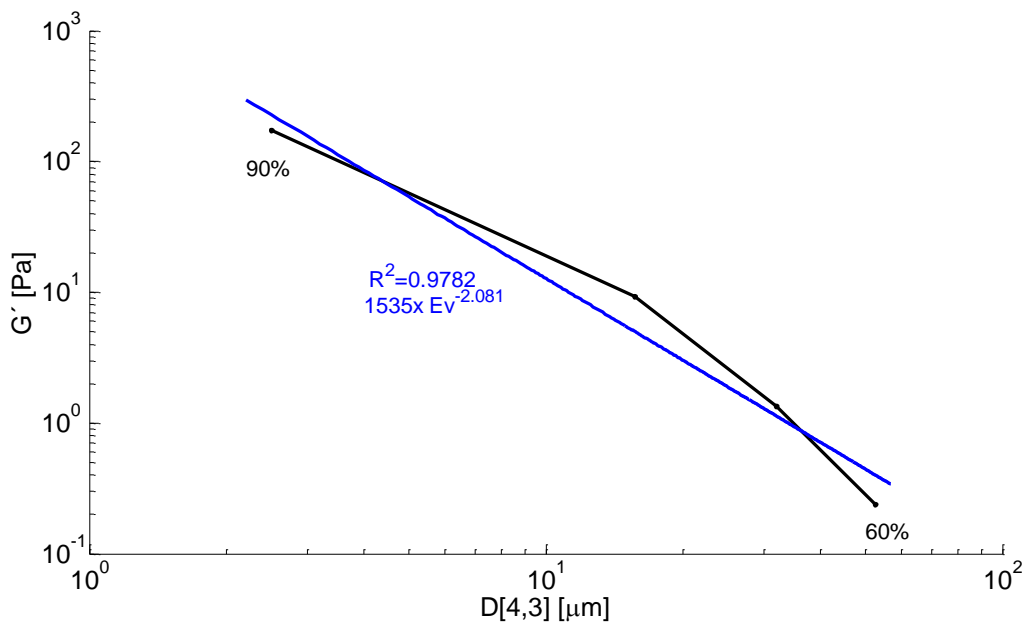


Figura 11. Comportamiento del módulo elástico en función del diámetro de gota.

Como se ha demostrado en estudios anteriores [6] [7] [8] [11], el módulo elástico es inversamente proporcional al diámetro promedio de las gotas en la emulsión, incluso en rangos entre 60% p/p y 80% p/p que no habían sido estudiados anteriormente. Adicionalmente al ajustar los datos encontrados a una regresión, se encuentra que el exponente de la proporcionalidad inversa es 2. Este hallazgo concuerda con los encontrados anteriormente por Álvarez [8] y Pradilla [11] y refuta la hipótesis demostrada matemáticamente por Princen [19] donde afirmaba que la proporcionalidad era inversa y lineal.

EMULSIONES INVERSAS

Con el fin de encontrar una comparación entre los resultados encontrados en emulsiones directas e inversas, se mantuvieron constantes las mismas variables de producto y de proceso. Sin embargo, dado el alto HLB necesario del sistema agua en aceite y la formulación escogida, el porcentaje de surfactante afín al aceite es prácticamente la totalidad de la mezcla y por esto se da un fenómeno de dilución deficiente del surfactante sobre todo cuando la cantidad de aceite es baja en el sistema. Esto provoca la formación de conglomeraciones de surfactante que no permitirán la correcta distribución de las gotas de

agua, haciendo que el sistema no se comporte como una dispersión homogénea de gotas. Este fenómeno se muestra en la Figura 12.

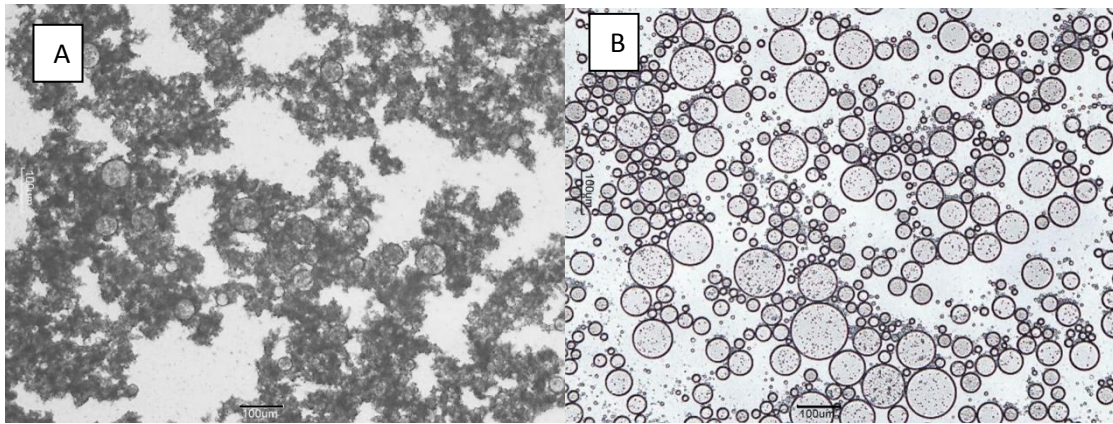


Figura 12. Micrografía de emulsiones en una concentración de 20% p/p de fase dispersa. A Inversa 4% p/p de surfactante. B Directa 4% p/p de surfactante. Escala 100µm

Al reducir el porcentaje de surfactante total utilizado en la emulsión buscando reducir la formación de las aglutinaciones de surfactante se encontraron mejores resultados. Una comparación entre ambas composiciones se muestra en la Figura 13.

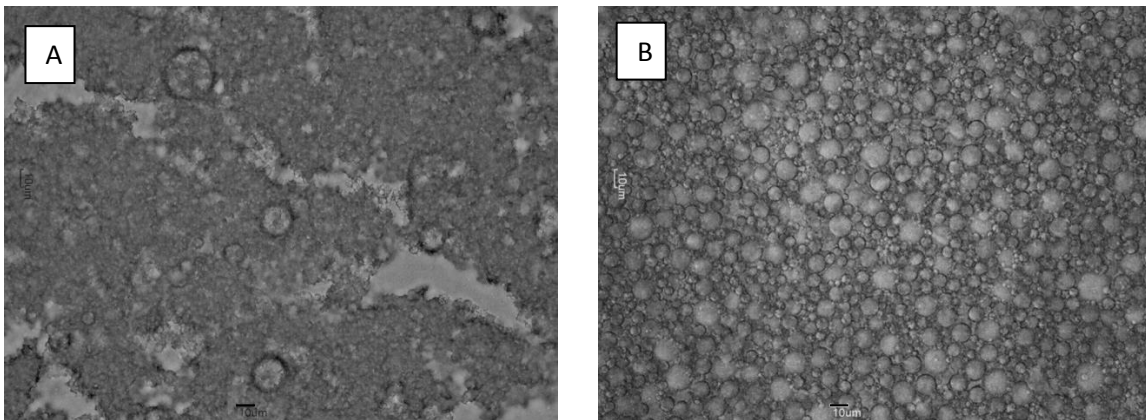


Figura 13. Micrografía de emulsiones inversas en una concentración de 60% p/p de fase dispersa. A 4% p/p de surfactante. B 1% p/p de surfactante. Escala 10µm

Al reducir los grumos de surfactante, se permite que las gotas se dispersen mejor en el sistema puesto que no están ligadas a la precipitación del surfactante al cual estarán adheridas.

Paralelamente se intentó la preparación de emulsiones directas utilizando 1% p/p de surfactante pero no se logró la emulsificación. Por estas razones es imposible hacer una comparación profunda entre los dos tipos de emulsión. Sin embargo, una vez identificado el problema, será posible continuar con el estudio a diferentes concentraciones de surfactante.

Aun cuando no se logró hacer una comparación exhaustiva entre las propiedades finales de las emulsiones inversas, fue posible hacer una comparación en variables de proceso y de producto. La comparación entre las energías de incorporación en función de la concentración de fase dispersa para emulsiones directas e inversas se muestra en la Figura 14.

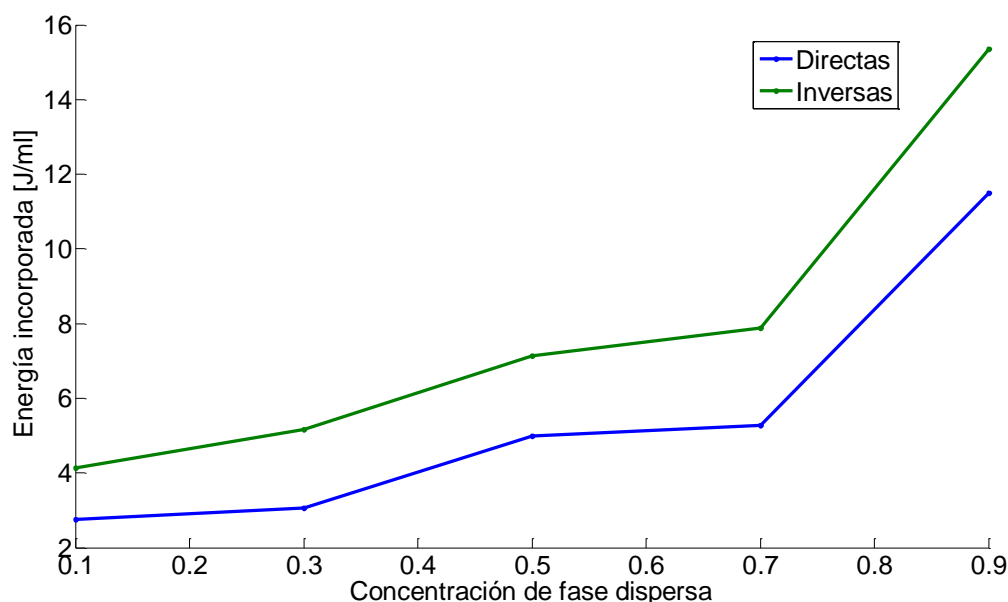


Figura 14. Energía incorporada en las emulsiones en función de la concentración.

Se encontró un comportamiento muy similar en ambos tipos de emulsión. Sin embargo existe una diferencia mantenida a lo largo de todo el rango de concentración que se explica por la diferencia entre las viscosidades de las fases continuas. Al ser el medio más viscoso en emulsiones inversas, se encontrará una mayor viscosidad de la emulsión final.

Finalmente existe otra semejanza entre las respuestas macroscópicas en las emulsiones directas e inversas: Las tendencias del índice de comportamiento de flujo son muy similares

aun cuando se demostró que en emulsiones inversas existía un exceso de surfactante. La comparación de estas tendencias se muestra en la Figura 15.

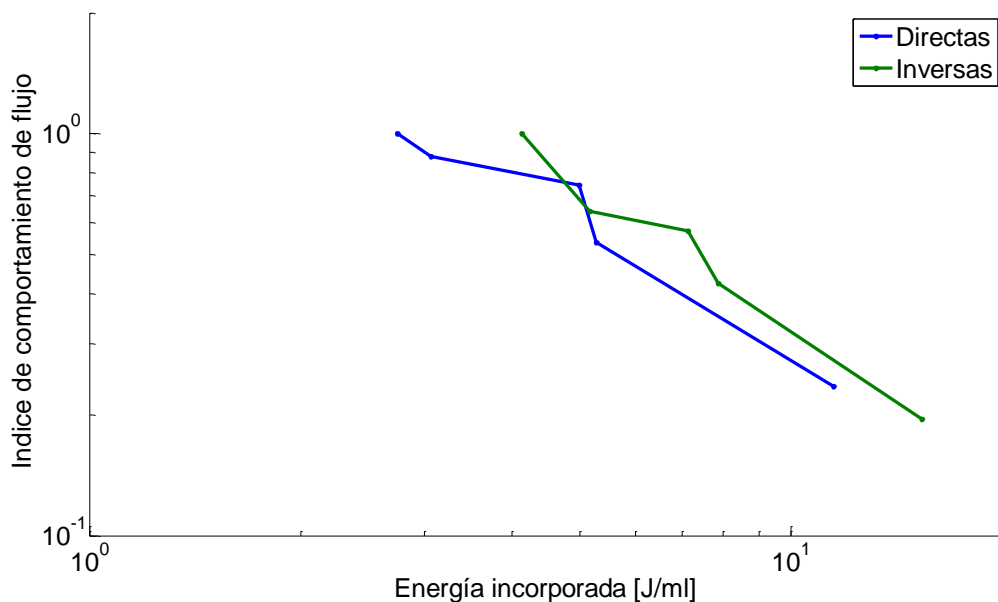


Figura 15. Índice de comportamiento de flujo en emulsiones directas e inversas.

Si bien se dan fenómenos de grumos de surfactante que no permiten la correcta dispersión de las gotas de agua en emulsiones inversas, la concentración y la cantidad de gotas de agua es independiente de la existencia de grumos. En casos donde existen pocas gotas, se formarán estructuras parecidas a flocs aún con la presencia de grumos, lo mismo ocurre con las redes de gotas cuando las concentraciones de agua son muy altas. Una alta velocidad de deformación ejercida en estos sistemas conllevará a las mismas condiciones de separación de flocs (y en su defecto grumos grandes) y reacomodamiento o reordenamiento de las estructuras de redes de gotas.

Esto da pie a creer que es posible plantear las mismas zonas de crecimiento de energía en función de la concentración de fase dispersa debido a los mismos fenómenos micro y macroscópicos y a plantear la misma relación de proporcionalidad entre el índice de comportamiento de flujo y la energía de incorporación tanto para emulsiones directas como para emulsiones inversas.

CONCLUSIONES

En emulsiones directas, se encontró que el diámetro promedio de gota mantiene un comportamiento creciente con respecto a la energía de incorporación debido a la ineficiencia en el proceso de agitación y mezclado a causa de la diferencia significativa entre las viscosidades de la fase dispersa y la emulsión. Cuando esta diferencia se ve reducida por el aumento de la viscosidad de la emulsión a causa de la creciente concentración de fase dispersa, la agitación se vuelve más eficiente y las gotas se rompen con mayor facilidad haciendo que exista una zona de diámetro decreciente.

El ordenamiento de las gotas en matrices o redes otorga un comportamiento de sólido elástico al sistema y por lo tanto es posible hacer mediciones de módulo elástico en la zona de viscoelasticidad lineal. Se encontró que la concentración desde la cual este fenómeno comienza a ser importante es 60% p/p y desde este punto, el módulo elástico es proporcional al inverso del cuadrado del diámetro de gota promedio. Si se tiene en cuenta la reciente literatura que reporta esta misma proporcionalidad, se puede afirmar entonces que mientras exista una prevalencia del módulo elástico sobre el viscoso en la zona de viscoelasticidad lineal, es válida la aproximación mencionada.

En sistemas de emulsiones directas e inversas se encontró que la energía incorporada en el sistema tiene dos comportamientos, a bajas concentraciones mantiene un crecimiento lineal para luego convertirse en un crecimiento exponencial. El cambio en el comportamiento se asocia a rompimiento de gotas cada vez más pequeñas y a los cambios drásticos de viscosidad presentados en sistemas de altas concentraciones.

Tanto en emulsiones directas como en emulsiones inversas se encontró que el comportamiento del índice de comportamiento de flujo está regido por la estructura a nivel microscópico que mantengan sus gotas. A bajas concentraciones el cambio en la viscosidad será debido al rompimiento de flocs, mientras que en concentraciones más altas será debido al reordenamiento de las redes de gotas. En emulsiones directas se comprobó que el índice de comportamiento de flujo es proporcional al inverso del cuadrado de la energía de incorporación. Se propone estudiar este comportamiento en emulsiones inversas para comprobar si la relación matemática también se cumple en estos sistemas.

Finalmente, se encontró que la cantidad de surfactante utilizada en emulsiones inversas según los protocolos establecidos en el grupo de investigación era demasiado alta y afectaba de manera significativa las propiedades finales de las emulsiones. Por lo tanto se propone utilizar concentraciones más bajas de surfactante y hacer comprobación microscópica que garantice la ausencia conglomerados de surfactante y la correcta dispersión de las gotas de agua.

REFERENCIAS

- [1] LEAL-CALDERON F, SCHMITT V y BIBETTE J, Emulsion Science: Basic Principles, Second Edition, New York: Springer, 2007.
- [2] SALAGER J. L., Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (type, drop size, viscosity and stability) Surfactants in Solution in Surfactant Science Series, n° 64, pp. 261-295, 1996.
- [3] PAL R, Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions, AIChE Journal, vol. 42, n° 11, pp. 3181-3190, 1996.
- [4] HIEMENZ P, RAJAGOPALAN R, Principles of colloid and Surface Chemistry, Third Edition, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [5] SCHRAMM L, Emulsions, Foams and Suspensions, Wiley-VCH, 2005.
- [6] MALKIN A, MASALOVA I, SLATTER P, WILSON K, Effect of Droplet Size on the Rheological Properties of Highly Concentrated W/O Emulsions, Rheologica Acta, Vol. 43, pp. 584-591. 2004
- [7] SCHUBERT H, ARMBRUSTER H, Principles of Formation and Stability of Emulsions, International Chemical Engineering, Vol. 32, pp. 14-28. 1992.
- [8] ALVAREZ O, CHOPLIN L, SADTLER V, MARCHAL P, STEBE M.J, MOUGEL J y BARAVIAN C, Influence of Semibatch Emulsification Process Conditions on the Physical Characteristics of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions, Industrial & Engineering Chemistry Research, n° 49, pp. 6042-6046, 2010.
- [9] MURCIA N, Aproximación multi-escala a la preparación de emulsiones inversas y directas con contenido de fase dispersa entre el 10% p/p p/p y 30% p/p p/p utilizando tensioactivos no iónicos, Tesis de maestría no publicada, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2012.
- [10] NIETO A, Aproximación multiescala al diseño de emulsiones concentradas, Tesis de maestría no publicada, Universidad de los andes, Bogotá, Colombia, 2012.
- [11] Pradilla, D, Alvarez O, Vargas W. The application of a multi-scale approach to the manufacture of concentrated and highly concentrated emulsions. IChemE, 95, pp 162-172, 2014
- [12] DERKACH S, Rheology of emulsions, Advances in Colloid and Interface Science, 151, 1-23. 2008.

- [13] SALAGER J L, Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (type, drop size, viscosity and stability), Surfactants in Solution in Surfactant Science Series, n° 64, pp. 261-295, 1996.
- [14] BARNES H, Handbook of Elementary Rheology, University of Wales, 2000.
- [15] MACOSKO C, Rheology: Principles, Measurements and Applications, Wiley/VHC, New York, 1994.
- [16] ROBINS M, WATSON A, WILDE P, Emulsions-creaming and rheology, Current Opinion in Colloid & Interface Science 7, 419-425. 2002
- [17] D. BROWN, P. JONES y J. MIDDLETON, Chapter 4: Experimental Methods. Part A: Measuring Tools and Techniques for Mixing and Flow Visualization Studies, de Handbook of industrial Mixing, New Jersey, John Wiley & Sons, 2004
- [18] PAL R, Rheology of high internal phase ratio emulsions. Food hydrocolloids, 20, 997-1005. 2006.
- [19] PRINCEN H, Highly Concentrated Emulsions: I. Cylindrical Systems, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 71, pp. 55-66. 1979.