

Aproximación al proceso de escalado de emulsiones concentradas desde el diseño multiescala

Sara Lucia Eraso

sl.eraso237@uniandes.edu.co

Universidad de Los Andes

Bogotá D.C., 2015

Resumen

Este proyecto se dedica a estudiar las relaciones entre la energía incorporada al sistema, el sistema de agitación y las propiedades macroscópicas y microscópicas de emulsiones concentradas de naturaleza directa e inversa, mediante la aproximación del diseño multiescala. El objetivo final del estudio es establecer si una mayor capacidad de bombeo del agitador resulta en un menor consumo de energía por unidad de volumen durante el proceso de fabricación de emulsiones y probar si tal relación se mantiene constante durante un proceso de escalado. Para ello se propone la elaboración de emulsiones en 2 escalas, variando la concentración de la fase dispersa (70 y 75% p/p), la naturaleza de la emulsión (O/W y W/O) y el tipo de agitador utilizado (propela y palas inclinadas a 45°). Durante el escalado se mantienen constantes la relación D/T, la velocidad periférica de agitación, el caudal de incorporación de la fase dispersa y la concentración total de surfactante. Al tomar la energía incorporada por unidad de volumen, el módulo elástico y viscoso del sistema y el tamaño promedio de partícula $D[4,3]$ como variables respuesta, se encontró que la capacidad de bombeo de un sistema de agitación es un parámetro que definitivamente influye en el consumo energético del proceso de fabricación de emulsiones: mayor capacidad de bombeo del sistema de agitación resulta en un menor consumo energético por unidad de volumen. Las emulsiones directas demostraron comportarse de forma similar independiente de un cambio en la escala y por ello se confirma la velocidad periférica de agitación como un elemento de escalado apropiado. De otra forma, las tendencias observadas para las emulsiones inversas conllevan un alto error asociado y por ello no se hacen conclusiones decisivas al respecto. Por último se encontró que las variables respuesta dependen no solo de la energía incorporada pero también de la forma en la que esta es utilizada dentro del sistema.

Introducción

Una emulsión es un tipo de sistema coloidal y se define como una dispersión de un líquido inmiscible en otro mediante el uso de una sustancia química que reduce la tensión interfacial entre los dos para lograr estabilidad [1]. Las emulsiones son sistemas inestables desde el punto de vista termodinámico y cinético. Por eso, es necesaria la incorporación de energía mecánica (ej. Sistema de agitación) y el uso de un agente surfactante o estabilizante para su formación [2].

El escalado desde el laboratorio al ámbito industrial es un proceso crítico y decisivo en el diseño de procesos industriales, especialmente en la industria química y bioquímica. Usualmente, los fluidos newtonianos son los más sencillos de escalar y por eso el proceso se puede llevar a cabo de forma directa [3]. En contraste, los fluidos no-Newtonianos, como las emulsiones, presentan mayor complejidad, pues algunas de sus propiedades, como la viscosidad y condiciones de flujo, tienden a cambiar durante el proceso [4]. Un pequeño cambio en las condiciones del proceso puede resultar en un cambio significativo en la calidad final del producto. La corrección de problemas en escalas aumentadas, además de no ser posible en algunos casos, es costosa, consume tiempo adicional y resulta

en pérdidas de capacidad, calidad, seguridad y dinero [5]. Es así como el proceso de escalado de emulsiones surge como una etapa crítica y de interés en este estudio.

Es necesario resaltar que un proceso de escalado exitoso no significa la obtención de resultados iguales en distintas escalas, sino que los resultados del escalamiento son predecibles y aceptables [5]. En este orden de ideas, encontrar relaciones entre los diferentes marcos (micro y macro) de las propiedades de un producto (emulsión) resulta útil para la predicción de resultados y características requeridas de un producto final.

Para desarrollar relaciones entre los distintos marcos de las propiedades del producto y plantear formulaciones y procesos sujetos a requerimientos determinados por la industria y el mercado, es indispensable recurrir al diseño multiescala. Se trata de un concepto que estudia los efectos acoplados entre las variables asociadas a la formulación y composición de un producto, el proceso de preparación de tal producto (energía incorporada) y las propiedades que el producto exhibe. Las propiedades del producto, en este caso una emulsión, pueden ser estudiadas desde tres diferentes marcos: macroscópico, representado por la reología del sistema, microscópico, representado por el tamaño de partícula y molecular [6].

Tradicionalmente, la relación energía por unidad de volumen, expresada en potencia por unidad de volumen (P/V), se usa como criterio durante el escalado de procesos [7], [8]. Esta relación representa similitud dinámica bajo fuerzas viscosas despreciables (en régimen turbulento, cuando $Re > 10\,000$, y cuando las fuerzas gravitacionales no tienen ningún efecto) [3]. A pesar de ser ampliamente utilizado por su practicidad, este parámetro es difícil de medir en sistemas emulsificados de adición continua, pues el volumen del lote incrementa en función del tiempo y en consecuencia, lo mismo sucede con la energía incorporada al sistema gracias al aumento en la viscosidad del sistema [3].

Autores como Walstra [9], Othmer [10] y Mudeme [11] han reportado que los procesos de elaboración de emulsiones consumen una gran cantidad de energía, pero sólo una pequeña parte es utilizada efectivamente para la formación de área interfacial. La mayor parte de ella se pierde durante la agitación gracias al flujo viscoso del sistema [11]. La energía es un elemento prioritario en el diseño de procesos industriales e influye significativamente en la toma de decisiones en el sector industrial, no solo por el factor de costos, pero también por el concepto de eficiencia.

Trabajos previos han utilizado el número de Reynolds (Re) como parámetro de escalado, pero al no proveer información sobre el grado de mezcla o la intensidad de la turbulencia [3], los resultados indican que el número no es un parámetro apropiado para escalado [12], [13]. Igualmente, otros números adimensionales como el número de Froude Fr y Schmidt Sc han demostrado ser poco convenientes en estos casos [13] [14]. Otros métodos de escalado se enfocan en similitudes geométricas, como relaciones dimensionales del agitador y la relación altura del líquido/diámetro tanque, entre otros. Sin embargo, usualmente se presentan situaciones donde la similitud geométrica no es posible dadas las restricciones de equipos comerciales [7]. Otro criterio utilizado para el proceso de escalado de emulsiones es la velocidad de agitación (N). Ha sido propuesta por investigadores como un buen parámetro de escalado para emulsiones altamente concentradas [15], [16], cuando $N > 1500$ rpm y cuando se tiene una relación surfactante/fase continua mayor a 0.5 y bajo tiempo total de incorporación de la fase dispersa.

En comparación con lo anterior, Okufi et al. [17] encontró que al mantener V_p constante en la fabricación de dispersiones líquido-líquido en tres distintas escalas, no había variación en las variables respuesta del producto final. Igualmente, Pradilla [6] estableció la velocidad periférica de agitación como un parámetro apropiado de escalado cuando hay diferencias en la geometría de los agitadores utilizados. Mantener la velocidad periférica del agitador (V_p) constante en diferentes sistemas asegura el mismo cizallamiento [6] y permite controlar el tamaño

de partícula, lo que resulta útil en el escalado de sistemas sensibles al esfuerzo cortante, como lo son las emulsiones [4].

En cuanto al diseño multiescala de emulsiones, autores como Alvarez [18] y Pradilla [19] han estudiado las emulsiones concentradas encontrando relaciones entre la energía incorporada al sistema y las propiedades macroscópicas y microscópicas del producto final. En un principio, Alvarez et al. [18] planteó una relación de proporcionalidad entre las variables mencionadas para emulsiones altamente concentradas en el rango de 92-96% p/p como se presenta en las ecuaciones 1 y 2:

$$G' \propto E_v^{0.6} \quad (1) \quad R_m \propto E_v^{-0.3} \quad (2)$$

Donde E_v es la energía incorporada por unidad de volumen, R_m es el diámetro promedio de partícula y G' es el valor del módulo elástico en la región de viscoelasticidad lineal. Más recientemente, Pradilla et al. encontró relaciones similares para emulsiones concentradas en el rango de 80-85% y 85-90% p/p como se muestra en las ecuaciones 3-4 y 5-6 respectivamente:

$$G' \propto E_v^4 \quad (3) \quad R_m \propto E_v^{-2.5} \quad (4) \quad G' \propto E_v^3 \quad (5) \quad R_m \propto E_v^{-1.5} \quad (6)$$

Tales relaciones de proporcionalidad entre la energía incorporada al sistema y las propiedades macro y microscópicas del producto final, se obtuvieron utilizando tres agitadores diferentes. No obstante, a pesar de que la velocidad periférica del agitador se mantuvo constante con el fin de que los sistemas recibieran el mismo cizallamiento, se observó una diferencia en el consumo energético de los diferentes agitadores. De ahí, el autor planteo la capacidad de bombeo del agitador como la explicación a la discrepancia entre sus resultados y la propuso como posible parámetro de escalado en procesos industriales. De la misma forma, Nieto [20] concluyó que el uso de un agitador de alta capacidad de bombeo mejora la homogenización de emulsiones concentradas e incrementa la eficiencia energética del proceso de fabricación, al disminuir la energía consumida por el sistema.

En este orden de ideas y por todo lo anterior, resulta interesante el estudio del proceso de elaboración de emulsiones en diferentes escalas desde el punto de vista de consumo energético en un diseño multiescala. La energía incorporada al sistema se encuentra directamente relacionada con el sistema de agitación. La agitación es una operación que logra introducir energía en un fluido, al conseguir que la energía cinética del agitador sea transferida al sistema para provocar un movimiento [21].

La capacidad de bombeo o velocidad de circulación es una característica intrínseca del sistema de agitación y se refiere al volumen de fluido puesto en movimiento por un agitador en una unidad de tiempo [22]. La capacidad de bombeo tiene en cuenta tanto el flujo radial como el axial [21] y está definida por la ecuación 7:

$$Q = N_Q N D^3 [=] m^3 s^{-1} \quad (7)$$

Donde N corresponde a la velocidad de rotación del agitador en s^{-1} , D es el diámetro del agitador en m y N_Q representa el número adimensional de bombeo o número de flujo que es característico de cada agitador. Los principales parámetros que pueden afectar la capacidad de bombeo y el flujo de circulación son: la velocidad de agitación, el diámetro del agitador, el diámetro del tanque y la presencia de deflectores [23].

Actualmente, en la literatura no se encuentran estudios dedicados a indagar y experimentar sobre la influencia de la capacidad de bombeo en los procesos de escalado de emulsiones concentradas. Tampoco se encuentran referencias dedicadas a estudiar su influencia en el consumo energético del proceso de fabricación de emulsiones concentradas. Así pues, este estudio no solo busca encontrar una relación entre la energía incorporada, el sistema de agitación y las propiedades finales de emulsiones concentradas (70 y 75% p/p); también busca probar si la

relación entre la capacidad de bombeo del agitador y el consumo energético del sistema se mantiene constante en un proceso de escalado. Lo anterior, manteniendo constantes ciertas variables de formulación y proceso. En suma, se busca establecer si una mayor capacidad de bombeo del sistema resulta en un menor consumo de energía durante el proceso de fabricación de emulsiones y probar si tal relación se mantiene igual en diferentes escalas.

Este documento es relevante debido a que el campo de aplicación de las emulsiones muy amplio y las tendencias expuestas en las siguientes páginas pueden ser una herramienta para entender y relacionar el consumo energético del proceso con variables importantes del proceso. Algunas industrias en las que las emulsiones son utilizadas, son las industrias de pintura, pavimento y lubricante, gracias a su habilidad para transportar o solubilizar sustancias hidrofóbicas en una fase acuosa continúa. Del mismo modo, las industrias de alimentos y cosmética se benefician de sus propiedades reológicas que pueden variar entre fluidos Newtonianos y sólidos viscosos elásticos. Además, las emulsiones funcionan eficientemente como portadores de fármacos, lo que las hace atractivas en la industria farmacéutica y agrícola [24].

Metodología

Materiales

Las emulsiones directas (O/W) e inversas (W/O) del presente trabajo se prepararon utilizando aceite mineral calidad USP suministrado por Químicos Campota, agua desionizada micro filtrada facilitada por la Universidad de Los Andes y dos surfactantes no iónicos suministrados por CRODA. Los agentes tensoactivos utilizados, ambos de la familia de los mono-oleatos de sorbitán, fueron Tween 20 (HLB=16.7) y Span 80 (HLB=4.3), solubles en agua y aceite respectivamente.

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados.

| Producto | Estructura | Densidad (g/cm ³) |
|----------------|------------------------|-------------------------------|
| Aceite Mineral | $C_{22} - C_{30}$ | 0.862 |
| Span 80 | $C_{24}H_{44}O_6$ | 0.99 |
| Tween 20 | $C_{58}H_{114}O_{126}$ | 1.095 |
| Agua | H_2O | 1 |

Métodos

Se prepararon emulsiones en dos escalas: 500 y 1500g. La magnitud del escalado se eligió pues una diferencia de 1000 g es lo suficientemente significativa para detectar la influencia del proceso de escalado en las variables respuesta [3]. Se preparó una réplica de cada emulsión para asegurar la reproducibilidad de los resultados. La elaboración de cada emulsión consiste de tres etapas: formulación, proceso de fabricación y caracterización del producto final. A continuación se describe el procedimiento realizado para la escala de 500 g o escala 1.

Formulación

Se prepararon emulsiones directas e inversas al 70% y 75% de concentración en peso de la fase dispersa. La cantidad total de surfactante, para los dos tipos de emulsión, se fijó en 4% (p/p), pues varias pruebas de estabilidad indican que, para el tipo de sistemas tratados en este estudio, tal porcentaje resulta en los sistemas más estables [19]. Adicionalmente, según los resultados de Nieto [20], se estableció un HLB requerido de 13 para emulsiones directas y 5 para emulsiones inversas, pues tales valores aseguran la mayor estabilidad para emulsiones

concentradas. El porcentaje de cada uno de los surfactantes a ser incorporado en su fase afín, se determinó de la siguiente manera:

$$x_T + x_S = 1 \quad (8)$$

$$HLB_T x_T + HLB_S x_S = HLB_{Requerido} \quad (9)$$

Donde x_T y x_S , y HLB_T y HLB_S son las fracciones másicas y valor de HLB del Tween 20 y Span 80 respectivamente. La tabla 2 muestra la composición másica de las emulsiones por escala, concentración y tipo de emulsión, de acuerdo al HLB requerido y a la cantidad total de surfactante especificada anteriormente.

Tabla 2 Cantidad de material en gramos (g) por cada tipo de emulsión y escala, de acuerdo a la concentración total de surfactante (4% p/p) y las fracciones másicas de cada surfactante según el HLB requerido.

| Escala | Material | Directas | | Inversas | |
|--------|----------|----------|---------|----------|---------|
| | | 70% | 75% | 70% | 75% |
| 1 | Agua | 135.97 | 110.97 | 348.87 | 373.87 |
| | Aceite | 344.03 | 369.03 | 131.13 | 106.13 |
| | Tween 20 | 14.03 | 14.03 | 1.13 | 1.13 |
| | Span 80 | 5.97 | 5.97 | 18.87 | 18.87 |
| 2 | Agua | 407.90 | 332.90 | 1046.61 | 1121.61 |
| | Aceite | 1032.10 | 1107.10 | 393.39 | 318.39 |
| | Tween 20 | 42.10 | 42.10 | 3.39 | 3.39 |
| | Span 80 | 17.90 | 17.90 | 56.61 | 56.61 |

Proceso

El procedimiento de fabricación de las emulsiones es un proceso semi-lotes y consiste de tres etapas: pre-homogenización, emulsificación y homogenización. En primer lugar, para garantizar la incorporación del tensoactivo en cada una de las fases, se realizó una etapa de homogenización de la fase continua (mezcla de Tween 20 y agua en el caso de las emulsiones directas y mezcla Span 80 y aceite para las emulsiones inversas) y la fase dispersa (con su respectivo surfactante) por separado. En esta etapa, las mezclas se llevaron a cabo utilizando un agitador IKA Eurostar EURO-ST PV P1 a 300 rpm por 5 min.

Posteriormente, la etapa de emulsificación se llevó a cabo con tanques que garantizaran una relación de diámetro agitador/tanque de 0.78. La incorporación de la fase dispersa, se realizó utilizando una bomba peristáltica Termoscintific FH-100 con un caudal de adición constante de 0.7 mL/s para emulsiones directas e inversas. Tanto en esta etapa como en la siguiente fase de homogenización, la agitación se realizó con un agitador Lightnin LabMaster L1U10F y se fijó una velocidad periférica constante de 2.0 m/s para todas las emulsiones preparadas. El anterior equipo, permite hacer un seguimiento del torque en función del tiempo. La energía mecánica proveniente del agitador, que se disipa en el sistema, se presenta en forma de consumo de potencia [23]. De tal forma, la energía consumida por unidad de volumen se obtuvo mediante el cálculo del área bajo la curva potencia-tiempo de cada sistema. Lo anterior se logró determinando la potencia consumida con la ecuación 10 y luego implementando el método de sumas de Riemann.

$$P = \frac{\pi \tau N}{3000} \quad (10)$$

Donde P es la potencia en W, τ es el torque en N.m y N es la velocidad del agitador en rpm.

Es importante resaltar que el agitador, en todos los sistemas se posicionó en la interfaz aire/fase continua y la salida de la manguera de la bomba peristáltica se situó lo más cerca posible al agitador. Todo lo anterior para evitar la formación de una tercera fase en la parte superior de la emulsión (fase dispersa que no se incorpora). Por último, para la etapa de homogenización, una vez incorporada toda la fase dispersa, la agitación se mantuvo constante por 12 minutos para garantizar la homogeneidad de la emulsión.

El procedimiento de 3 etapas descrito en esta sección se llevó a cabo utilizando dos tipos de agitador: palas inclinadas a 45° y propela. En este orden de ideas, se utilizaron 2 tamaños de cada tipo de agitador para fabricar las emulsiones en distintas escalas. La tabla 3 muestra las dimensiones del agitador, su correspondencia con la escala preparada y el diámetro del tanque necesario para cumplir la relación constante $D/T = 0.78$.

Tabla 3 Dimensiones relevantes del sistema de agitación.

| Tipo de agitador | de Escala | Diámetro del agitador (D) en cm | Diámetro del tanque (T) en cm |
|----------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|
| Palas inclinadas 45° | 1 | 9.95 | 12.76 |
| | 2 | 13.78 | 17.67 |
| Propela | 1 | 4.87 | 6.24 |
| | 2 | 6.34 | 8.13 |

Proceso de escalado

Primero, es necesario enumerar los parámetros que se mantienen constantes en las 2 escalas estudiadas:

$$\frac{D}{T} = 0.78 \quad (11) \quad V_p = 2.0 \frac{m}{s} \quad (12) \quad Q_{incorporación} = 0.7 \frac{mL}{s} \quad (13)$$

Donde D es el diámetro del agitador, T es el diámetro del tanque, V_p es la velocidad periférica del agitador y $Q_{incorporación}$ es el caudal de incorporación de la fase dispersa. El diámetro de los agitadores utilizados se limitó al material disponible en el laboratorio.

El tiempo de homogenización del sistema, luego de la incorporación de la fase dispersa se ajustó para la escala 2, pues en la literatura existen autores que reportan una dependencia entre el tamaño de gota y el tiempo de agitación [25],[26]. Norwood y Metzner desarrollaron una correlación empírica a partir de la recolección de datos en un diseño experimental con varios sistemas de tanques agitados, el cual relaciona la tasa de flujo volumétrico, la tasa de mezclado y las variables de operación. La ecuación 14 muestra la relación encontrada, donde se involucra el tiempo de agitación entre otras variables:

$$\frac{t_1(N_1 D_1^2)^{2/3} g_1^{1/6} D_1^{1/2}}{H_1^{1/2} T_1^{3/2}} = \frac{t_2(N_2 D_2^2)^{2/3} g_2^{1/6} D_2^{1/2}}{H_2^{1/2} T_2^{3/2}} \quad (14)$$

En donde t es el tiempo de agitación, g es la gravedad en el tanque y H es la altura del tanque. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a las escalas de 500 g y 1500 g respectivamente. La velocidad periférica de agitación se establece en la ecuación 15.

$$V_p = \pi N D \quad (15) \quad V_{p_1} = V_{p_2} \quad (16)$$

Al recordar que los parámetros D/T y V_p se mantienen constantes durante el escalado y teniendo en cuenta la ecuación 16, es posible llegar a una expresión que defina el tiempo de agitación de la escala 2 en función del tiempo en la escala 1. Esto se muestra en la ecuación 17:

$$t_2 = t_1 \left(\frac{H_2}{H_1} \right)^{1/2} \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{2/6} \quad (17)$$

Dado que las escalas en este estudio se fijaron en peso, es necesario encontrar su volumen para determinar la altura final del fluido (H) y finalmente hallar el tiempo de agitación para el proceso de escalado. Para ello, se calculó la densidad de las emulsiones de forma teórica por medio de una suma ponderada de las densidades de los componentes y su fracción en peso en el sistema final (ver tabla 4).

Tabla 4 Densidad en g/cm³ de las diferentes emulsiones preparadas.

| Componente | Densidad (g/cm ³) | Directas | | Inversas | |
|----------------|----------------------------------|----------|-------|----------|-------|
| | | 70% | 75% | 70% | 75% |
| Agua | 0.862 | 0.272 | 0.222 | 0.698 | 0.748 |
| Aceite | 1.000 | 0.688 | 0.738 | 0.262 | 0.212 |
| Mineral | | | | | |
| Tween 20 | 0.990 | 0.028 | 0.028 | 0.002 | 0.002 |
| Span 80 | 1.095 | 0.012 | 0.012 | 0.038 | 0.038 |
| | Densidad final | 0.963 | 0.970 | 0.907 | 0.900 |

Luego, con la densidad de cada sistema y utilizando la ecuación 18 que relaciona el volumen con la altura del fluido, se encontró H y el tiempo de agitación para la escala 2.

$$V = H\pi r^2 \quad (18)$$

La tabla 5 presenta el diseño experimental que se llevara a cabo y relaciones de similitud geométrica entre el tipo de agitador y su respectivo sistema. También se muestra el tiempo de homogenización para cada escala según el agitador utilizado.

Caracterización

La caracterización de las emulsiones se llevó a cabo 10 minutos después de su preparación para garantizar sistemas homogéneos. Cabe resaltar que las pruebas y mediciones se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25 °C.

Propiedades microscópicas

La distribución de tamaño de partícula se obtuvo utilizando un equipo de dispersión de luz estática o difracción laser, Mastersizer 3000 de Malvern Instruments. El rango de medición del equipo va desde 0.01 μm a 3500 μm y su principio de medición es la teoría de Mie. La teoría o la dispersión de Mie, determina el tamaño de partícula a partir de la distribución de los ángulos de la luz dispersa, utilizando el índice de refracción y de absorción de la muestra de material [27].

Tabla 5 Diseño experimental, relaciones de similitud geométrica según el tipo de agitador utilizado y tiempo de homogenización para cada sistema.

| Tipo de emulsión | | Directas | | | | Inversas | | | | |
|-----------------------------|--|----------|---------|--------|---------|----------|---------|--------|---------|-------|
| Concentración | | 70% | | 75% | | 70% | | 75% | | |
| Escala | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| Peso (g) | | 500 | 1500 | 500 | 1500 | 500 | 1500 | 500 | 1500 | |
| Volumen (ml) | | 519.04 | 1557.11 | 515.34 | 1546.03 | 551.10 | 1653.30 | 555.32 | 1665.97 | |
| Palas inclinadas 45° | | H (cm) | 4.03 | 6.05 | 4.00 | 6.01 | 4.28 | 6.43 | 4.32 | 6.47 |
| | | H/T | 0.32 | 0.33 | 0.31 | 0.33 | 0.33 | 0.35 | 0.34 | 0.36 |
| | | H/D | 0.41 | 0.44 | 0.40 | 0.44 | 0.43 | 0.47 | 0.43 | 0.47 |
| | | t (min) | 12.00 | 16.38 | 12.00 | 16.38 | 12.00 | 16.38 | 12.00 | 16.38 |
| Propela | | H (cm) | 15.64 | 25.60 | 15.53 | 25.42 | 16.61 | 27.18 | 16.74 | 27.39 |
| | | H/T | 2.41 | 2.91 | 2.39 | 2.89 | 2.56 | 3.09 | 2.57 | 3.11 |
| | | H/D | 3.21 | 4.04 | 3.19 | 4.01 | 3.41 | 4.29 | 3.44 | 4.32 |
| | | t (min) | 12.00 | 16.76 | 12.00 | 16.76 | 12.00 | 16.76 | 12.00 | 16.76 |

Para que el equipo pueda medir, es necesario realizar una dilución hasta que los rangos de obscuración del láser sean los adecuados y de tal forma evitar fenómenos de refracción múltiples generados por la distancia entre partículas [6]. Dado que el material diluyente no debe interactuar con las partículas que se desean medir, se utilizó agua como diluyente para emulsiones directas y aceite para emulsiones inversas. Así pues, se diluyó menos de 1 mL de emulsión en aproximadamente 20 mL de su respectivo diluyente.

Los resultados de esta prueba son intensivos, es decir, con respecto al volumen. A pesar de que se obtienen diferentes valores de diámetro promedio, este estudio se enfoca en el diámetro $D[4,3]$ o volumen medio equivalente. El diámetro de Broucker sigue la relación mostrada en la ecuación 19 [28].

$$D[4,3] = \frac{d_1^4 + d_2^4 + \dots + d_n^4}{d_1^3 + d_2^3 + \dots + d_n^3} = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad (19)$$

Propiedades macroscópicas

Las pruebas reológicas se llevaron a cabo con un reómetro de esfuerzo controlado TA Instruments ARG2, utilizando dos geometrías distintas: cilindros concéntricos (gap 5920 μm) para emulsiones directas y discos paralelos de 20 mm de diámetro (gap 1000 μm) para emulsiones inversas [20]. Primero se realizó una prueba de flujo para obtener la viscosidad en función de la velocidad de cizalla en un rango de 1 – 100 s^{-1} . Luego, se llevaron a cabo dos pruebas oscilatorias para determinar los valores del módulo elástico (G') y de pérdida o viscoso (G''). La primera, consistió en un barrido de frecuencia de 0.1 a 300 rad/s a esfuerzo constante de 1 Pa. De acuerdo con los resultados de esta prueba, se determina el valor de frecuencia donde el módulo elástico es independiente de la misma, es decir, la zona de visco elasticidad lineal. Tal valor se introduce como frecuencia constante en la segunda prueba, que es un barrido de esfuerzo en un rango de 0.1 a 300 Pa. Así se determina el valor promedio del módulo elástico donde es independiente tanto de la frecuencia como del esfuerzo.

Resultados y Análisis

Consumo energético

La figura 1 muestra el comportamiento de la potencia incorporada al sistema durante el proceso de emulsificación. Primero se observa un incremento constante de la potencia en función del tiempo, que representa la etapa de adición e incorporación de la fase dispersa. El comportamiento escalonado de esta sección se debe a la sensibilidad del agitador Lightnin LabMaster L1U10F, que permite registrar incrementos de potencia mínimo de una unidad. Luego la potencia se estabiliza pues comienza el proceso de homogenización de la emulsión. El área bajo la curva durante el periodo de homogenización es mayor que el área bajo la curva durante la etapa de adición e incorporación de la fase dispersa; esto sucede pues la etapa de homogenización es la parte del proceso que utiliza la mayor cantidad de energía en el proceso de elaboración de emulsiones [18], [11].

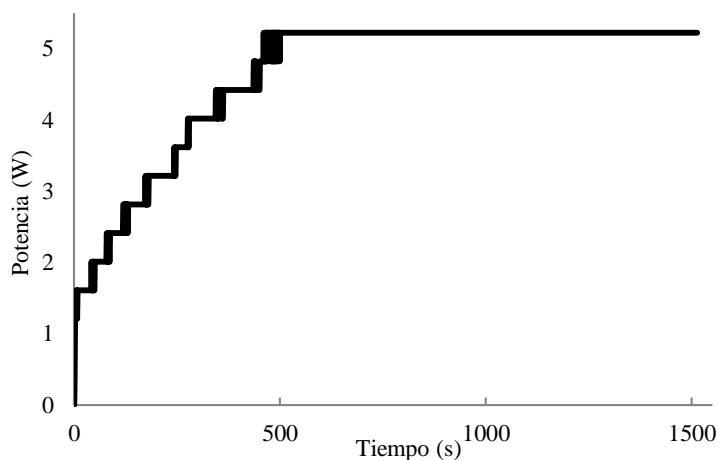


Figura 1 Consumo energético.

La energía incorporada por unidad de volumen en la tabla 6 se obtiene calculando el área bajo la curva de consumo energético de cada emulsión preparada.

Tabla 6 Energía consumida por unidad de volumen en J/mL.

| | | Palas inclinadas 45° | | Propela | |
|----------------|------------|----------------------|----------|----------|----------|
| | | Escala 1 | Escala 2 | Escala 1 | Escala 2 |
| Directa | 70% | 6.27 | 3.20 | 15.94 | 8.62 |
| | | ±0.43 | ±0.44 | ±0.01 | ±0.13 |
| | 75% | 7.10 | 3.69 | 17.20 | 8.88 |
| | | ±0.08 | ±0.21 | ±0.57 | ±0.23 |
| Inversa | 70% | 10.31 | 6.78 | 19.90 | 12.88 |
| | | ±0.24 | ±0.33 | ±1.09 | ±0.94 |
| | 75% | 12.59 | 7.91 | 22.01 | 15.09 |
| | | ±0.05 | ±0.22 | ±0.16 | ±1.98 |

Es evidente que al aumentar la concentración de la fase dispersa para los dos tipos de emulsión, el consumo de energía por unidad de volumen del sistema es mayor. Lo anterior sucede porque al contar con mayor cantidad de fase dispersa, es necesario adicionar más energía para crear gotas de menor tamaño [2], [29]. También se observa

que al aumentar la escala el consumo energético es menor y las emulsiones de naturaleza directa consumen menos energía que las inversas; estas tendencias serán explicadas en el transcurso del documento.

Así pues, dado que el objetivo de este ejercicio es el de determinar si una mayor capacidad de bombeo del agitador se refleja en un menor consumo energético del sistema de agitación, es necesario comparar el consumo de energía por unidad de volumen de cada emulsión, con la capacidad de bombeo característica de su sistema de agitación. La tabla 7 muestra la capacidad de bombeo calculada con la ecuación 7 junto con el número de bombeo de los agitadores utilizados, en relación con la escala y la velocidad de agitación empleada para mantener una velocidad periférica constante de 2,0 m/s.

Tabla 7 Capacidad de bombeo calculada para los agitadores utilizados en este proyecto. El número adimensional de bombeo del agitador tipo propela se reporta en la literatura por Procházka y Landau [30] y en la referencia Comments by Murray [31]. El del agitador de palas inclinadas a 45° por Bakker et al [32]. Ambos valores se utilizan por Pradilla et al. en un estudio similar sobre diseño multiescala de emulsiones concentradas [19].

| Tipo de agitador | Número de flujo o bombeo (N_q) | Escala | Diámetro del agitador (D) en cm | Velocidad de agitación (N) en rpm | Capacidad de bombeo (Q) en m ³ /min |
|----------------------|------------------------------------|--------|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| Palas inclinadas 45° | 0,97 | 1 | 9.95 | 383.9 | 0.366 |
| | | 2 | 13.78 | 277.2 | 0.702 |
| Propela | 0,73 | 1 | 4.87 | 784.3 | 0.066 |
| | | 2 | 6.34 | 602.5 | 0.118 |

La tabla 6 indica que el agitador de palas inclinadas tiene una mayor capacidad de bombeo en las dos escalas estudiadas. Lo anterior era de esperarse pues la capacidad de bombeo es directamente proporcional al número de flujo N_q (ver ecuación 7) y es evidente que el agitador de palas inclinadas tiene un mayor N_q en comparación con el agitador tipo propela. Ahora bien, al comparar las tablas 6 y 7 se puede apreciar que la magnitud de E_v para las emulsiones preparadas con el agitador de palas inclinadas es menor en comparación con aquellas preparadas con el agitador tipo propela. Además, la escala 2 de todas las pruebas tiene un menor E_v y mayor capacidad de bombeo que la escala 1.

Estos resultados concuerdan con lo predicho e indican que una mayor capacidad de bombeo del agitador se refleja en menor consumo energético durante el proceso de fabricación de las emulsiones concentradas y tal relación se mantiene en las 2 escalas estudiadas; de tal forma se incrementa la eficiencia energética del proceso como se reporta en la literatura [20], [19].

Caracterización microscópica

Respecto a las propiedades microscópicas de las emulsiones, se observa en la tabla 8 que el tamaño de gota disminuye con el aumento de la concentración de la fase dispersa. Lo anterior concuerda con resultados reportados en la literatura [6], [2], [20] y sucede porque al mantener el porcentaje total de surfactante constante, al incrementar la concentración de la fase dispersa existe menos tensoactivo disponible para estabilizar la interfase [15].

La tendencia de las emulsiones directas en la tabla 8 muestra que el diámetro de Broucker es menor para las emulsiones preparadas con el agitador tipo propela, lo cual tiene sentido pues la velocidad de agitación N implementada para esos sistemas de agitación es mayor que la utilizada para los sistemas con el agitador de palas inclinadas. La velocidad de agitación se encuentra directamente ligada con el tamaño promedio de partícula y la literatura reporta que a mayor N , menor tamaño promedio de partícula [15].

Tabla 8 Tamaño promedio de partícula D[4,3] en μm .

| | | Palas inclinadas 45° | | Propala | |
|----------------|-----|----------------------|------------|------------|------------|
| | | Escala 1 | Escala 2 | Escala 1 | Escala 2 |
| Directa | 70% | 31.20 | 34.10 | 28.33 | 27.98 |
| | | ± 0.57 | ± 0.57 | ± 2.59 | ± 0.46 |
| | 75% | 22.55 | 21.90 | 19.44 | 20.00 |
| | | ± 0.35 | ± 2.40 | ± 0.48 | ± 0.71 |
| Inversa | 70% | 3.64 | 4.08 | 6.86 | 6.01 |
| | | ± 1.30 | ± 0.20 | ± 0.83 | ± 0.72 |
| | 75% | 6.96 | 4.36 | 4.45 | 2.79 |
| | | ± 3.45 | ± 1.65 | ± 1.72 | ± 0.45 |

Igualmente, la figura 2 también indica que el tamaño de partícula de las emulsiones directas tiende a disminuir al aumentar la energía incorporada al sistema. Esto ocurre porque los agitadores de menor diámetro, en este caso los agitadores tipo propela, necesitan mayor velocidad de agitación en revoluciones por minuto para alcanzar la velocidad periférica de agitación constante de $2,0 \text{ m/s}$ que se estableció al comienzo de este proyecto, y por ello consumen más energía por unidad de volumen en comparación con los agitadores de palas inclinadas. Es importante recordar que mantener V_p constante asegura el mismo cizallamiento entre agitadores con distinto diámetro con el fin de que los resultados sean comprables [19].

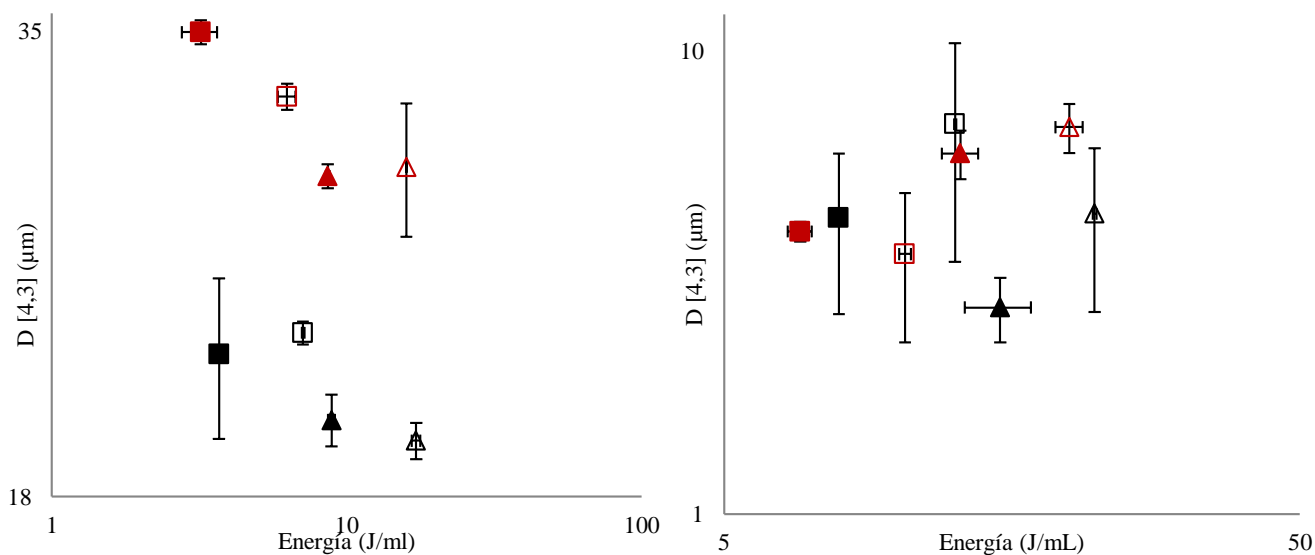


Figura 2 Relación entre el tamaño promedio de partícula y la energía incorporada de emulsiones directas (izquierda) e inversas (derecha). Concentración de fase dispersa del 70% en color rojo y concentración del 75% en color negro. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela ($\blacktriangle, \triangle$) y el cuadrado al agitador de palas inclinadas (\blacksquare, \square). Los marcadores delineados representan la escala 1 (\triangle, \square) y los coloreados la escala 2 ($\blacktriangle, \blacksquare$).

Aunque las condiciones de formulación y proceso se mantienen constantes a lo largo de la experimentación y a pesar de que los agitadores ejercen el mismo cizallamiento en los sistemas de agitación, el consumo energético del proceso de fabricación de las emulsiones preparadas es distinto. La explicación a tal diferencia es la capacidad de bombeo de cada sistema. La capacidad de bombeo es una característica intrínseca del sistema de agitación y depende del tipo de agitador. Como se mencionó anteriormente, las emulsiones preparadas en la escala 2 tienen

mayor capacidad de bombeo y por eso consumen menos energía por unidad de volumen durante su preparación, así es como en la figura 2 los puntos experimentales de la escala 2 se ubican a la izquierda de la escala 1. De la misma forma, los sistemas utilizados para preparar las emulsiones directas con el agitador de palas inclinadas tienen mayor capacidad de bombeo y por eso consumen menos energía por unidad de volumen en comparación con aquellas emulsiones directas preparadas con el agitador tipo propela.

Ahora bien, teniendo en cuenta que Q representa el volumen de fluido puesto en movimiento por el agitador en una unidad de tiempo y provee una noción sobre cómo se mueve el fluido en el taque, es posible decir que la diferencia entre el valor calculado de Q para cada sistema indica que la energía incorporada está siendo utilizada de manera diferente por cada agitador. En esta instancia es necesario recordar que la energía incorporada al sistema se utiliza para la formación de gotas y para mover el fluido a través del sistema de agitación. A pesar de que el agitador tipo propela tiene una menor capacidad de bombeo en ambas escalas, logra formar gotas de menor tamaño en comparación con el agitador de palas inclinadas. Por eso es posible decir que el agitador tipo propela utiliza una mayor parte de la energía para la formación de gotas. De otra forma, el agitador de palas inclinadas tiene una mayor capacidad de bombeo y forma gotas de mayor tamaño, por lo que se deduce que este utiliza la mayor parte de la energía para hacer circular el fluido dentro del tanque.

En un acercamiento al escalado de emulsiones, Capdevila et al. indicó que el tamaño promedio de partícula era mayor para escalas de mayor tamaño [15]. Sin embargo, en la figura 2 esta tendencia se observa únicamente para las emulsiones directas preparadas con el agitador tipo propela a concentración del 75% de la fase dispersa y para las emulsiones preparadas al 70% con el agitador de palas inclinadas.

En cuanto a la velocidad periférica de agitación como parámetro de escalado, se puede decir que funciona para las emulsiones directas preparadas en este estudio. En la figura 2 se observa que las barras de error entre las parejas de emulsiones preparadas en escala 1 y 2 se solapan y por eso se puede decir que el tamaño promedio de partícula es similar entre escalas. Tal afirmación es válida para las emulsiones directas preparadas con los dos tipos de agitador utilizados en este proyecto. El único par de puntos cuyas barras de error sugieren resultados diferentes, es el que corresponde a las emulsiones directas preparadas con el agitador de palas inclinadas a concentración de fase dispersa del 70%, sin embargo la diferencia se atribuye a errores aleatorios en el laboratorio pues como se verá más adelante el comportamiento reológico si es muy similar.

En comparación con todo lo anterior, las emulsiones inversas no presentan la misma exactitud ni precisión que las emulsiones directas. En la tabla 8 se observa que el error asociado a la medición del tamaño promedio de partícula de algunas emulsiones inversas se encuentra entre el 35 y 50%. El diámetro de Broucker de las emulsiones inversas con concentración del 75% de fase dispersa preparadas con el agitador de palas inclinadas presentan errores experimentales del 50 y 38% para la escala 1 y 2 respectivamente; y aquellas preparadas en la misma concentración pero con el agitador tipo propela en la escala 1 presentan un error del 39%. La alta desviación de los datos de tamaño de partícula hace imposible concluir objetivamente sobre las propiedades microscópicas de las emulsiones inversas preparadas en este estudio.

A pesar de ello, el comportamiento reológico de este tipo de emulsiones, que se presenta en la siguiente sección, sí sigue la tendencia esperada, al igual que los resultados de consumo energético. Es por eso que se puede pensar en asociar la desviación de los resultados de respuesta microscópica con errores sistemáticos y aleatorios. Se recomienda en un futuro asegurarse de que la celda del equipo Mastersizer 3000 utilizado para encontrar la distribución de tamaño de partícula se encuentre limpia de cualquier otro disolvente y muestra, pues gracias a la sensibilidad del equipo, las trazas de muestras pasadas pueden desviar la medición significativamente. Además, el

aceite mineral usado como disolvente para emulsiones inversas pudo haber tenido impurezas, por eso se recomienda filtrar el dispersante con un filtro instalado de 1 μm como sugiere el manual del equipo [34].

Aun así, si es posible observar en la figura 2, respecto a las emulsiones inversas, que existe un menor consumo energético por unidad de volumen en aquellas emulsiones preparadas con el agitador de palas inclinadas, como era de esperarse pues tal agitador tiene mayor capacidad de bombeo. De la misma forma, las emulsiones preparadas en la escala 2 consumen menor energía por unidad de volumen en comparación con la escala 1.

Si bien tales mediciones conllevan una alta desviación, se puede observar que las barras de error entre los puntos que representan la escala 1 y 2 se solapan. Por ello se puede sugerir que el diámetro promedio de partícula de las emulsiones inversas de este estudio es similar entre escalas. Además de errores aleatorios y sistemáticos, la desviación de los resultados en el tamaño promedio de partícula podría atribuirse a la naturaleza polidispersa de las emulsiones inversas concentradas preparadas en este proyecto.

Caracterización macroscópica

En cuanto a las propiedades macroscópicas, en la figura 3 se observa una disminución en la viscosidad del sistema con el aumento en la velocidad de cizalla, tanto para emulsiones inversas como para emulsiones directas. Tal comportamiento es característico de sistemas pseudoplásticos y se conoce como dilución por cizallamiento [3]. Al comparar las curvas de viscosidad para emulsiones inversas y directas, se observa que la magnitud de la viscosidad de emulsiones inversas es mayor a la de emulsiones directas; esto sucede pues la viscosidad de la fase continua (aceite) es mayor en comparación con la fase continua de emulsiones directas (agua).

En este punto es necesario recordar que el consumo energético depende no solo de la capacidad de bombeo como se estableció anteriormente, pero también de la viscosidad del sistema, pues se requiere más fuerza para mover el fluido [15]. Las emulsiones inversas son más viscosas que las directas, por eso su consumo energético es mayor. De la misma forma, la variable E_v es mayor para las emulsiones con concentración de fase dispersa del 75% p/p. (ver tabla 6).

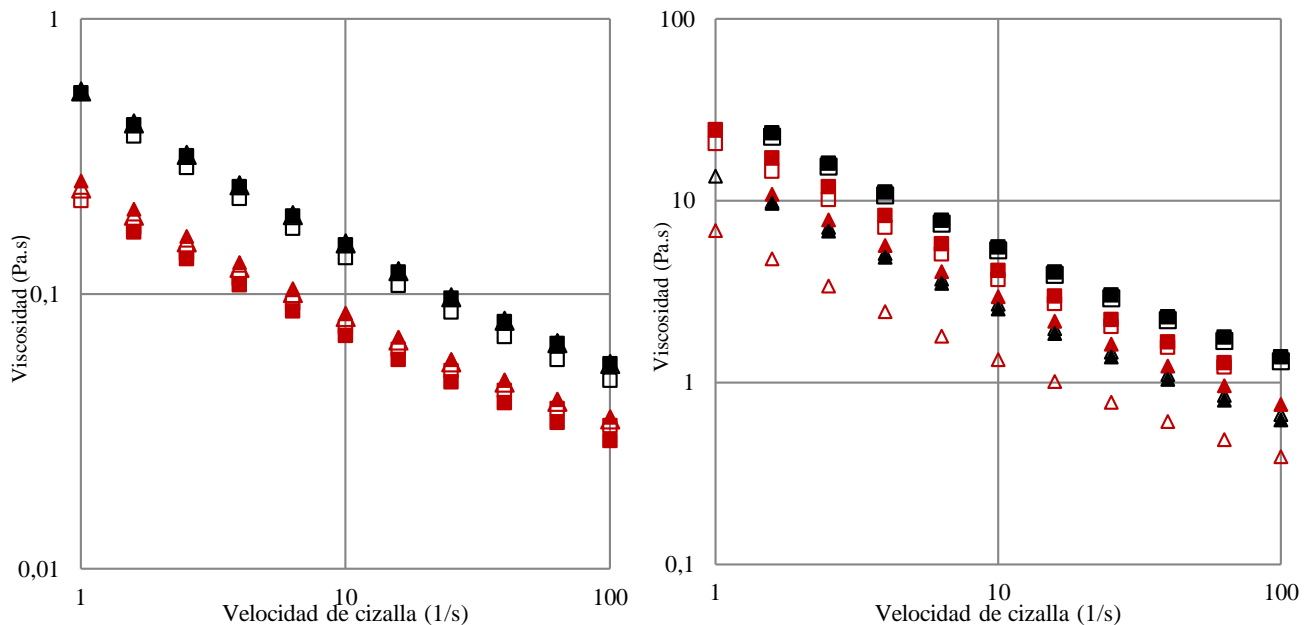


Figura 3 Curva de viscosidad de emulsiones directas (izquierda) e inversas (derecha). Concentración de fase dispersa del 70% en color rojo y concentración del 75% en color negro. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela ($\blacktriangle, \triangle$) y el cuadrado al de palas inclinadas (\blacksquare, \square). Los marcadores delineados representan la escala 1 (\triangle, \square) y los coloreados la escala 2 ($\blacktriangle, \blacksquare$).

En la figura 3 se puede apreciar que un aumento en la concentración de la fase dispersa de las emulsiones directas resulta en emulsiones más viscosas. Lo anterior se debe a que al incrementar la concentración, el tamaño de partícula disminuye y las propiedades reológicas aumentan, como se mostrará en la siguiente sección [29]. También se puede ver que los puntos correspondientes a la viscosidad de las emulsiones directas preparadas en la escala 1 y 2 se sobreponen y por ello es difícil notar una diferencia, esto indica que la velocidad periférica de agitación es un buen parámetro de escalado para las emulsiones directas de este estudio.

Es interesante notar que las emulsiones inversas preparadas con el agitador tipo propela tienden a tener una menor viscosidad que aquellas preparadas con el agitador de palas inclinadas. A pesar de que los dos agitadores proporcionan un flujo axial al sistema, el agitador de palas inclinadas también es considerado un agitador de flujo mixto gracias al flujo generado en ambas direcciones axial y radial. Sin embargo, por encima de la relación $D/T = 0.55$ los agitadores de palas inclinadas se convierten en agitadores de flujo radial [7]. En comparación a los agitadores de flujo axial, los agitadores de flujo radial proveen niveles de cizallamiento y turbulencia más altos con menor bombeo. Por eso, es posible que las emulsiones inversas preparadas con el agitador tipo propela exhiban variables reológicas de menor magnitud. Esta desviación solo es evidente para las emulsiones inversas y no directas, pues como se verá más adelante las inversas se comportan como un semi-sólido y por ello la influencia del flujo radial es más marcada.

Otro parámetro que podría justificar la diferencia en el comportamiento reológico de las emulsiones inversas preparadas con el agitador tipo propela es la altura del fluido en el tanque H . Este parámetro se asocia con la “cabeza” o porción de fluido que tiene que hacer circular el agitador y representa una presión hacia el agitador [6]. En la tabla 5 se observa que H de los sistemas de agitación con el agitador tipo propela, tanto para emulsiones inversas como directas, es aproximadamente 75% mayor que los respectivos sistemas que usan el agitador de palas inclinadas. Es probable que tal diferencia influyera en el comportamiento reológico de las emulsiones inversas, al desviar cierta energía incorporada al sistema para mejorar la circulación de fluido a través del tanque y reducir la energía destinadas a la formación de área interfacial.

Si bien la viscosidad de las emulsiones inversas preparadas con el agitador de palas inclinadas es similar entre escalas, las emulsiones preparadas con el agitador tipo propela y cuya concentración de fase dispersa fue del 70% demuestran una diferencia significativa en su viscosidad entre escalas. Esta desviación también se observará más adelante en las pruebas oscilatorias. A pesar de que el error asociado es considerable, se puede observar una tendencia y se comentará sobre ella sin hacer conclusiones decisivas para las emulsiones inversas. En esta instancia, la velocidad periférica de agitación como elemento de escalado para emulsiones inversas resulta ser acertado.

La figura 4 muestra el comportamiento del módulo elástico (G') y viscoso (G'') de todas las emulsiones directas preparadas durante la prueba oscilatoria de barrido de frecuencia. Es evidente que no existe una desviación significativa en el comportamiento reológico de las emulsiones directas de este estudio preparadas en distintas escalas y con diferentes agitadores, pues los puntos de las curvas se sobreponen y por eso es difícil notar una diferencia entre ellas. Esto indica que para este tipo de emulsiones, la velocidad periférica de agitación resulta ser un buen parámetro de escalado. Es posible validar esta afirmación con los cálculos de la pendiente promedio de G'' (ver tabla A en la sección de Anexos), pues presentan una desviación menor al 5 y 6% para las concentraciones del 70 y 75% p/p de fase dispersa respectivamente.

Nótese que en el rango de frecuencia de la prueba, el módulo viscoso es superior al módulo elástico lo que significa que las emulsiones directas en ambas concentraciones de fase dispersa exhiben un comportamiento semi-líquido y se caracterizan por ser más viscosas que elásticas. En otras palabras, la energía usada en la deformación del

material está asociada con la disipación o pérdida viscosa [35]. Tal comportamiento se observó cualitativamente en el laboratorio, pues la apariencia de este tipo de emulsiones era a la vista y al tacto mucho más líquida que la de las emulsiones inversas.

Cabe resaltar que el comportamiento reológico observado en la figura 4 para las emulsiones directas, es característico de la respuesta oscilatoria de sistemas reales en la zona de terminal viscoso [29], donde $G'' > G'$ y $\omega\tau \sim 1$. En esta relación ω es la frecuencia en Hz y τ es el tiempo de relajación característico de cada emulsión. El tiempo de relajación es el tiempo que necesita una determinada sustancia para reorganizar su estructura y alcanzar un nuevo estado de equilibrio tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo [29].

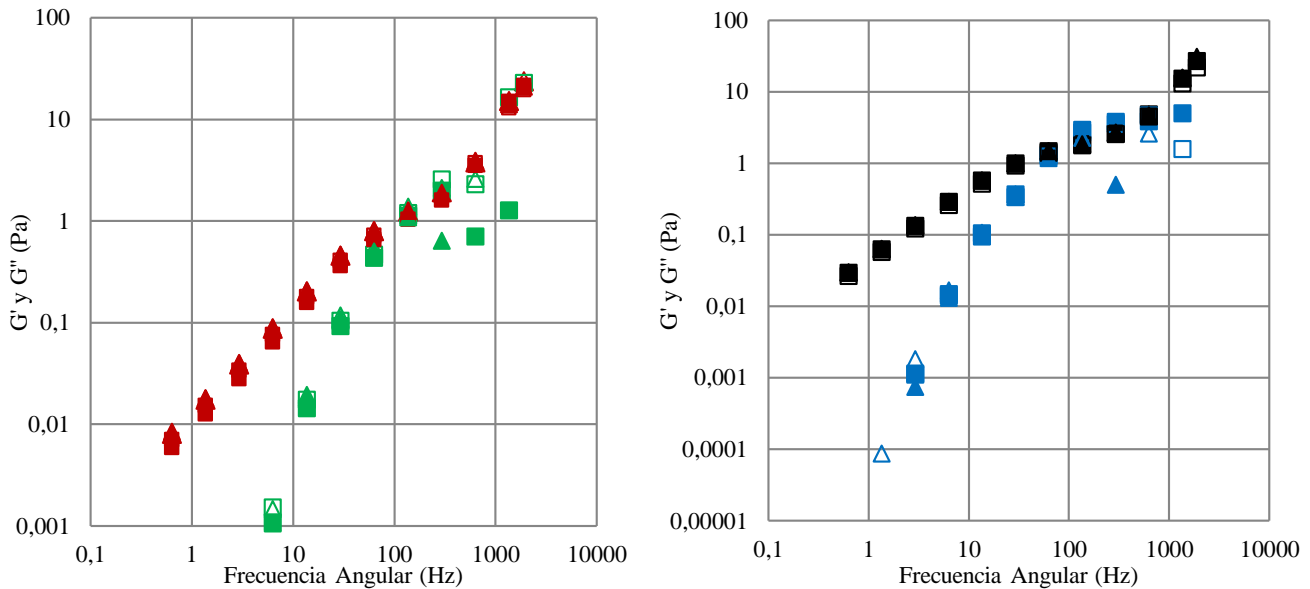


Figura 4 Prueba oscilatoria de barrido de frecuencia a esfuerzo constante de 1 Pa para emulsiones directas. Módulo viscoso G'' para emulsiones con concentración de fase dispersa del 70% en color rojo y con concentración del 75% en color negro. Módulo elástico G' para emulsiones con concentración de fase dispersa del 70% en color verde y con concentración del 75% en color azul. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela ($\blacktriangle, \triangle$) y el cuadrado al agitador de palas inclinadas (\blacksquare, \square). Los marcadores delineados representan la escala 1 (\triangle, \square) y los coloreados la escala 2 ($\blacktriangle, \blacksquare$).

A baja frecuencia la escala de tiempo experimental es mayor que τ , por lo que el sistema es capaz de relajarse durante la oscilación y la emulsión puede disipar la mayor parte de su energía. Por eso, la respuesta es esencialmente viscosa. Al aumentar la frecuencia, el tiempo experimental característico se acerca a τ , de manera que el comportamiento del sistema consta de un término elástico y otro viscoso. Cuando la frecuencia aumenta hasta el punto en que el tiempo de medida es inferior al tiempo de relajación, la estructura no puede relajarse y la energía se almacena, por lo que hay un punto de transición y luego predomina la respuesta elástica [36]. El punto donde G'' alcanza un máximo y se cruza con G' ocurre en la frecuencia crítica de transición entre la terminal viscosa y la zona plateau donde el módulo elástico domina.

Recordando que este estudio hace énfasis en la importancia del consumo energético, la figura 5 relaciona la pendiente promedio del módulo viscoso de emulsiones directas y su consumo energético durante el proceso de elaboración. En esta sección se toma este parámetro para caracterizar las emulsiones directas pues es el módulo que predomina en el rango de frecuencia estudiado.

Se observa en la figura 5 que G'' aumenta con una disminución en la concentración de la fase dispersa. Tal fenómeno se presenta pues entre menos compactas estén las gotas, menor será la interacción entre ellas y menor

será la energía almacenada en la interfase, así el comportamiento de la emulsión se alejará de lo elástico y se acercará a lo viscoso [8]. Las tendencias en la figura 5 son congruentes con aquellas encontradas en el tamaño promedio de partícula en la figura 2. El empaquetamiento de las emulsiones preparadas a una concentración del 70% es menor al que se encuentra en las emulsiones con 75% de fase dispersa y el área interfacial también es menor pues el tamaño de gota es más grande; por eso el módulo viscoso de aquellas emulsiones preparadas a una menor concentración es mayor.

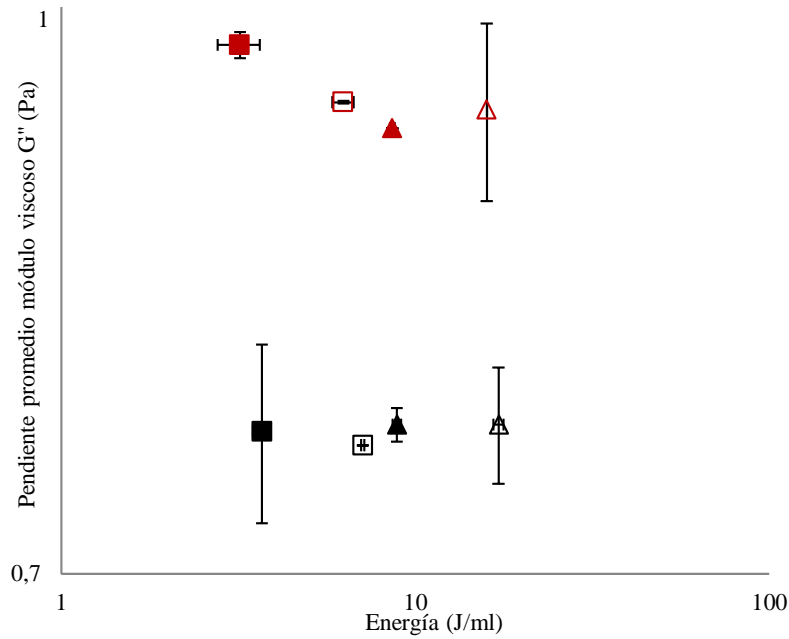


Figura 5 Pendiente promedio del módulo viscoso de emulsiones directas en función del consumo energético. Concentración de fase dispersa del 70% en color rojo y concentración del 75% en color negro. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela ($\blacktriangle, \triangle$) y el cuadrado al agitador de palas inclinadas (\blacksquare, \square). Los marcadores delineados representan la escala 1 (\triangle, \square) y los coloreados la escala 2 ($\blacktriangle, \blacksquare$).

Por último, se observan mayores módulos viscosos cuando la energía consumida por el proceso es levemente menor. Esto tiene sentido pues el tamaño de gota se relaciona directamente con E_v como se explicó con anterioridad y la magnitud de G'' a su vez depende del tamaño de gota.

Cabe resaltar que existe una diferencia entre el módulo viscoso de las emulsiones directas preparadas en diferentes escalas y con distintos agitadores. Una vez más esta diferencia se atribuye a la capacidad de bombeo del agitador. La figura 5 corrobora la efectividad de la velocidad periférica de agitación como elemento de escalado para las emulsiones directas de este estudio, pues debido a que las barras de error entre los pares de puntos que representan la escala 1 y 2 de cada emulsión se solapan, es posible decir que el comportamiento macroscópico entre escalas es similar.

A diferencia de las emulsiones directas, el rango de frecuencia utilizado para la prueba oscilatoria de las emulsiones inversas presentado en la figura 6, permite observar la zona plateau que se encuentra después de la frecuencia crítica de transición, donde $\omega\tau > 1$. Se trata de la zona de viscoelasticidad lineal que se corrobora con un barrido de esfuerzo para comprobar que en esta zona, las variables reológicas son independientes de la frecuencia y el esfuerzo aplicado. El hecho de que las pruebas oscilatorias de las emulsiones directas e inversas muestren diferentes etapas del comportamiento reológico en el mismo rango de barrido de frecuencia se debe probablemente a su peso molecular [29].

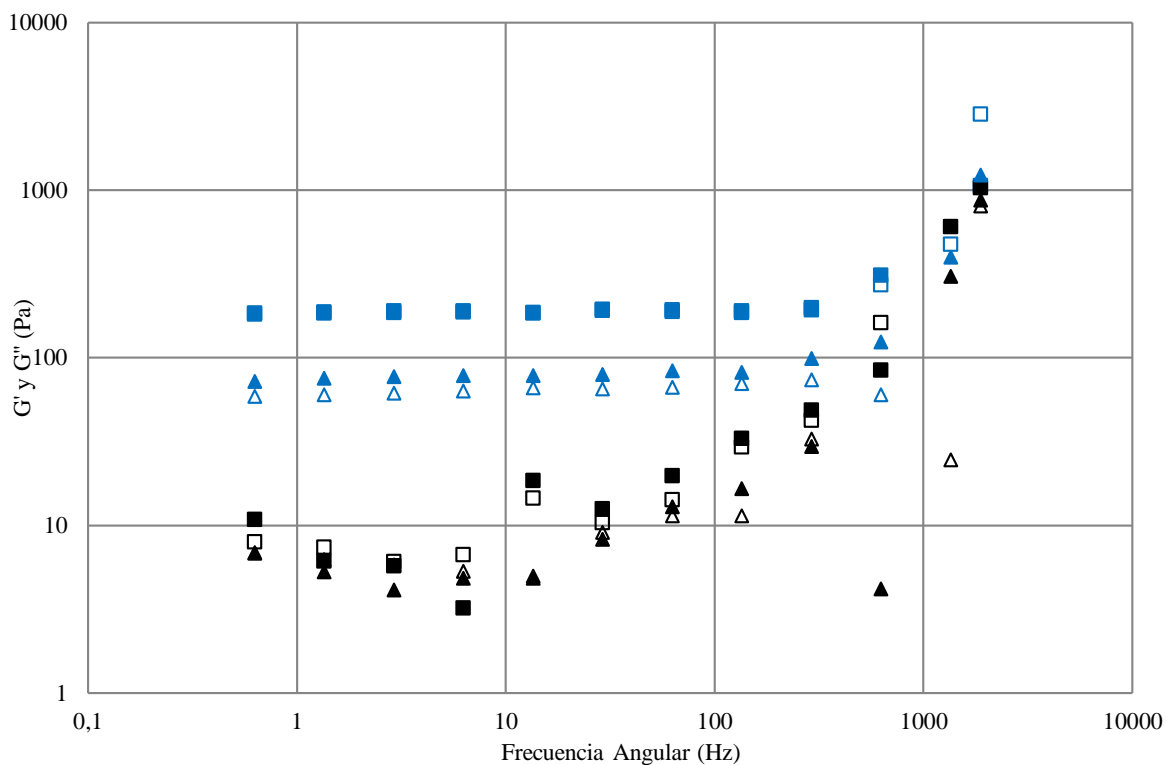
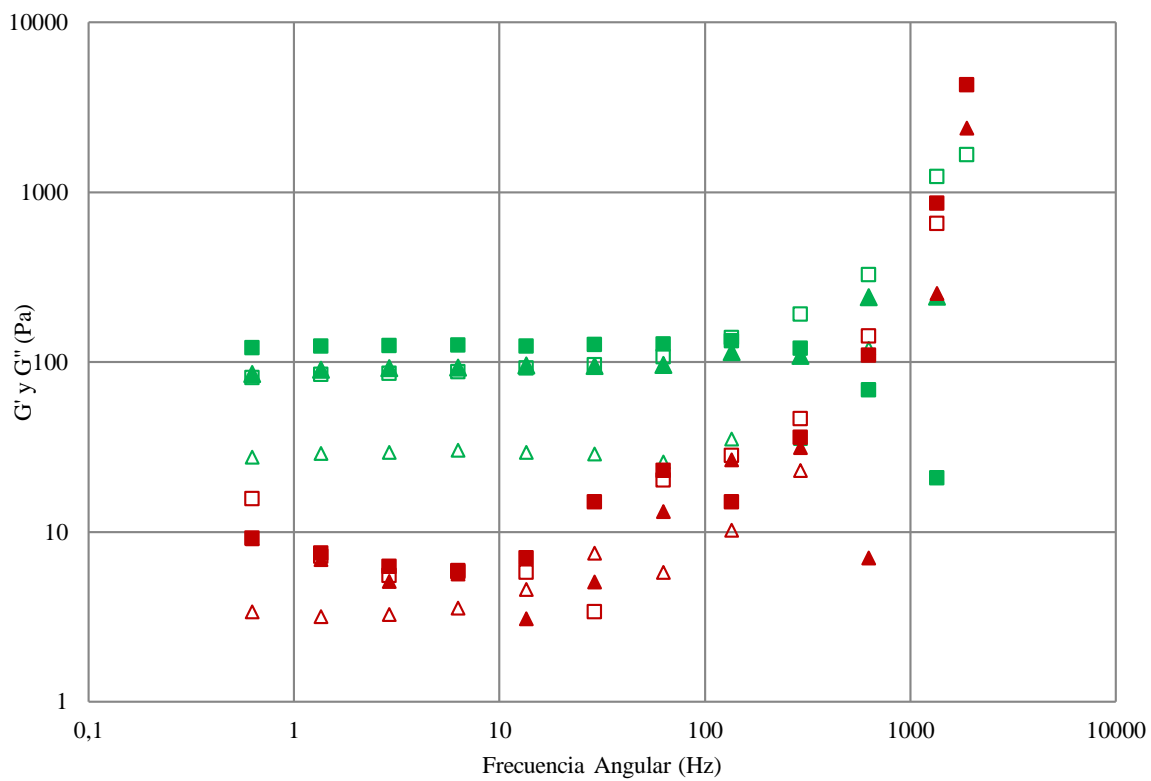


Figura 6 Barrido de frecuencia a esfuerzo constante de 1 Pa, para emulsiones inversas a concentración 70% (arriba) y 75% (abajo). Módulo elástico G' para emulsiones con concentración de fase dispersa del 70% en color verde y con concentración del 75% en color azul. Módulo G'' para emulsiones con concentración de fase dispersa del 70% en color rojo y con concentración del 75% en color negro. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela ($\blacktriangle, \triangle$) y el cuadrado al agitador de palas inclinadas (\blacksquare, \square). Los marcadores delineados representan la escala 1 (\triangle, \square) y los coloreados la escala 2 ($\blacktriangle, \blacksquare$).

Las emulsiones inversas de este estudio se caracterizan con el módulo elástico, pues en la zona plateau este es el módulo que predomina. Dado que $G' > G''$, las emulsiones inversas de este experimento exhiben un comportamiento semi-sólido y se caracterizan por ser más elásticas que viscosas. Se debe saber que la elasticidad de una emulsión, surge por el nivel de empaquetamiento de sus partículas. En el caso de emulsiones concentradas, como lo son las de este estudio, las gotas comienzan a deformarse y su naturaleza repulsiva permite la acumulación de energía interfacial [29].

A pesar de que se esperaba que no existiera una diferencia significativa en el comportamiento reológico de las emulsiones inversas entre escalas, en la figura 6 se observa que no todos los pares de puntos (escala 1 y 2) de las curvas se encuentran uno sobre otro. Es importante notar que el módulo elástico de las emulsiones preparadas con el agitador tipo propela es levemente menor que G' de las emulsiones inversas preparadas con el agitador de palas inclinadas. Tal tendencia es evidente en ambas concentraciones y se atribuye a la influencia de H y al flujo radial ejercido por el agitador de palas inclinadas como se explica más arriba en esta sección.

Mientras que los resultados del módulo elástico de las emulsiones inversas preparadas al 75% de concentración de fase dispersa son a la vista muy similares entre escalas, G' de aquellas emulsiones preparadas a una concentración del 70% no presenta la misma precisión. Se observa una desviación significativa entre escalas en las emulsiones inversas preparadas al 70% de concentración con el agitador tipo propela.

A continuación, la figura 7 relaciona G' con el consumo energético por unidad de volumen de cada emulsión inversa. En ella se ilustra el aumento del módulo elástico con la concentración de la fase dispersa, que se explica gracias a una disminución en la distancia entre gotas y por ende un aumento en la magnitud de las fuerzas intermoleculares [6], lo que resulta en un aumento de la elasticidad del sistema.

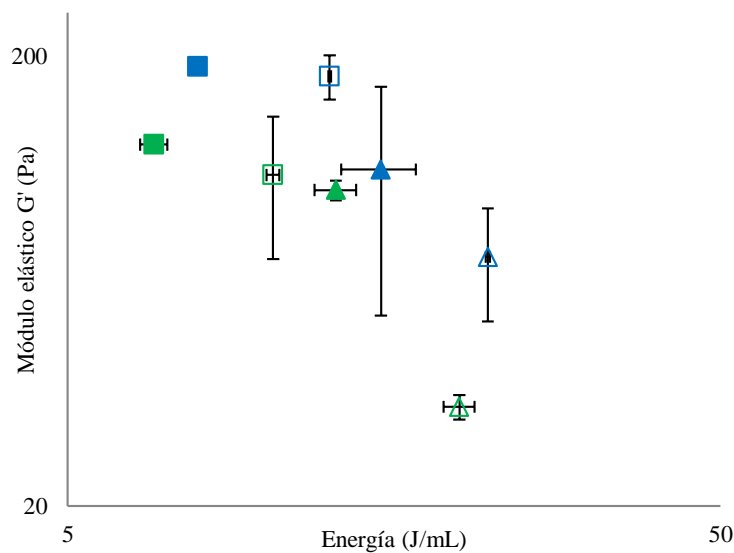


Figura 7 Módulo elástico de emulsiones inversas en función de la energía incorporada. Concentración de fase dispersa del 70% en color verde y concentración del 75% en color azul. El marcador triangular corresponde al agitador tipo propela (▲,△) y el cuadrado al agitador de palas inclinadas (■,□). Los marcadores delineados representan la escala 1 (△, □) y los coloreados la escala 2 (▲,■).

También se observa que G' disminuye conforme aumenta la energía incorporada al sistema, pero esta tendencia se opone a la reportada en la literatura para emulsiones directas [19], [8]. Es importante recordar que el error asociado a los resultados de las emulsiones inversas es alto, como se ha mencionado en las páginas anteriores. Por lo anterior no es adecuado hacer comentarios concluyentes respecto a sus propiedades macroscópicas. Sin embargo, una vez

más se observa la diferencia en consumo energético por unidad de volumen que se atribuye a la capacidad de bombeo de cada sistema como se explica en el transcurso del análisis.

Conclusiones

En resumen, para emulsiones directas e inversas en el rango de concentración de fase dispersa entre el 70 y 75%, la energía por unidad de volumen incorporada al proceso de fabricación de la emulsión se encuentra intrínsecamente relacionada con la capacidad de bombeo. Se logró el objetivo del estudio al demostrar que una mayor capacidad de bombeo del sistema de agitación resulta definitivamente en un menor consumo energético por unidad de volumen y tal relación se mantiene durante el proceso de escalado. En consecuencia se recomienda utilizar agitadores con alta capacidad de bombeo para la elaboración de emulsiones concentradas, con el fin de aumentar la eficiencia energética del proceso.

A pesar de que el escalado de emulsiones es un proceso sistema dependiente, las emulsiones directas presentaron propiedades finales similares entre escalas. De tal forma se demostró que la velocidad periférica de agitación es un elemento de escalado apropiado para emulsiones directas concentradas, como se ha propuesto en la literatura. En comparación, el error asociado a los resultados de las propiedades de las emulsiones inversas fue considerablemente alto y por eso no se hacen conclusiones decisivas al respecto. Sin embargo, las tendencias observadas en sus propiedades macroscópicas, microscópicas y de consumo energético por unidad de volumen concuerdan con lo predicho y también se atribuyen a la capacidad de bombeo. La velocidad periférica de agitación como elemento de escalado para este tipo de emulsiones parece ser acertada, pero sería interesante comprobar esta afirmación en un rango más amplio de concentración y con otro tipo de agitador.

En un futuro sería interesante caracterizar cualitativamente la capacidad de bombeo para facilitar su entendimiento y esclarecer su influencia en los patrones de flujo. Igualmente sería interesante realizar este estudio con emulsiones diluidas y micro emulsiones, pues resulta atractivo saber si la tendencia encontrada en este proyecto puede extenderse a un rango más amplio de aplicación. Por último, este estudio resalta la importancia de elegir el sistema de agitación de un proceso de acuerdo a los requerimientos energéticos del mismo y a las propiedades requeridas en el producto final.

Anexos

Tabla A Valor promedio del módulo viscoso G'' de emulsiones directas.

| | Palas inclinadas 45° | | Propela | |
|------------|----------------------|----------|----------|----------|
| | Escala 1 | Escala 2 | Escala 1 | Escala 2 |
| 70% | 0,942 | 0,976 | 0,937 | 0,926 |
| | ±0,001 | ±0,008 | ±0,052 | ±0,000 |
| 75% | 0,759 | 0,766 | 0,769 | 0,769 |
| | ±0,000 | ±0,043 | ±0,028 | ±0,008 |

Tabla B Valor promedio del módulo elástico G' de emulsiones inversas.

| | Palas inclinadas 45° | | Propala | |
|------------|----------------------|----------|----------|----------|
| | Escala 1 | Escala 2 | Escala 1 | Escala 2 |
| 70% | 108,95 | 127,28 | 33,24 | 100,84 |
| | ±38,10 | ±2,43 | ±2,07 | ±5,13 |
| 75% | 180,56 | 189,79 | 71,63 | 112,02 |
| | ±20,32 | ±5,38 | ±20,08 | ±58,96 |

Referencias

- [1] Schlumberger, «Oilfield Glossary: Emulsión,» Schlumberger, 2015. [En línea]. Available: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/e/emulsion.aspx?p=1>. [Último acceso: 8 Septiembre 2015].
- [2] L. L. Schramm, Emulsions, Foams and Suspension: Fundamentals and Applications, Saskatoon: Wiley-VCH, 2005.
- [3] A. May-Masnou, M. Porras, A. Maestro, C. González y J. M. Gutiérrez, «Scale invariants in the preparation of reverse high internal phase ratio emulsions,» *Chemical Engineering Science*, vol. 101, pp. 721-730, 2013.
- [4] R. Wilkens, C. Henry y L. Gates, «How to scale-up mixing processes in non-Newtonian fluids.,» *Chemical Engineering Progress*, vol. 99, pp. 44-52, 2003.
- [5] D. E. Leng y R. Calabrese, «Chapter 12: Immiscible Liquid-Liquid Systems,» de *Handbook of Industrial Mixing, Science and Practice*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2004, pp. 639-754.
- [6] D. C. Pradilla Ragua, «Diseño multi-escala aplicado a procesos de emulsificación: emulsiones directas e inversas,» Universidad de Los Andes, Bogotá, 2013.
- [7] R. R. Hemrajani y G. B. Tatterson, «Chapter 6: Mechanically Stirred Vessels,» de *Handbook of Industrial Mixing, Science and Practice*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2004, pp. 345-390.

- [8] A. May-Masnou, J. Ribó-Besolí, M. Porras, A. Maestro, C. González y J. M. Gutiérrez, «Scale-up model obtained from the rheological analysis of highly concentrated emulsions prepared at three scales,» *Chemical Engineering Science*, vol. 111, pp. 410-420, 2014.
- [9] P. Walstra, «Principles of emulsion formation,» *Chemical Engineering Science*, vol. 48, n° 2, pp. 333-349, 1993.
- [10] K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York: Wiley, 1994.
- [11] S. Mudeme, I. Masalova y R. Haldenwang, «Kinetics of emulsification and rheological properties of highly concentrated explosive emulsions,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, n° 5, pp. 468-475, 2010.
- [12] R. A. Taylor, W. R. Penney y H. X. Vo, «Scale-up Methods for Fast Competitive Chemical Reactions in Pipeline Mixers,» *Industrial and Engineering Research Chemistry*, vol. 44, n° 16, pp. 6095-6102, 2005.
- [13] I. Solè, C. M. Pey, A. Maestro, C. González, M. Porras, C. Solans y J. M. Gutiérrez, «Nano-emulsions prepared by the phase inversion composition method: Preparation variables and scale up,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 344, n° 2, pp. 417-423, 2010.
- [14] M. Zlokarnik, «Problems in the application of dimensional analysis and scale-up of mixing operations,» *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n° 17, pp. 3023-3030, 1998.
- [15] M. Capdevila, A. Maestro, M. Porras y J. M. Gutiérrez, «Preparation of Sapn 80/oil/water highly concentrated emulsions: Influence of composition and formation variables and scale-up,» *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 27-33, 25 Enero 2010.
- [16] D. Anne-Archard, M. Marouche y H. Boisson, «Hydrodynamics and Metzner–Otto correlation in stirred vessels for yield stress fluids,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 125, n° 1, pp. 15-24, 2006.
- [17] S. Okufi, D. P. E. S. Ortiz y H. Sawistowski, «Scale-up of liquid-liquid dispersions in stirred tanks,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 68, pp. 400-406, 1990.
- [18] O. Alvarez, L. Choplin, V. Sadtler, P. Marchal, M.-J. Stébé, J. Mougél y C. Baravian, «Influence of Semibatch Emulsification Process Conditions on The Physical Characteristics of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp. 6042-6046, 2010.
- [19] D. Pradilla, W. Vargas y O. Alvarez, «The application of a multi-scale approach to the manufacture of concentrated and highly concentrated emulsions,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 95, pp. 162-172, 2014.
- [20] A. Nieto García, «Aproximación multiescala al diseño de emulsiones concentradas,» Universidad de Los Andes, Bogotá D.C, 2012.

- [21] D. García Cortés y U. Jáuregui Haza, «Hidrodinámica en tanques agitados con turbinas de disco con paletas planas,» *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n° 38, pp. 97-113, 2006.
- [22] W. McCabe, J. Smith y P. Harriot, *Operaciones Básicas de Ingeniería Química Volumen I*, Barcelona: Reverté S.A, 2003.
- [23] G. B. Tatterson, *Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks*, New York: McGraw-Hill, 1991.
- [24] F. Leal-Calderon, V. Schmitt y J. Bibette, *Emulsion Science: Basic Principles*, New York: Springer, 2007.
- [25] J. Gutiérrez, C. González, A. Maestro, I. Solé, C. Pey y J. Nolla, «Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation,» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, pp. 245-251, 2008.
- [26] Baldyga, J, J. Bourne, A. Pacek, A. Amanullah y A. Nienow, «Effects of agitation and scale.up on drop size in turbulent dispersions: allowance for intermittency,» *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 3377-3385, 2001.
- [27] E. FRITSCH, «La teoría de Mie,» [En línea]. Available: <http://www.fritsch-sizing.es/enciclopedia/teoria-de-mie/>. [Último acceso: 24 Agosto 2015].
- [28] A. Rawle, «Basic Principles of Particle Size Analysis,» Malvern Instruments, Malvern, 2003.
- [29] H. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*, Wales: Cambrian Printers, 2000.
- [30] J. Procházka y J. Landau, «Studies on Mixing XII. Homogenation of Miscible Liquids in the Turbulent Region.,» *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 26, n° 12, pp. 2961-2973, 1961.
- [31] C. b. Murray, «The Choice of Suitable Reynolds Number for Model Propelles Experiments,» de *Fifth International Conference of Ship Tank Superintendents.*, Londres, 1948.
- [32] A. Bakker y L. Gates, «Viscous Mixing,» *Chemical Engineering Progress*, vol. 91, n° 12, pp. 25-34, 1995.
- [33] I. Aranberri, B. Binks, J. Clint y P. Fletcher, «Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 7, n° 3, pp. 211-231, 2006.
- [34] Malver Instruments, «Getting Started: MAN 0101 Issue1.3,» Malver Instruments Ltd, Worcestershire, 1997.
- [35] A. M. Ramos y A. Ibarz, «Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrill en función de la concentración de sólidos solubles,» *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol. 26, n° 1, pp. 214-219, 2006.
- [36] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Madrid: Bouncopy S.A, 2005.
- [37] C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, New York: Wiley & Sons, 1994.

- [38] F.-H. Haegel, J. C. Lopez, J.-L. Salager y S. Engelskirchen, «Microemulsions in Large-Scale Applications,» de *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, Oxford, John Wiley & Sons, 2009, pp. 302-344.
- [39] J. Sjoblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [40] N. Sadurní, C. Solans y N. G.-C. M. J. Azemar, «Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications,» *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 26, nº 5, pp. 438-445, 2005.
- [41] J. Salager, «Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (typo, drop size, viscosity and stability,» *Surfactants in Solution in Surfactant Science Series*, vol. 64, pp. 261-295, 1996.
- [42] K. Norwood y A. Metzner, «Flow Patterns and Mixing Rates in Agitated Vessels,» *AIChE Journal*, vol. 6, nº 3, p. 432, 1996.