

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PRODUCCIÓN DE EMULSIONES CON MEMBRANAS EMPLEANDO LA TÉCNICA DE PRE-MEZCLADO.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por las Brs. Espinoza, A. Anyenaily, C.  
Russian, H. Verónica, D.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PRODUCCIÓN DE EMULSIONES CON MEMBRANAS EMPLEANDO LA TÉCNICA DE PRE-MEZCLADO.**

TUTORA: Profa. Anubis Pérez

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por las Brs. Espinoza, A. Anyenaily, C.  
Russian, H. Verónica, D.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

**Espinoza A. Anyenaily C.**  
**Russián H., Verónica D.**  
**PRODUCCIÓN DE EMULSIONES CON MEMBRANAS**  
**EMPLEANDO LA TÉCNICA DE PRE-MEZCLADO.**

**Tutor Académico: Profa. Anubis Pérez**  
**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.**  
**Año 2010, 128 pág.**

**Palabras Claves:** Emulsiones, membranas, diámetro de gotas, span, pre mezclado.

**Resumen.**

Se prepararon emulsiones O/W y W/O de tamaño de gotas uniforme con membranas y la técnica del pre-mezclado en múltiples pasos, la cual consiste en la preparación de una emulsión gruesa mediante el uso de un agitador mecánico, para luego ser pasada a través de la membrana tantas veces como sea necesario, gracias a la aplicación de una diferencia de presión transmembrana, produciendo así emulsiones finas de distribución de tamaño de gotas estrecha. Las membranas utilizadas fueron PTFE hidrofílicas e hidrofóbicas ( $d_p=0.2\mu\text{m}$ ), PVDF hidrofílicas ( $d_p=0.22\mu\text{m}$  y  $0.45\mu\text{m}$ ) e hidrofóbicas ( $d_p=0.22\mu\text{m}$ ) y un filtro de cerámica poroso, donde las membranas hidrofílicas se usaron para las emulsiones O/W e hidrofóbicas para las W/O. Las formulaciones empleadas para la elaboración de las emulsiones en el caso de las emulsiones O/W, consistían en agua destilada como la fase acuosa, 10-25% de queroseno como la fase oleosa y un contenido de 0.5%-2% p/p de surfactante. Para las emulsiones W/O se usó un 10-20% de agua destilada como la fase acuosa, queroseno o aceite vegetal como la fase oleosa y 1%-5% de surfactante. Entre los surfactantes utilizados para las emulsiones O/W están los aniónicos como el SDS y los no-iónicos como el NFE 10 y NFE 15, y para las emulsiones W/O se usaron surfactantes no-iónicos como el NFE 4 y NFE 6 y surfactantes comestibles como el PGPR.

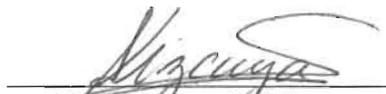
La diferencia de presión aplicada fue constante para la producción de cada una de las emulsiones, y estas estaban comprendidas entre 0.4 bar hasta 1.4 bar. Dependiendo de la diferencia de presión aplicada y el tipo de membrana empleada, las características de la emulsión fina cambiarán. Se obtuvieron emulsiones O/W con distribución de tamaño de gota estrecha ( $\text{span}=0.679-0.757$ ) y con diámetros de gotas promedio desde  $1.029\mu\text{m}$  hasta  $2.326\mu\text{m}$ , aplicando de 2 a 6 pasos por la membrana. Para las emulsiones W/O, se observó a través de la microscopía la reducción significativa del tamaño de gotas, desde la emulsión gruesa hasta el tercer paso por la membrana. Luego de cada paso por la membrana para ambos tipos de emulsiones el flujo volumétrico superficial aumentaba, debido a la reducción en el tamaño de gotas, obteniendo valores desde 0.07 hasta  $3.89\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Para todos los casos se descartó la inversión de fases, mediante la determinación de la conductividad, reportando valores de 33.1- 60.1 mS/cm para las emulsiones O/W y 0.00-0.01 mS/cm para las emulsiones W/O. Los comportamientos reológicos obtenidos corresponden a fluidos newtonianos y pseudoplásticos.

Caracas 14 de mayo de 2010

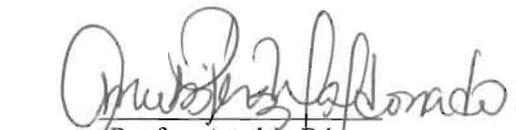
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado de las Bachilleres Anyenaily C. Espinoza A. y Verónica, D. Russian, H. Titulado:

**PRODUCCIÓN DE EMULSIONES CON MEMBRANAS  
EMPLEANDO LA TÉCNICA DE PRE-MEZCLADO.**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuesta por la tutora, lo declaran APROBADO.

  
Prof.: Armando Vizcaya  
Jurado

  
Prof.: José Córdova.  
Jurado

  
Profa.: Anubis Pérez  
Tutora

**Índice**

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	2
1.2 OBJETIVOS .....	3
1.2.1 Objetivo General .....	3
1.2.2 Objetivos específicos. ....	3
1.3 ANTECEDENTES.....	4
CAPÍTULO II .....	12
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1 EMULSIONES .....	12
2.2 COMPONENTES DE LA EMULSIÓN.....	13
2.3 PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN .....	14
2.3.1 Conductividad .....	14
2.3.2 Tamaño de gotas .....	15
2.3.3 Tensión interfacial.....	17
2.3.4 Viscosidad .....	17
2.3.5 Estabilidad.....	18
2.4 SURFACTANTES .....	20
2.4.1 Surfactantes en solución acuosa.....	23
2.4.2 FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES .....	25
2.4.2.1 Formulación físico-química .....	25
2.4.2.2 Variables de la formulación .....	26
2.4.2.2.1 Balance hidrofílico lipofílico (HLB).....	26

---

---

2.4.2.2.2 Teoría R de Winsor .....	27
2.4.2.2.3 Concepto PIT de Shinoda.....	29
2.5.2 Emulsionar con membranas .....	30
2.5.2.1 Emulsionar directamente con membranas .....	30
2.5.2.2 Emulsionar con membranas empleando la técnica del pre-mezclado.....	31
2.5.2.2.1 Características de la pre-emulsión .....	32
2.5.2.2.2 Influencia de las características de las membranas .....	34
2.5.2.2.3 Diferencia de presión transmembrana mínima. ....	36
CAPÍTULO III.....	38
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	38
3.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA A EMPLEAR PARA REALIZAR EL ESTUDIO.....	38
3.2 FORMULACIÓN .....	39
3.3 CONDICIONES PARA REALIZAR EL PRE-MEZCLADO .....	42
3.3.1 Agitadores empleados para la pre-emulsión. ....	43
3.4 SELECCIÓN DE LA MEMBRANA .....	45
3.5 EMULSIONAR CON MEMBRANAS .....	47
3.6 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS .....	49
3.6.1 Descripción de los equipos .....	50
CAPÍTULO IV .....	53
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	53
4.1 SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS EMPLEADOS .....	53
4.2 FORMULACIONES EMPLEADAS .....	54
4.3 CONDICIONES PARA REALIZAR EL PRE- MEZCLADO .....	57

---

---

4.3.1 Tipo de agitador .....	58
4.3.2 Características de la emulsión gruesa .....	61
4.4 SELECCIÓN DE LA MEMBRANA .....	64
4.4.1 Permeabilidad.....	64
4.4.2 Presión crítica.....	68
4.4.2 Membranas utilizadas.....	72
4.5 EMULSIONAR CON MEMBRANAS .....	72
4.5.1 Formulación .....	76
4.5.2 Diferencia de presión transmembrana.....	79
4.5.3 Diámetro de gota objetivo.....	82
4.5.4 Número de pasos por la membrana.....	83
4.5.5 Flujo volumétrico superficial .....	86
4.5.6 Acondicionamiento y limpieza de la celda .....	87
4.6 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES .....	91
4.6.1 Determinación del tipo de emulsión. ....	92
4.6.1.1 Conductividad .....	92
4.6.1.2 Determinación del tipo de emulsión de manera cualitativa .....	92
4.6.1.3 Determinación de la estabilidad de las emulsiones obtenidas en función del tiempo.....	95
4.6.1.3.1 Efecto de la distribución de tamaño de gotas en la estabilidad.....	98
4.6.2 Determinación de la viscosidad para cada una de las emulsiones .....	99
4.6.2.1 Viscosidad de las emulsiones O/W y W/O obtenidas .....	100
CONCLUSIONES .....	104
RECOMENDACIONES .....	106

BIBLIOGRAFÍA .....	107
APÉNDICE .....	112
Apéndice 1 .....	112

## Índice de figuras

Figura N° 1: Tipos de emulsiones. ....	13
Figura N° 2: Parte polar y a-polar de un surfactante. ....	13
Figura N° 3: Comportamiento general de las conductividades de las emulsiones (Salager, 1999c). ....	14
Figura N° 4 Tipos de distribución de tamaño de gotas (Salager, 1999). ....	16
Figura N° 5. Fracción de volumen coalescido en función del tiempo (Salager, 1999b). .....	19
Figura N° 6: Representación de cremado, sedimentación, agregación y coalescencia en una emulsión, espuma o suspensión (Schramm, 2005). ....	20
Figura N° 7: Ejemplos de surfactantes aniónicos (Salager, 2002). ....	21
Figura N° 8: Ejemplo de surfactantes no-iónicos. ....	21
Figura N° 9: Variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante, permitiendo determinar la concentración micelar crítica (CMC). ....	24
Figura N° 10: Relación R de Winsor entre las interacciones lipofílicas - hidrofílica. (Salager, 1993) ....	25
Figura N° 11: Balance hidrofílico lipofílico HLB (Salager, 1998). ....	26
Figura N° 12: Micela de tipo S1, $R < 1$ y el diagrama ternario tipo I (Salager, 1998). .....	28
Figura N° 13: Micela de tipo S2, $R > 1$ y el diagrama ternario tipo II (Salager, 1998). .....	28
Figura N° 14: Estructuras de las emulsiones de tipo $R=1$ de Winsor (Salager, 1998). .....	29
Figura N° 15: Emulsionar con membrana y la técnica del pre-mezclado (Vladislavljević, et al., 2004) ....	31
Figura N° 16: Distribución de tamaño de gotas para variaciones en la velocidad de agitación (Salager, 1999). ....	33
Figura N° 17: Micrografía óptica (a) Pre-mezclado, (b) Primer paso por la membrana, (c) Segundo paso por la membrana (d) Tercer paso por la membrana (Qing-Zhu Zhou, et al., 2008). ....	34

---

---

Figura N° 18: Estructura de membranas SPG y PE-1. (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009). .....	35
Figura N° 19: Emulsiones con la técnica del pre-mezclado y membranas de PE-1 y SPG (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009).....	35
Figura N° 20: Rompimiento de las gotas para la técnica del pre-mezclado (Vladislavjević, et al., 2004). ....	37
Figura N° 21: Equipos de mezclado. a) Hélice de tipo marino, b) Turbina de aspas planas.....	43
Figura N° 22: Tipos de agitación. a) Flujo axial, b) Flujo radial .....	44
Figura N° 23: Características del recipiente de agitación. ....	45
Figura N°24: Representación gráfica del Filtratest disponible para realizar emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado.....	48
Figura N° 25: Emulsión 123 (W/O) producida con membranas y la técnica del pre- mezclado (zoom 20x).....	79
Figura N° 26: Microscopía óptica de la emulsión N° 95 donde se muestra la diferencia del tamaño de gotas en función del número de pasos( zoom 50x). Membrana PVDF hidrofílica 0.22µm, 1.4 bar. ....	85
Figura N° 27: Aplicación del método de la colorante a las emulsiones N° 115 y 124, usando el color verde hidrosoluble. ....	93
Figura N° 28: Reómetro digital Brookfield DV-III Ultra. ( Brookfield, S/A) .....	112
Figura N° 29: Partes del Mastersizer 2000 (Particle Analytical, S/A.) .....	113
Figura N° 30: Diagrama del microscopio óptico Nikon ME-600 .....	114
Figura N° 31: Control de dispersión en el Turbiscan (Alfatest.it, S/A) .....	116
Figura N° 32: Conductímetro Orion 3 Star (Instru.es, S/A).....	116

---

---

### Índice de tablas

Tabla N° 1: Características resaltantes en la preparación de emulsiones monodispersas con altos niveles de producción mediante la técnica del pre-mezclado en múltiples pasos. ....	5
Tabla N° 2: Algunas investigaciones reportadas para la técnica de emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado. ....	7
Tabla N° 3: Preparación de emulsiones de agarosa con membranas en múltiples pasos. ....	8
Tabla N° 4: Preparación de emulsiones con lecitina y la técnica del pre-mezclado. ..	10
Tabla N° 5: Preparación de emulsiones con la técnica del pre-mezclado. ....	11
Tabla N° 6: Sistema y características correspondientes a los estudios realizados para emulsionar directamente con membranas. Formulaciones para emulsiones O/W. ....	40
Tabla N° 7: Formulaciones de emulsiones W/O reportadas en la bibliografía para emulsionar con membranas. ....	42
Tabla N° 8: Membranas disponibles en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas. ..	46
Tabla N° 9: Componentes empleados para la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado. ....	53
Tabla N° 10: Componentes empleados para la producción de emulsiones W/O con membranas y la técnica del pre-mezclado. ....	54
Tabla N° 11: Formulaciones empleadas para la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado. ....	55
Tabla N° 12: Formulaciones empleadas para la producción de emulsiones W/O con membranas y la técnica del pre-mezclado. ....	57
Tabla N° 13: Características obtenidas para las emulsiones gruesas haciendo uso de agitadores de hélice marina y turbina de aspas planas (Emulsión N° 90). ....	59
Tabla N° 14: Características obtenidas para las emulsiones gruesas, haciendo uso de la hélice marina, variando el tiempo de agitación (Emulsiones N° 90 y 93). ....	60
Tabla N° 15: Diámetro de gotas y span de las emulsiones gruesas producidas con hélice marina. ....	61
Tabla N° 16: Resultados para las pruebas de permeabilidad realizadas. ....	66

Tabla N° 17: Presión crítica determinada de manera analítica y experimental para las membranas utilizadas.....	71
Tabla N° 18: Características de operación y resultados de la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado.....	73
Tabla N° 19: Emulsiones W/O elaboradas con el filtro de cerámica bajo diferentes condiciones de operación .....	76
Tabla N° 20: Características obtenidas para las emulsiones 93 y 94 (PVDF hidrofílicas 0.45 $\mu$ m).....	80
Tabla N° 21: Comparación de las emulsiones O/W 103 y 104 con cambio y sin cambio de membrana en cada paso (2%p/p NFE 15, PVDF hidrofílica de 0.45 $\mu$ m). 88	
Tabla N° 22: Tipo de emulsión de manera cualitativa y cuantitativa.....	94
Tabla N° 23: Comportamiento de la estabilidad para cada una de las emulsiones obtenidas satisfactoriamente .....	99
Tabla N° 24: Comportamiento del fluido para cada una de las emulsiones seleccionadas.....	102

### Índice de gráficos

Gráfico N° 1: Prueba de permeabilidad para la membrana PVDF hidrofílica 0.22 $\mu$ m. ....	65
Gráfico N° 2: Prueba de permeabilidad con agua y queroseno para el filtro de cerámica (después de usar).....	67
Gráfico N° 3: Flujo volumétrico superficial en función a la diferencia de presión aplicada en pruebas de permeabilidad con fase dispersa, para la determinación de la presión crítica. ....	69
Gráfico N° 4 Distribución de tamaños de gotas en función al número de pasos por la membrana de la emulsión N° 95 usando la membrana hidrofílica de 0.45 $\mu$ m, $\Delta$ p de 1 bar, con 1 % p/p de NFE 10. ....	84

---

---

Gráfico N° 5: Pruebas de permeabilidad para el filtro de cerámica antes y después de usar, lavado con agua destilada.....	90
Gráfico N° 6: Pruebas de permeabilidad para el filtro de cerámica antes y después de hacer pasar emulsiones W/O, lavado con etanol.....	91
Gráfico N° 7: Estudio de la estabilidad de la emulsión N° 95 del tipo O/W, preparada con la membrana hidrofílica de 0.2 $\mu$ m a 2 % NFE 10.....	96
Gráfico N° 8: Volumen separado en función del tiempo de la emulsión N° 95, preparada con la membrana hidrofílica de 0.2 $\mu$ m a 2 % NFE 10. ....	97
Gráfico N° 9: Volumen separado en función del tiempo de la emulsión 124 (W/O) ( $\Delta p=1.4$ bar, filtro poroso). ....	97
Gráfico N° 10: Fracción de volumen separado en función del tiempo de las emulsiones de tipo O/W.....	98
Gráfico N° 11: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 95 escala aritmética. ....	100
Gráfico N° 12: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 124 escala aritmética. ....	101
Gráfico N° 13: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 124 escala log-log. ....	102

---



---

**Lista de símbolos**

Abreviaturas	Definición	Unidades
$A_{co}$	Interacción entre el surfactante y el aceite	Adimensional
$A_{cw}$	Interacción entre el surfactante y la fase acuosa	Adimensional
C.V	Coefficiente de Variación	Adimensional
$D_p$	Diámetro de poro	$\mu\text{m}$
F	Fracción volumétrica de la fase externa	% v/v
L	Distancia entre los electrodos	cm
R	Relación de Winsor	Adim
S	Superficie de los electrodos	$\text{cm}^2$
Span	Medida de amplitud de la distribución de tamaño de gota	Adimensional
W	Water (fase acuosa)	Adimensional
W1	Fracción másica de ácido oleico	Adimensional
W2	Fracción másica de oleato de sodio	Adimensional
$X_i$	Fracción molar de la especie	Adimensional

**Lista de símbolos**

Letras Griegas	Definición	Unidades
$\Gamma$	Tensión superficial/interfacial	N/m
H	Viscosidad dinámica de una emulsión	Pa.s
H <sub>o</sub>	Viscosidad de la fase externa	Pa.s
K	Conductividad eléctrica de la emulsión	S/cm
K <sub>o</sub>	Conductividad eléctrica de la fase oleosa	S/cm
K <sub>w</sub>	Conductividad eléctrica de la fase acuosa	S/cm
P	Resistividad del medio	$\Omega$ /cm
$\Phi$	Fracción volumétrica del contenido de fase interna	%v/v

---

---

## Glosario de términos

Abreviaturas	Definición
C.V	Coefficiente de Variación
CMC	Concentración micelar crítica
EM	Emulsionar directamente con membranas
EMPM	Emulsionar con membranas y premezclado
HLB	Balance hidrofílico – lipofílico
NFE	Surfactantes nonil fenol etoxilados
O	Aceite (fase oleica)
O/W	Emulsión de gotas de aceite dispersadas en agua
O/W /O	Emulsión múltiple fase oleosa – acuosa – oleosa
Span	Medida de amplitud de la distribución de tamaño de gota
SPG	Shirasu porous glass
W	Water (fase acuosa)
W /O	Emulsión de gotas de agua dispersadas en aceite
W /O/W	Emulsión múltiple fase acuosa – oleosa – acuosa

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudió la producción de emulsiones con membranas con la técnica de pre-mezclado, la cual consiste básicamente en la preparación de una emulsión gruesa o pre-emulsión, que finalmente será pasada a través de la membrana hasta obtener el tamaño de gotas objetivo.

La preparación de la emulsión gruesa se realizará mediante agitación mecánica, para luego ser pasada por la membrana bajo condiciones controladas, donde el número de pasos por la membrana estará definido por la formulación utilizada, es decir, se pasará la emulsión una o más veces por la membrana hasta obtener la distribución de tamaño de gotas objetivo. Para este estudio de la técnica del pre-mezclado se hará uso de una serie de formulaciones obtenidas en investigaciones anteriores, y además se realizarán análisis de viscosidad, conductividad, distribución de tamaño de gotas, estabilidad, tensión superficial y flujo volumétrico superficial, los cuales permitirán establecer criterios comparables tanto de la pre-emulsión como con cada una de las emulsiones resultantes del paso por la membrana.

Los investigadores indican que las técnicas convencionales para emulsionar requieren altos niveles de energía ( $10^6$ - $10^8$  Jm<sup>-3</sup>), y proporcionan amplia distribución de tamaños de gotas, por lo que es necesario el estudio de nuevas técnicas para producir emulsiones. En el caso de emulsionar directamente con membranas, esta proporciona una estrecha distribución de tamaño de gotas y reducidos requerimientos de energía ( $10^4$ - $10^6$  Jm<sup>-3</sup>), aunque a flujos muy reducidos entre otras limitaciones, por lo que se pretende mejorar con la técnica del pre-mezclado.

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Usualmente las emulsiones son generadas en homogenizadores, rotores u otros sistemas a altas presiones, lo que requiere alta energía para el rompimiento de las gotas de la fase dispersa, provocando una emulsión de pequeñas gotas de fase dispersa pero con una amplia distribución de tamaños. Emulsionar directamente con membranas (EM) es una nueva tecnología (los primeros estudios datan de 1980) que requiere baja cantidad de energía con respecto a técnicas convencionales, además proporciona emulsiones con una distribución de tamaño de gotas controlada. Esta técnica consiste en hacer pasar la fase a dispersar a través de una membrana porosa, la cual se encuentra en el otro extremo en contacto con la fase continua, que debe estar en movimiento, de manera de que sea capaz de arrastrar las gotas de la fase dispersa que se estén formando (Vladisavljević y Schubert, 2002). La principal desventaja de la EM está en los pequeños flujos volumétricos superficiales de fase dispersa a través de la membrana, que se encuentran en un intervalo comprendido entre  $0.001 - 0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , los cuales deben mantenerse para controlar efectivamente el diámetro de las gotas (Vladisavljević, et al., 2004).

Otra técnica que emplea membranas es la de emulsionar con membranas y pre-mezclado (EMPM), esta técnica a diferencia de emulsionar directamente con membranas (EM), consiste en preparar una primera emulsión gruesa, la cual es hecha con agitación mecánica y por tanto posee una amplia distribución de tamaño de gotas. La emulsión gruesa es pasada a través de la membrana porosa con el fin de estrechar la distribución del tamaño de gotas. Adicionalmente esta puede ser pasada varias veces por la membrana hasta conseguir una distribución de tamaño de gotas controlada, a esta técnica se le llama emulsionar con pre-mezclado en múltiples pasos (Vladisavljević, et al., 2004). Adicionalmente, esta técnica ofrece la posibilidad de propiciar una inversión de fases, según las características de la emulsión gruesa y de la membrana (Lambrich y Schubert, 2005).

Emulsionar con pre-mezclado tiene ventajas en relación a emulsionar directamente: los flujos óptimos a través de la membrana que permiten tener un tamaño de gota uniforme están típicamente por encima de  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , lo cual corresponde a un incremento de uno o dos órdenes de magnitud. Los diámetros promedio de gota que se pueden alcanzar empleando la misma membrana y composición de las fases son menores que en la EM. El montaje experimental es generalmente más simple ya que no se necesitan partes móviles tales como bombas para arrastrar las gotas de fase dispersa formadas, y sólo se necesitan partes móviles para la preparación de la pre-emulsión. Emulsionar con pre-mezclado es más fácil de controlar y operar que la EM, debido a que la diferencia de presión que impulsa el flujo y las propiedades del surfactante no son críticas para alcanzar una operación exitosa como ocurre al emulsionar directamente (Vladisavljević, et al., 2004).

Por todas las razones expuestas tiene sentido estudiar la EMPM y adicionalmente en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la EIQ-UCV se llevaron a cabo dos TEG que tuvieron como finalidad emulsionar empleando membranas sin pre-mezclado, de modo que se podrán comparar los resultados de éstos TEG con los resultados obtenidos en éste TEG. Adicionalmente es importante destacar que los resultados arrojados en este trabajo especial de grado serán los primeros obtenidos en el país por lo que será de interés la discusión de los mismos.

## **1.2 OBJETIVOS**

A continuación se presentan los objetivos generales y específicos que serán desarrollados a lo largo del trabajo.

### **1.2.1 Objetivo General**

Estudiar la producción de emulsiones empleando membranas y la técnica de pre-mezclado con múltiples pasos.

### **1.2.2 Objetivos específicos.**

- Generar las pre-emulsiones (O/W y W/O) en base a condiciones establecidas de agitación-mezclado para las formulaciones seleccionadas.

- Caracterizar las pre-emulsiones generadas y establecer, en base a las características de las membranas disponibles, el diámetro promedio de gota objetivo.
- Para cada pre-emulsión se establecerán las condiciones de operación para llevar a cabo la técnica de pre-mezclado (diferencia de presión a aplicar, tipo y tamaño de poro promedio de la membrana), acondicionamiento, y limpieza que se emplearán en la celda donde se llevará a cabo la EMPM.
- Determinar el número de veces que deberá pasar la emulsión a través de la membrana hasta alcanzar el tamaño de gota objetivo. Establecer propiedades y características de la emulsión obtenida para cada formulación y membrana utilizada. Corroborar la ausencia de inversión de fases.
- Evaluar la influencia del número de pasos en: el flujo volumétrico superficial y las características físico químicas (viscosidad, estabilidad, tamaño de gota, conductividad).

### 1.3 ANTECEDENTES

Los antecedentes bibliográficos presentados a continuación corresponden a investigaciones realizadas referentes a la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado.

**Vladisavljević, et al. (2004 y 2006)** produjeron emulsiones múltiples monodispersas ( $W_1/O/W_2$ ) con la técnica del pre-mezclado, en el 2004 se enfocaron en el efecto de la diferencia de presión sobre la membrana y el número de pasos y obtuvieron los resultados mostrados en la siguiente tabla:

Tabla N° 1: Características resaltantes en la preparación de emulsiones monodispersas con altos niveles de producción mediante la técnica del pre-mezclado en múltiples pasos.

<b>Tipo de emulsión</b>	$W_1/O/W_2$
<b>Formulación</b>	<p><b>W<sub>1</sub></b>: 5% p/p de glucosa (aditivo osmótico) en agua destilada.</p> <p><b>O</b>: 5% p/p de poliglicerol polirricinoleato (PGPR) disuelto en aceite de soja.</p> <p><b>W<sub>2</sub></b>: 0.5% p/p Tween 80, 5% p/p de glucosa y 1% p/p de alginato de sodio disueltos en agua destilada</p>
<b>Fracciones volumétricas de fase interna</b>	<p><b>W<sub>1</sub>/O (<math>\phi_1</math>)</b>: 10-30% v/v</p> <p><b>W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub>(<math>\phi_2</math>)</b>: 1-60% v/v</p>
<b>Método de agitación</b>	<p><b>W<sub>1</sub>/O</b>: agitador mecánico a 24000 rpm por 5 min</p> <p><b>W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub></b>: mediante una barra de agitación se mezcla con W<sub>1</sub>/O</p>
<b>Span (emulsión externa)</b>	0.28-0.93
<b>Membranas</b>	<p><b>SPG</b>: tamaño de poro de 10.7<math>\mu</math>m, porosidad 55.2% y tortuosidad 1.3</p>
<b>Diferencia de presión</b>	<b><math>\Delta P</math>: 20-300kPa</b>
<b>Número de pasos</b>	5-6
<b>Flujo (m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>	0.85-37
<b>Tamaño promedio de gotas de la emulsión gruesa (W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub>)</b>	100 $\mu$ m

Fuente: Vladislavljević, et al., 2004.

En la formulación la glucosa se empleó para aumentar la presión osmótica de las fases acuosas hasta la presión osmótica promedio de la sangre y así estabilizar la emulsión múltiple, por otro lado el alginato de sodio previene el efecto de cremado provocado por las grandes gotas de la emulsión W<sub>1</sub>/O.

Se destaca que el flujo a través de la membrana aumenta con el aumento de la diferencia de presión y disminuye con el aumento del contenido de fase interna, por lo que es necesario determinar un equilibrio, que para este caso fue logrado obteniendo emulsiones finas con span de 0.28 y con flujo de 37 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, empleando bajas diferencias de presiones (100kPa), 3 pasos por la membrana y 30% de fracciones volumétricas ( $\phi_1$  y  $\phi_2$ ).

En la investigación realizada en el 2006 se enfocaron en el efecto del tamaño de poro de la membrana, la tensión interfacial y la fracción volumétrica ( $\phi_1$  y  $\phi_2$ ), basándose en el mismo tipo de emulsión, las mismas condiciones de agitación, diferencia de presión y número de pasos de la investigación realizada en el 2004 y se diferencia en cuanto a la formulación, en la cual mantienen la composición del aceite y de la segunda fase acuosa y cambian la primera fase acuosa ( $W_1$ ) agregando 2% de etilendiamino-tetra-acetato de calcio disodio ( $CaNa_2$  EDTA) y para el caso de las membranas usan el mismo tipo de membranas con diferentes tamaños de poro que van desde 5.4 a 20.3  $\mu\text{m}$ .

De la experiencia se concluye que la disminución de la tensión interfacial en la muestra contribuye a la disminución del tamaño de gota de la emulsión fina para todos los casos aunque no es posible mantenerla constante en el procedimiento, ya que es un fenómeno dinámico. Comprueban que a mayor viscosidad de la fase continua el flujo disminuye por lo que se hace necesario aumentar la diferencia de presión. La relación entre el tamaño de gota promedio de la fase dispersa y el tamaño de poro promedio disminuye con el aumento del tamaño de poro y el número de pasos, y este fue de 1.25-0.68 después de 5 pasos a través de la membrana con una diferencia de presión de 200Pa. En cuanto a la fracción volumétrica concluyen que el contenido de fase interna  $\phi_1$  debe estar entre 30 y 60% ya que en 30% se logra una eficiencia de encapsulamiento de hasta un 98% y para un 60% las gotas se hacen más grandes y más difíciles de controlar con un encapsulamiento de apenas 60% para el contenido de fase externa ( $\phi_2$ ) se lograron los mejores resultados con apenas 1% v/v. Para una diferencia de presión de 150KPa, una viscosidad de 1Pa.s y 1% de volumen de fase externa ( $\phi_2$ ) resultó una emulsión con un span de 0.34 con un flujo volumétrico superficial de 229  $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  siendo este uno de los mayores flujos reportados para la técnica del pre-mezclado con una distribución de tamaño de gotas estrecha. Con los resultados obtenidos se define la técnica del pre-mezclado como una técnica de alta flexibilidad de operación que con selecciones de sistema y de operación adecuadas pueden resultar emulsiones con características deseadas.

**Vladislavljević G.T y Williams R, (2005)** analizaron los estudios realizados para la producción de emulsiones simples O/W, W/O y emulsiones múltiples de diferentes tipos producidas con membranas, reportando la siguiente tabla:

Tabla N° 2: Algunas investigaciones reportadas para la técnica de emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado.

Tipo de emulsión	Span	Tamaño de gota promedio	Membrana (Tamaño de poro)	Número de pasos	Flujo $m^3 m^{-2} h^{-1}$
O/W	0.4-0.62	1.4-2.1 $\mu m$	SPG (2.7 y 4.2 $\mu m$ )	Flujo Cruzado, solo un paso	0.03-3.5
O/W y W/O	-	2-4.1 $\mu m$	PTFE (1 $\mu m$ )	1 Paso	>9
O/W y W/O	-	2.8-4.0 $\mu m$	PTFE (1 $\mu m$ )	1 Paso (inversión de fases)	1-5.5
O/W	0.55-0.9	1.2-2.6 $\mu m$	PTFE (1 $\mu m$ )	Entre 1 y 3 Pasos	2-18
O/W	-	$\leq 1.6 \mu m$	Policarbonato (0.33, 0.38, 0.44, 0.6 y 1.0 $\mu m$ )	12 Pasos	0.2-0.6

Fuente: Vladislavljević G.T y Williams R, 2004.

Para el caso de la técnica de EMPM existen dos maneras de aplicar la técnica, donde la primera se refiere al paso directo (perpendicular) por la membrana, el cual puede ser en uno o múltiples pasos, y la segunda consiste en pasar la emulsión gruesa de manera tangencial por la membrana. De todos los reportes realizados se concluye que la técnica de emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado corresponden a una técnica potencial a larga escala, debido a los altos flujos obtenidos y a su simple operación de la cual se pueden obtener resultados favorables.

**Zhou. Q, et al. (2008 y 2009)** para el año 2008 prepararon emulsiones W/O de agarosa mediante el uso de membranas y la técnica del pre-mezclado obteniendo como resultado los datos reportados en la siguiente tabla:

Tabla N° 3: Preparación de emulsiones de agarosa con membranas en múltiples pasos.

Tipo de emulsión	W/O
Formulación	<p><b>W:</b> 10% p/p de solución de agarosa y 0.9% p/p NaCl en agua destilada.</p> <p><b>O:</b> parafina líquida/éter 7:5 (v/v) y 4% p/p PO-500 (hexaglicerina penta ester).</p>
Contenido de fase interna	$\phi_1$ : 2-14%
Método de agitación	Agitador mecánico 100Hz 6000 rpm por 30seg
Coefficiente de variación para el tamaño de gotas (C.V)	17.27-9.8%
Membranas	<b>SPG:</b> tamaño de poro de 10.2 $\mu$ m, porosidad 33.93% y tortuosidad 1.28
Diferencia de presión	$\Delta P$ : (7.8-9.8) $10^4$ Pa
Número de pasos	3
Tamaño promedio de gotas de la emulsión gruesa	15.34 $\mu$ m (C.V: 115.97%)

Fuente: Zhou. Q, et al., 2008.

El efecto de la diferencia de presión en la preparación de la emulsión es un factor importante, ya que esta afecta el flujo volumétrico superficial y el rompimiento de las gotas en los poros de la membrana, los resultados muestran que a medida que la presión aumenta dentro de un rango específico de (7.8-9.8). $10^4$  Pa, la distribución de tamaño de gota se hace estrecha y el tamaño de gota promedio disminuye. La preparación de la emulsión consistió en 3 pasos por la membrana donde para el primer paso se obtuvo un diámetro de gota promedio de 5.69  $\mu$ m con un coeficiente de variación de 17.27% y para el tercer paso se termina de afinar la emulsión con un diámetro de gota promedio de 5.11  $\mu$ m con un coeficiente de variación de 9.8%, si se comparan estos resultados con los resultados obtenidos para la emulsión gruesa es evidente que el uso de las membranas y la técnica del pre-mezclado resultó ser efectiva para estrechar la distribución del tamaño de gotas y disminuir el tamaño de gotas promedio de la emulsión. Para la técnica del pre-mezclado los autores muestran que partiendo de emulsiones gruesas con una distribución de tamaño de gotas uniformes y realizando el mismo procedimiento para emulsionar en todos los casos,

la emulsión final para todos tendrá la misma distribución de tamaño de gotas luego de tres pasos por la membrana.

Para el 2009 los mismos investigadores bajo las mismas formulaciones comparan el efecto de las membranas en la preparación de emulsiones W/O de agarosa con la técnica del pre-mezclado, además de usar las mismas formulaciones que para el 2008 también usan las mismas condiciones de mezclado, temperatura y diferencia de presión, además siguen usando la misma membrana y adicionan las membranas de polietileno (PE) con un tamaño de poro de 11.8  $\mu\text{m}$  y espesores de 1mm y 2mm, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos para membranas con distribución de tamaño de poros, tamaños de poro promedio y espesores de membranas diferentes.

Para la membrana SPG el C.V de la distribución de poros de la membrana es de 21.9% mientras que para la membrana PE es de 101.8% lo que indica que la segunda posee una distribución de tamaño de poros poco uniforme, sin embargo de los resultados obtenidos se tiene que para ambas membranas la distribución de tamaño de gotas es uniforme. En cuanto al espesor de las membranas se comprueba que esta afecta los resultados de las emulsiones, ya que al aumentar el espesor de la membrana la tortuosidad de la membrana aumenta, ayudando así a mejorar la fuerza de corte que provoca el rompimiento de las gotas, es decir que cuando el espesor aumenta el tamaño de gota promedio se reduce.

**Surh. J, et al. (2008)** estudiaron la preparación de emulsiones O/W con lecitina como estabilizador aplicando la técnica del pre-mezclado en múltiples pasos, para la que reportaron la siguiente tabla:

Tabla N° 4: Preparación de emulsiones con lecitina y la técnica del pre-mezclado.

Tipo de emulsión	O/W
<b>Formulación</b>	<b>W:</b> 2% p/p de lecitina, solución buffer de ácido acético con 0.02% p/p NaH <sub>3</sub> y agua destilada <b>O:</b> 10-20% p/p de aceite de maíz
<b>Método de agitación</b>	Agitador sónico de 20KHz. Durante 1 min.
<b>Membranas</b>	SPG: tamaño de poro de 8.0µm.
<b>Diferencia de presión</b>	$\Delta P$ : (100-150) kPa
<b>Número de pasos</b>	1-5 Pasos
<b>Flujo (m3m-2h-1)</b>	1-30

Fuente: Surh. J, et al. (2008).

Se conoce que el flujo volumétrico superficial aumenta con el número de pasos por la membrana, sin embargo para este caso los resultados fueron contrarios, es decir que a medida que aumentaba el número de pasos el flujo volumétrico superficial disminuía. Esto se provocó gracias al ensuciamiento de la membrana por cada paso de la emulsión, debido a las interacciones electrostáticas atractivas entre la membrana y la lecitina, las cuales causaban que el aceite quedara atrapado dentro de los poros. A pesar del comportamiento atípico del flujo se pudo comprobar que a medida que aumentaba el número de pasos el tamaño promedio de gotas disminuye y la distribución de tamaño de gota se estrecha.

**Tretin. A, et al. (2009)** estudiaron la producción de emulsiones O/W con BSA como surfactante y la técnica del pre-mezclado. Del estudio realizado se elaboró la siguiente tabla:

Tabla N° 5: Preparación de emulsiones con la técnica del pre-mezclado.

<b>Tipo de emulsión</b>	<b>O/W</b>
<b>Formulación</b>	<b>W:</b> Tween 20 (2% p/p), BSA (1-2% p/p) y agua MiliQ (70%v/v) <b>O:</b> Aceite Sunflower comercial (30% v/v)
<b>Membranas</b>	<b>Policarbonato:</b> tamaños de poro 1,0 $\mu\text{m}$ <b>Nylon y politetrasulfonato:</b> tamaños de poro de 0,8 $\mu\text{m}$ <b>Nitrocelulosa soluble en éster:</b> tamaños de poro de 0,8 $\mu\text{m}$
<b>Número de pasos</b>	<b>5-7</b>
<b>Flujo (<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>1-6</b>
<b>Agitación</b>	Agitador mecánico 15500 rpm por 2 minutos.
<b>Diferencia de presión</b>	<b><math>\Delta\text{P}</math>: 1-9 bar</b>
<b>Tamaño promedio de gotas de la emulsión gruesa</b>	<b>7-12 <math>\mu\text{m}</math></b>

Fuente: Tretin. A, et al. (2009).

Los resultados obtenidos demuestran que no todas las membranas poliméricas son aplicables para la técnica del pre-mezclado, ya que para este caso no se obtuvieron resultados para membranas de policarbonato, usando Tween 20 como surfactante. Para el caso del surfactante proteico de albúmina sérica bovina (BSA) solo se obtuvieron resultados con la membrana de nitrocelulosa soluble en éster, gracias a que estas poseen un alto valor de ph ( $>7$ ) que permite controlar y hacer pasar las gotas de fase dispersa, ya que este tipo de surfactantes provoca interacciones con el aceite y el agua.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

En esta sección se fundamenta la base teórica de las emulsiones, formulaciones y los distintos métodos para emulsionar.

#### **2.1 EMULSIONES**

Las emulsiones son sistemas formados por dos sustancias inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra en forma de gotas cuya estructura se estabiliza por un agente surfactante llamado emulsiónante o anfífilo, que por su doble afinidad tiende a ubicarse en la interfase (Salager, 1999a). Las emulsiones y el proceso de emulsionar son de gran importancia y están presentes en la vida cotidiana, un ejemplo de estas son: la mayonesa y la mantequilla, además de estar presentes en las industrias de cosméticos y farmacéuticas

En la mayoría de los casos cuando se hace una emulsión, con dos líquidos inmiscibles, donde uno es una fase acuosa y el otro es una fase oleosa u orgánica, para identificar dichas fases se usaran las abreviaturas W (water) y O(oil) para dichas fases (Salager, 1999a).

Las emulsiones pueden clasificarse según la naturaleza de las sustancias que constituyen las fases, pueden ser simples o múltiples, las emulsiones simples se representa como O/W llamadas emulsiones simples directas, y W/O llamadas emulsiones simples inversas. Las emulsiones múltiples son casos más complejos, por ejemplo en el caso de una emulsión O/W que contiene en su fase interna gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple W/O/W (Salager, 1999a), en la Figura N° 1 se ilustran los tipos de emulsiones.

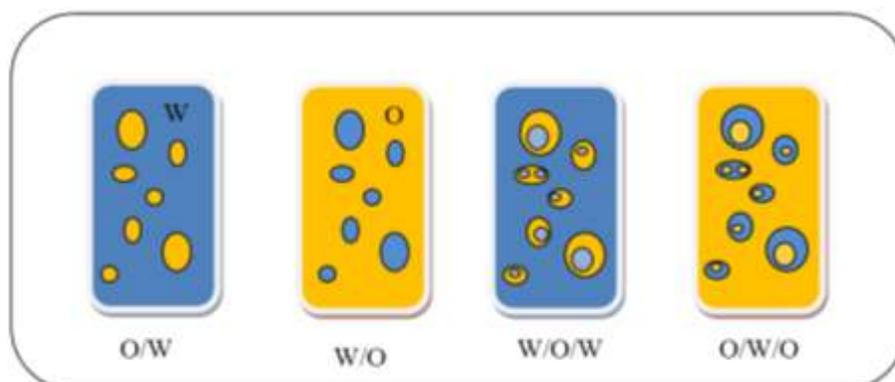


Figura N° 1: Tipos de emulsiones.

## 2.2 COMPONENTES DE LA EMULSIÓN

Una emulsión posee mínimo tres componentes: una fase interna o discontinua, la cual es inmisible en la fase externa o continua y la presencia de una pequeña cantidad de una tercera sustancia llamada emulsionante, que es en general un surfactante. En algunas emulsiones se pueden encontrar aditivos como co-surfactantes y electrolitos.

La fase continua es aquella que contiene a la fase dispersa y los demás componentes de la emulsión. Por ejemplo una emulsión O/W indica que la fase continua es el agua y en su interior contiene a la fase dispersa que en este caso es el aceite, que se encuentra en pequeñas gotas dentro de la fase continua, ambas son inmisiones, pero resultan ser estabilizadas gracias a la presencia de un emulsionante o surfactante que por su acción tensoactiva reduce la tensión superficial o interfacial, es decir la energía libre de Gibbs, todos los surfactantes poseen una molécula que presenta a la vez un grupo polar y un grupo a-polar, Figura N° 2 (Salager, 2002).



Figura N° 2: Parte polar y a-polar de un surfactante.

## 2.3 PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN

Las propiedades definen el tipo de emulsión que se presenta, generalmente dependen del líquido que conforma la fase externa. A continuación se nombran las más importantes:

### 2.3.1 Conductividad

La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista igual a una unidad, generalmente se expresa en unidades de Siemens por cm (S/cm).

La conductividad de una emulsión depende de la naturaleza de la fase continua o externa, ya que en esta fase se van a transportar las cargas, la fase dispersa no tiene continuidad de los electrodos, por tanto las emulsiones W/O se espera que tengan altas conductividades, mientras que emulsiones O/W se espera una baja conductividad o nula. Tal como se muestra en la Figura N° 3, estas características permiten deducir el tipo de emulsión (Salager, 1999b).

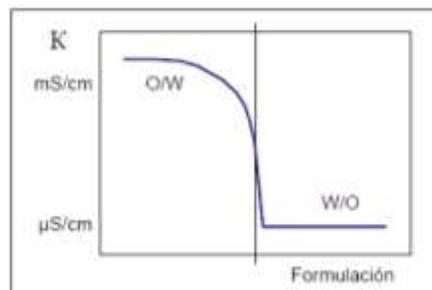


Figura N° 3: Comportamiento general de las conductividades de las emulsiones (Salager, 1999c).

La conductividad para una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad de  $\geq 1$  mS/cm., mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad, se estima que es entre 100 – 1000 veces menor que la conductividad de las emulsiones O/W (Salager, 1999c).

La conductividad de una emulsión de O/W ha sido calculada por la siguiente ecuación:

$$\kappa = \kappa_w(1 - \phi)^{3/2} = \kappa_w f^{3/2} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde  $\phi$  indica la fracción volumétrica de fase interna,  $f$  la fracción de fase externa, y  $\kappa_w$  es la conductividad de la fase acuosa.

Para emulsiones W/O en las cuales la conductividad de la fase aceite es mucho menor que la del agua, se ha propuesto la siguiente expresión donde  $\kappa_o$  es la conductividad de la fase oleosa:

$$\kappa = \kappa_o \frac{(1 + \phi)(2 + \phi)}{(1 - \phi)(2 - \phi)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

### 2.3.2 Tamaño de gotas

En las emulsiones se habla de diámetro promedio de gotas, sin embargo, las propiedades de la emulsión, en particular su viscosidad no dependen solo del diámetro promedio y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas. Una forma de representar la distribución de tamaño de gota es mediante una curva de distribución por frecuencia, como una función de un parámetro que describe el tamaño de gota, donde por lo general dicha distribución viene dada en peso/volumen,

Los diferentes casos indicados en la

Figura N° 4, ilustran las tendencias generales en la distribución por frecuencia del tamaño de gotas. Esto se debe a variaciones en la agitación, tensión superficial y la concentración del surfactante (Salager, 1999).

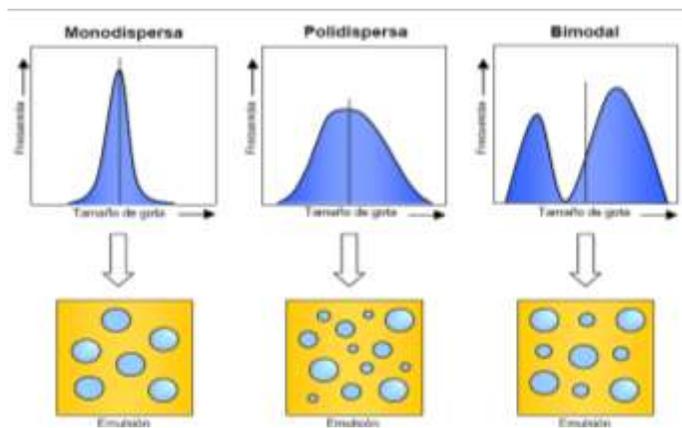


Figura N° 4 Tipos de distribución de tamaño de gotas (Salager, 1999).

La medida de la amplitud de la distribución de tamaño de gota es denominada span y es definida por la siguiente ecuación (Vladisavljević, 2003):

$$span = \frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde  $d_{90}$  es el diámetro de gota correspondiente al 90% del volumen de las gotas en la curva de distribución acumulativa,  $d_{10}$  representa el diámetro de gota correspondiente al 10% del volumen de gotas y  $d_{50}$  es el diámetro correspondiente al 50% del volumen de gotas.

En la figura anterior se observa la distribución por frecuencia de tamaño de gota, destacando que uno de los objetivos al momento de realizar una emulsión es obtener un resultado con el menor diámetro promedio de gotas obteniendo así una emulsión monodispersa. Usando métodos convencionales es común obtener una distribución de tamaño de gotas amplia, que se le da el nombre de emulsión polidispersa, mientras que en una emulsión donde se encuentran frecuentemente dos tamaños de gotas promedios dominantes, se puede decir que se está en presencia de una distribución bimodal, este fenómeno ocurre cuando se mezclan dos emulsiones de mismo contenido de fase interna pero de tamaños de gota diferentes (Salager, 1999).

### 2.3.3 Tensión interfacial.

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formada por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. Además se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión a la interfase (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados (Antón, 2005), siendo las unidades de la tensión interfacial que se emplean ergios o dinas/cm.

### 2.3.4 Viscosidad

La viscosidad en una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico más o menos determinado, otros de tipo físico-químico cuyo efecto empieza solamente a entenderse. Se da la siguiente lista de factores, por orden de importancia (Sherman, 1999): viscosidad de la fase externa  $\eta_0$ , proporción volumétrica de la fase interna  $\varnothing$ , tamaño de gotas de la fase interna, viscosidad de la fase interna, efecto electro-viscosos y el efecto de emulsionante. Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa, la cual contiene en general el agente emulsionante. Esta relación está dada por:

$$\eta = \eta_0 \cdot f(x) \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde:

$\eta$  = es la viscosidad de la emulsión

$\eta_0$  = viscosidad en la fase externa

$f(x)$  = los demás efectos que influyen en la emulsión.

Sin embargo, a alto contenido de fase interna ( $\varnothing > 70\%$ ) es probable que tal relación ya no sea válida y eso por dos razones. De una parte la estructura de la fase externa es

extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal, y por otra parte el sistema es altamente no-newtoniano y por lo tanto se mide solo una viscosidad aparente promedia, que varía con el cizallamiento.

La proporción de la fase interna es obviamente un factor de primera importancia en la viscosidad de los sistemas dispersados tanto en emulsiones como en suspensiones sólidas. En efecto es perfectamente razonable considerar que a mayor contenido de gotas, mayores interacción y por lo tanto mayor viscosidad. Cuando menor es el tamaño de gota, mayor la viscosidad, y cuando más amplia la distribución del tamaño de gotas, menor la viscosidad (Sherman, 1999a). En el caso de la distribución del tamaño de gotas bimodal, si estos picos son suficientemente separados se puede obtener una reducción considerable de la viscosidad, lo cual se debe a que las gotas pequeñas se ubican entre las grandes (Salager, 1999a). Al aumentar la concentración de emulsiónante, disminuye el tamaño de gota con el resultante aumento de viscosidad, sin embargo estudios recientes realizados en el laboratorio FIRP ULA, Venezuela han mostrado que la viscosidad puede estar considerablemente afectada por la formulación. La viscosidad de la emulsión es extremadamente baja para los sistemas de tensión interfacial ultra-baja, pero la velocidad de coalescencia es muy rápida. Se conjetura que con una muy baja tensión interfacial, las gotas pueden alargarse paralelamente a las líneas de flujo y así reducir considerablemente sus interacciones (Salager, 1999c).

### **2.3.5 Estabilidad**

Una emulsión es por lo general un sistema termodinámicamente inestable y por ende tiende a separarse en dos fases, y de manera experimental no se puede definir un valor de estabilidad, la única medida realmente para medir la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función al tiempo (Salager, 1993).

La estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada) (Salager, 1993). En la

Figura N° 5 indica en el eje de las ordenadas la fracción de volumen coalescido en función del tiempo, esta curva posee una forma sigmoide, la cual es característica de un proceso con varias etapas: sedimentación, drenaje de una película delgada y la coalescencia. Durante un cierto período no se separa ningún volumen; este período de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas "no se tocan", debido a que están separadas por una película delgada de la fase externa, donde la interacción interfacial juega un papel importante y puede producir retardos (Salager, 1993).

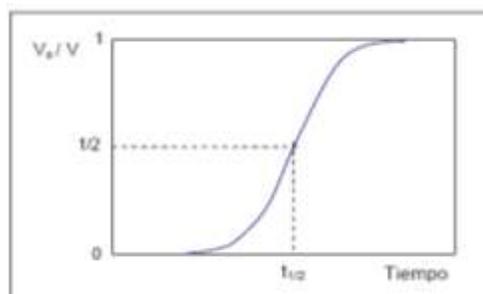


Figura N° 5. Fracción de volumen coalescido en función del tiempo (Salager, 1999b).

Las películas de la fase externa al alcanzar un espesor de aproximadamente 200 Å, a este espesor, son más propensa que se rompa la emulsión, formando coalescencia de las gotas. Este efecto está representado en la parte ascendente de la curva de la Figura N° 5 como también dicha forma de sigmoide se puede interpretar como el proceso acumulativo de una distribución normal. Al querer cuantificar la estabilidad con un valor numérico se propuso tomar el tiempo requerido para que coalesca la mitad del volumen de la fase interna ( $V_c/V = 1/2$ ) (Salager, 1993).

Para la obtención completa de la estabilidad es necesario la consideración de los diferentes procesos en los cuales las especies se encuentran dispersas entre sí, que son: el cremado, la sedimentación, la agregación y la coalescencia, que se especifican en la Figura N° 6 el cremado se observa en emulsiones O/W, donde las gotas de aceite tienen a ubicarse en la parte superior por causa de las diferencias de densidades entre las fases. La sedimentación se pueden sugerir en emulsiones W/O, en la cual las pequeñas gotas de agua se sitúan en la parte inferior de igual manera que el cremado por la diferencias entre

la fase dispersa y continua, obteniendo así dos capas con concentraciones diferentes de la fase continua. Cuando ocurre la agregación las especies conservan su identidad pero pierden su independencia, ya que se mueven es una sola unidad, la agregación puede ocasionar coalescencia de las gotas a gotas más grandes. Al coalescer produce drenaje en forma de película, donde dos o más partículas, se funden para formar una unidad de mayor tamaño, dando como resultado la reducción de la superficie (Schramm, 2005).

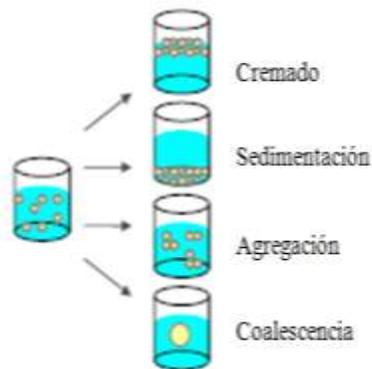


Figura N° 6: Representación de cremado, sedimentación, agregación y coalescencia en una emulsión, espuma o suspensión (Schramm, 2005).

## 2.4 SURFACTANTES

Los surfactantes son sustancias que reducen o tienen una acción sobre la tensión superficial o interfacial del medio en el que se disuelven. Por la doble afinidad que poseen se definen desde el punto de vista físico-químico como una dualidad polar – apolar. Los surfactantes generalmente se clasifican según su disolución en agua de siguiente manera: surfactantes aniónicos, noiónicos, catiónicos y otros surfactantes.

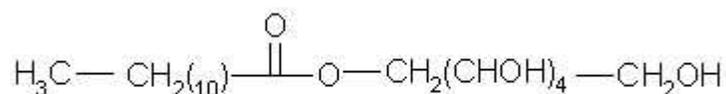
Los surfactantes aniónicos son aquellos que en solución acuosa, se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico o amonio. En esta categoría entran más del 60% de la producción de surfactantes: jabones, detergentes en polvo y líquido (Salager, 2004). En la Figura N° 7 se muestran algunos ejemplos de esta categoría de surfactante.



Figura N° 7: Ejemplos de surfactantes aniónicos (Salager, 2002).

Los surfactantes no-iónicos no producen iones en solución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas. Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes.

Existen diferentes tipos de surfactantes no-iónicos, pero el mercado está dominado por los derivados conteniendo una cadena poli-óxido de etileno fijada sobre un grupo hidróxilo o amina, los principales surfactantes son: alcoholes lineales etoxilados, alquil fenoles etoxilados, ésteres de ácidos grasos, derivados de aminas y amidas entre otros (Salager, 2002). Un ejemplo de estos surfactantes es el mostrado en la siguiente figura.



Laurato de Sorbitan

Figura N° 8: Ejemplo de surfactantes no-iónicos.

Los surfactantes catiónicos se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado, la gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Este tipo de surfactante tiene una gran utilidad cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos,

hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico (Salager, 2002).

Entre otros surfactantes se encuentran los anfóteros que tienen dos grupos funcionales: uno aniónico y otro catiónico. Según el pH una de las dos disociaciones domina (aniónico al alto pH, catiónico a bajo pH). Estos surfactantes son poco irritantes, y según el pH pueden presentar adsorción sobre superficies con cargas positivas o negativas. Entre los surfactantes anfóteros se tienen: Amonio-ácidos propiónicos, Imido-ácidos propiónicos, N-alkil-betaina, Sulfobetainas (Salager, 1993).

Comúnmente el surfactante es empleado junto con un co-surfactante, ya que permite reducir las fuerzas repulsivas de los grupos hidrófilos cargados de las moléculas vecinas del surfactante, proporcionando un descenso de la energía de formación de micelas y por lo tanto disminuye la concentración micelar crítica (CMC). Un co-surfactante es cualquier componente que modifique las propiedades de empaquetamiento del surfactante, algunos de ejemplos de estos son: alcoholes, aminas, propilenglicol (Salager, 1993).

Los co-surfactante poseen grandes funciones que afectan de manera positiva a la emulsión, ya que disminuyen la tensión interfacial, aumentan la fluidez de la película interfacial, aumentan la movilidad de la cola hidrocarbonada, mejoran la solubilidad de las fases y disminuyen las interacciones repulsivas entre los grupos cargados, sin embargo su influencia depende de sus características como co-surfactante, su peso molecular, ramificación y su concentración (Salager, 1999b).

Los alcoholes son unos de los co-surfactantes más utilizados, por su doble afinidad pueden adsorberse en las interfases dependiendo de la longitud de su cadena hidrocarbonada, desde el punto de vista físico-químico el alcohol se absorbe más rápido cuando hay un balance entre el grupo  $\text{OH}^-$  y la cadena hidrocarbonada lo que acelera la disminución de la tensión interfacial, por esta razón a medida que aumenta

la cadena hidrocarbonada del alcohol, éste adsorbe menos como es el caso del n-decanol, y su afinidad es de quedarse en el aceite (Chávez, 2006).

### 2.4.1 Surfactantes en solución acuosa

Para el caso de una solución acuosa el anfífilo presenta a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba, estudios precisos de conductividad indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipofílicas suficientemente larga, típicamente 10 ó más grupos metileno, puede existir una asociación a mayor escala llamada micela, dicho agregado puede contener varias decenas y aún centenas de moléculas (Salager, 1999).

#### 2.4.1.1 Variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante.

En la superficie agua-aire o en la interfase aceite-agua se observa una brusca transición de polaridad, lo que es particularmente favorable para la orientación perpendicular del anfífilo en la interfase o en la superficie, donde las moléculas del grupo hidrofílico “H” se encuentran en la fase acuosa, mientras que los grupos lipofílico “L” se localizan en un ambiente no polar (Salager, 2005). En la Figura N° 9 se representa la isoterma de Gibbs, que se describe como la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante (Ecuación 6):

$$\frac{d\gamma}{d\ln c} = -RT \Gamma_i \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

$\Gamma$  = concentración superficial

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$n_i^\sigma$  = moles de  $i$  en la interfase en exceso comparado con el seno de la solución

A= área de interfase

A partir del valor que corresponde a la tensión superficial del agua pura (72 dinas.cm<sup>-1</sup>) se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primera zona (I) representada en la Figura N° 9, la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire y la concentración superficial crece rápidamente (Salager, 1993).

Como se observa en la figura siguiente a partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, según la isoterma de Gibbs esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético por la presencia del grupo no-polar L (Salager, 1999).

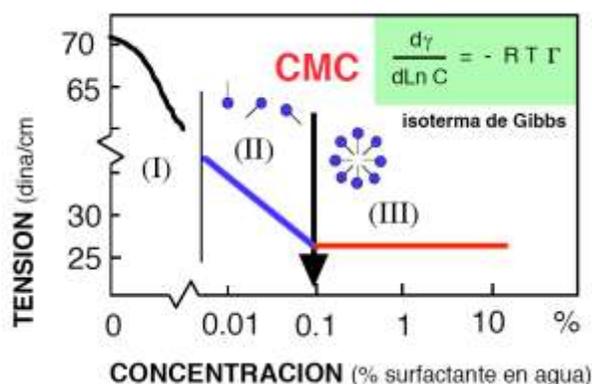


Figura N° 9: Variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante, permitiendo determinar la concentración micelar crítica (CMC)

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se satura en moléculas individuales L-H, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la Figura N° 9, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas

(Salager, 1993), por ende la concentración micelar crítica corresponde a la transición de la zona II y III donde aparecen las primeras micelas.

## 2.4.2 FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES

La importancia de la formulación depende de factores físicos, especialmente aquellos que han actuado durante su formación, así como de factores fisicoquímicos, la influencia de estos últimos corresponde al efecto de las variables de formulación, es decir de la naturaleza de las sustancias que conforman el sistema, y de sus respectivas concentraciones o proporciones. Adicionalmente se considera la influencia de la temperatura, la que puede afectar notablemente las interacciones fisicoquímicas (Salager, 1998).

Es conveniente por tanto analizar lo que se sabe sobre la influencia de la formulación, recordando que esta determina de manera única el comportamiento del sistema, al igual que todas las propiedades del equilibrio particularmente la adsorción a la interfase, el comportamiento de las fases presentes, la tensión interfacial y/o superficial, etc (Salager, 1998).

### 2.4.2.1 Formulación físico-química

Se llama formulación físico-química a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas (surfactante, agua, aceite y otros) así como las variables de estado, temperatura y presión. (Salager, 1993). Winsor describió el concepto de formulación a partir de la relación entre las interacciones del surfactante con la fase acuosa ( $A_{CW}$ ) y con la fase oleosa ( $A_{CO}$ ) como se muestra en la siguiente figura (Salager, 1998)

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}}$$

Figura N° 10: Relación R de Winsor entre las interacciones lipofílicas - hidrofílicas. (Salager, 1993)

La formulación se ve afectada por numerosos factores como son:

- La interacción lipofílica  $A_{co}$  aumenta proporcionalmente con la longitud de la cadena lipofílica del surfactante.
- La interacción hidrofílica  $A_{cw}$  aumenta cuando se torna más hidrofílico el grupo polar del surfactante y disminuye cuando aumenta la salinidad de la fase acuosa

#### 2.4.2.2 Variables de la formulación

##### 2.4.2.2.1 Balance hidrofílico lipofílico (HLB)

El concepto HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto número HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. Este número HLB representa implícitamente varios parámetros y da cuenta del balance hidrofílico-lipofílico del sistema, como se muestra en la Figura N° 11 (Salager, 1998).

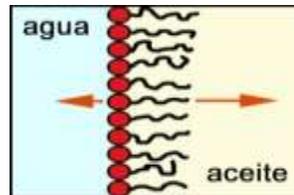


Figura N° 11: Balance hidrofílico lipofílico HLB (Salager, 1998).

Griffin experimentó con este procedimiento, utilizando dos surfactantes como base (ácido oleico y oleato de potasio) para emulsionar aceite en agua, para los cuales usó como HLB de un surfactante etoxilado la quinta parte de su proporción en peso de óxido de etileno y obtuvo un rango entre 1 y 20 como los números de HLB, y por razones comerciales Griffin ocultó este hecho y presentó el concepto de una manera axiomática diciendo que estos números de HLB eran arbitrarios. Inmediatamente se supuso que los dos surfactantes utilizados como referencia primaria, como cualquier otro surfactante, pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en las fracciones en peso (Salager, 1998).

$$\text{HLB}_M = X_1 \text{HLB}_1 + X_2 \text{HLB}_2 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde  $\text{HLB}_1$  y  $\text{HLB}_2$  son los números HLB de los surfactantes 1 y 2,  $X_1$  y  $X_2$  sus fracciones en peso en la mezcla,  $\text{HLB}_M$  y el HLB de la mezcla de surfactantes. Variando las fracciones "X", se puede obtener una serie continua de HLB entre los valores extremos, la regla de mezcla permite, igualmente, extender la escala fuera de los límites 1-20 que corresponden a los dos surfactantes de referencia. Con el aceite dado y una serie de mezclas de surfactantes, se preparan emulsiones y se observa la estabilidad de éstas en función del HLB de la mezcla de surfactantes (Salager, 1998).

El concepto de HLB es esencialmente fisicoquímico, en el sentido que él indica un balance entre las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del emulsiónante. Si se estudia la estabilidad de algunas emulsiones preparadas con un aceite idéntico y dos series de surfactantes diferentes, se observará el máximo de estabilidad para un mismo valor de HLB en las dos series, sin embargo, el valor absoluto de la estabilidad puede ser considerablemente diferente de una serie a la otra. En general, se observa que la estabilidad absoluta de las emulsiones es superior para mezcla de surfactantes diferentes, que para surfactantes puros o mezclas de surfactantes de HLB vecinos (Salager, 1998).

#### 2.4.2.2.2 Teoría R de Winsor

Winsor en 1954, caracterizó el comportamiento de un anfífilo, donde se establece una relación cuantitativa entre el tipo de sistema observado o la afinidad relativa del surfactante por el agua y aceite. Para modelar este concepto Winsor introdujo la relación "R" de las energías de interacción por unidad de área interfacial, entre el anfífilo y el aceite por un lado y el anfífilo y el agua por el otro. Dependiendo de la estructura de una fase, agua y aceite varía con el valor de R. Si  $R < 1$ : las interacciones hidrofílicas son de mayor intensidad y el solvente penetra con mayor facilidad del lado de la cabeza polar del surfactante, lo que resulta una micela tipo S1 (O/W) como se indica en Figura N° 12 (Salager, 1998).

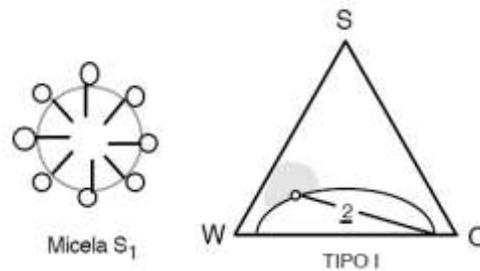


Figura N° 12: Micela de tipo S1,  $R < 1$  y el diagrama ternario tipo I (Salager, 1998).

Donde se utiliza el número 2 para indicar que se trata de un sistema bifásico que ocurre por causa de una gran cantidad de aceite, en las cuales las micelas no pueden solubilizar y se obtienen dos fases, ubicándose el surfactante en la parte inferior acuosa. Si  $R > 1$ , las interacciones lipofílicas son intensas y la interface se curva en sentido contrario, produciendo una micela inversa de tipo como  $\bar{2}$  ilustra en la Figura N°13 (Salager, 1998).

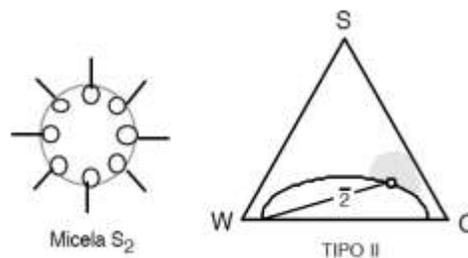


Figura N° 13: Micela de tipo S2,  $R > 1$  y el diagrama ternario tipo II (Salager, 1998).

En este caso se obtiene un exceso de agua, donde de igual manera existe un sistema bifásico compuesto por una solución micelar, y una fase en exceso de agua. Este es el caso inverso a Winsor Tipo I, correspondiendo a un comportamiento bifásico Tipo II (Salager, 1998). Cuando se obtienen valores de  $R=1$  se puede decir que las tendencias hidrofílicas y lipofílicas se equilibran y se obtienen el último caso de Winsor tipo III,

donde se pueden obtener dos tipos de estructuras como se observan en la Figura N° 14. La figura 14-A, es una estructura laminar plana, o de micelas cilíndricas, que incorpora alternativamente agua y aceite. Estas estructuras son generalmente rígidas y producen sistemas viscosos no newtonianos, geles o cristales líquidos y presentan frecuentemente propiedades ópticas particulares como la birefringencia., la figura 14-B representa una estructura fluctuante conteniendo, con la misma probabilidad, estructuras locales que se asemejan a las micelas S1 y S2. En un momento determinado la membrana se deforma para encerrar el aceite (S1), mientras que lo contrario puede producirse al lado.

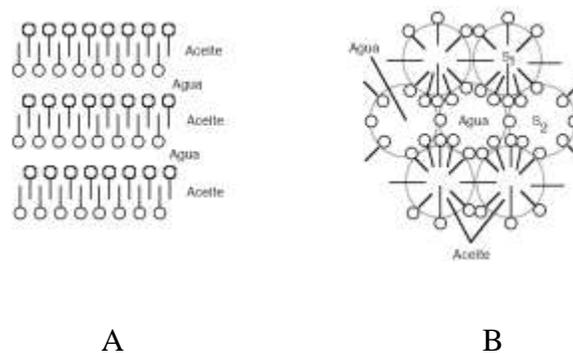


Figura N° 14: Estructuras de las emulsiones de tipo R=1 de Winsor (Salager, 1998).

#### 2.4.2.2.3 Concepto PIT de Shinoda

Entre los métodos más importantes para las formulaciones de las emulsiones se encuentra el concepto PIT de Shinoda, donde las soluciones de surfactante que tienen relación con la solubilización varían con la temperatura y el tipo de emulsión puede cambiar. Para los surfactante iónicos un aumento de temperatura tiende a aumentar el carácter hidrofílico del surfactante, esta temperatura llega hasta un cierto valor llamado temperatura de Kraft, a partir de la cual la solubilización se produce en forma de micelas y aumenta considerablemente (Salager, 1998).

Los surfactantes no-iónicos muestran un comportamiento inverso, particularmente los polietoxilados, en consecuencia el carácter lipofílico de los surfactantes no-iónicos aumenta con la temperatura. El HLB para el caso de estos surfactantes tiende

a disminuir a medida que aumenta la temperatura, por ende es probable que una variación de temperatura pueda cambiar el HLB de un surfactante que corresponda a una emulsión O/W a un valor que de una emulsión W/O (Salager, 1998).

La temperatura de inversión de fase PIT de Shinoda sigue la misma regla que el HLB y está relacionado con el punto de turbidez, tomando en cuenta el comportamiento del surfactante dentro de un cierto ambiente físico-químico (Salager, 1998).

### **2.5.2 Emulsionar con membranas**

La nueva técnica para producir emulsiones es haciendo pasar el flujo a través de una membrana. Básicamente existen dos técnicas para emulsionar con membranas, una es emulsionar directamente con membrana y la segunda es con la técnica del premezclado. En ambos casos los principales parámetros que gobiernan el proceso son: el tipo de membrana (tamaño de poro, distribución de los poros y afinidad), diferencia de presión a través de la membrana y tipo de surfactante, entre otros (Trentin, et al., 2009).

#### **2.5.2.1 Emulsionar directamente con membranas**

En un sistema EM las pequeñas gotas se forman directamente por la infiltración de la fase a dispersar a través de una membrana porosa que se encuentra en contacto con la fase continua en movimiento, de este modo, el tamaño de gota puede ser controlado y la presión requerida es mucho más pequeña en comparación a los métodos convencionales. La ventaja adicional del uso de membranas es la posibilidad de obtener pequeñas gotas uniformes sobre una amplia gama de tamaños, donde el rendimiento estará determinado por las características de la membrana (tamaño de poro, afinidad, distribución, etc).

La alta porosidad de la membrana es beneficiosa para el rendimiento pero no para la formación de las gotas. Los primeros estudios realizados determinaron que con alta porosidad de la membrana las gotas se podrían tocar durante la formación y posiblemente unirse, por tanto es posible decir que debe haber un equilibrio

cuidadoso entre el rendimiento de la fase a dispersar y el diámetro de gota de la emulsión (Abrahamse, et al., 2002).

Una de las desventajas significativas de la técnica de emulsionar con membranas es el bajo flujo volumétrico superficial de fase dispersa, el cual está entre  $0.001\text{--}0.1\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , este flujo puede aumentar hasta  $2.5\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , pero en este caso difícilmente es controlado el tamaño de gotas, por esta razón esta técnica es utilizada para bajo contenido de fase dispersa (menor a 25%) (Vladisavljević, et al., 2004).

### 2.5.2.2 Emulsionar con membranas empleando la técnica del pre-mezclado

Las primeras investigaciones realizadas acerca de EMPM consistían en hacer pasar la emulsión gruesa a través de la membrana, la cual estaba en contacto con la fase continua que se movía para arrastrar a las gotas que se formaban de la emulsión gruesa (Figura N° 15-a), de esta manera la concentración de fase dispersa es muy baja y por lo tanto desventajosa. Los siguientes estudios exitosos se realizaron, preparando la emulsión gruesa como primer paso, luego haciendo pasar la emulsión por la membrana sin ningún tipo de recirculación o movimiento (Figura N° 15-b), este procedimiento mostró una particularidad importante, que es la inversión de fases cuando la afinidad de la membrana era la opuesta a la fase continua y la emulsión gruesa era de bajo contenido de fase dispersa (Figura N° 15-c) (Vladisavljević, et al., 2004).

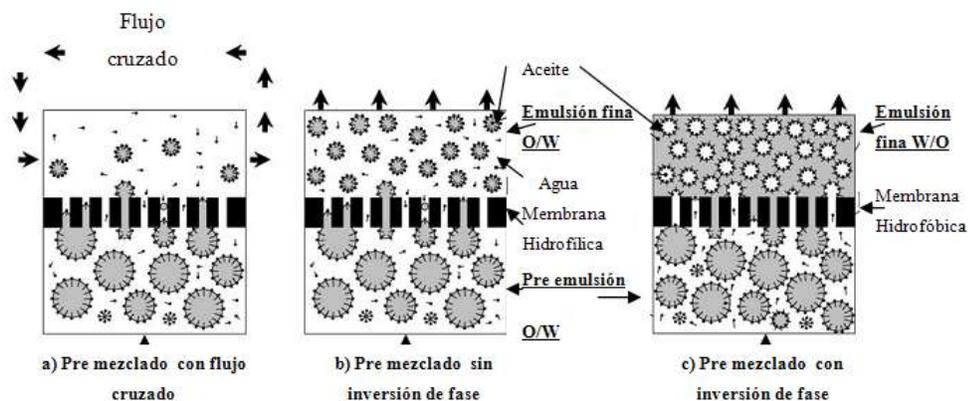


Figura N° 15: Emulsionar con membrana y la técnica del pre-mezclado (Vladisavljević, et al., 2004)

De esta manera, se tiene que, emulsionar con membranas empleando la técnica del pre-mezclado consiste en un proceso de dos pasos, donde el primero es la producción de una emulsión gruesa o pre-emulsión y el segundo paso consiste en hacer pasar la pre-emulsión, a través de la membrana porosa. En este caso existe un parámetro adicional, representado por el número de pasos o ciclos a través de la membrana, que indica el número de veces que pasará la emulsión por la membrana, esta operación permite obtener monodispersidad en el tamaño de gotas, lo cual proporciona estabilidad a la emulsión y además un alto porcentaje de fase dispersa en la emulsión final (mayor a 75%) (Trentin, et al., 2009).

Al emulsionar con la técnica del pre-mezclado las grandes gotas son rotas utilizando una membrana porosa con diferencia de presiones muy bajas (10-200kPa). Esta técnica presenta numerosas ventajas sobre la técnica de emulsionar directamente, entre estas ventajas se tiene:

- Un flujo volumétrico superficial óptimo de  $1\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , lo cual es mucho mayor al presentado al emulsionar directamente (Vladisavljević, et al., 2004).
- El montaje experimental es generalmente más simple ya que no se necesitan partes móviles tales como bombas para generar el flujo cruzado o agitadores, excepto para la preparación de la pre-emulsión (Vladisavljević, et al., 2004).
- El proceso es más fácil de controlar (Vladisavljević, et al., 2004).

La técnica del pre-mezclado requiere describir y conocer varios aspectos, en especial la producción de la pre-emulsión y posteriormente la emulsión fina proveniente de cada paso por la membrana. Para ello se especificarán a continuación los puntos más relevantes.

#### *2.5.2.2.1 Características de la pre-emulsión*

El pre-mezclado debe realizarse a condiciones específicas de manera que posea características favorables para que la emulsión pase por la membrana, entre las características necesarias se encuentra principalmente una distribución de tamaño de

gotas similar en cada prueba, de manera de discutir los resultados en base al efecto del paso por la membrana, esto puede ser logrado bajo condiciones constantes de agitación y formulación. Para la agitación se sabe que esta tiene un comportamiento de ley log-normal con respecto al tamaño de gotas de fase dispersa obtenido, lo que indica que en una escala logarítmica tiene un comportamiento lineal, sin embargo al ser transformado a la ley normal, presenta gráficos con curvas, como la que se muestra a continuación (Salager, 1999).

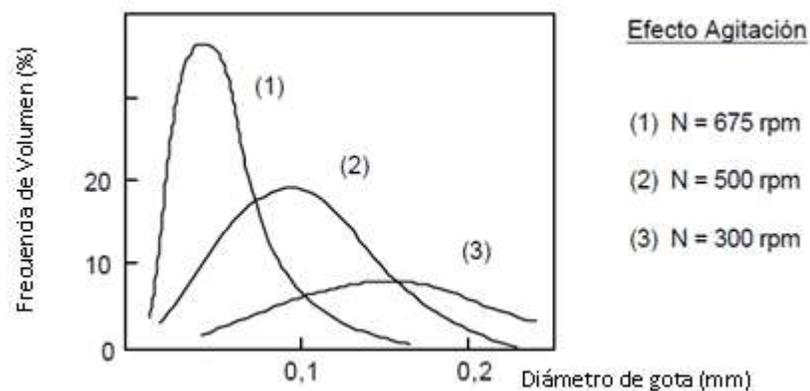


Figura N° 16: Distribución de tamaño de gotas para variaciones en la velocidad de agitación (Salager, 1999).

En la Figura N° 16 se observa que para todas las velocidades de agitación existen diferencias de comportamiento, por lo que es necesario fijar la velocidad de agitación al momento de preparar la emulsión de manera de obtener una distribución del tamaño de gotas reproducible para la realización de las pruebas.

La pre-emulsión es preparada con agitación mecánica por lo que existe amplitud en la distribución del tamaño de gotas. En la Figura N° 17-a se muestra una imagen obtenida de un microscopio óptico para la emulsión gruesa, donde se observa la variedad de tamaño de gotas obtenida (Qing-Zhu Zhou, et al., 2008).

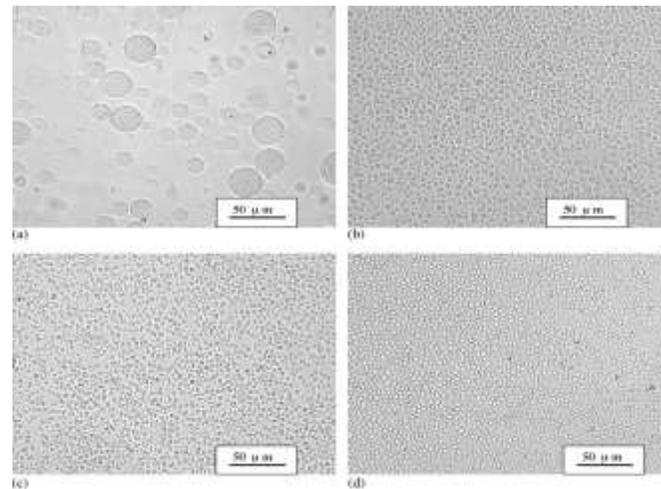


Figura N° 17: Micrografía óptica (a) Pre-mezclado, (b) Primer paso por la membrana, (c) Segundo paso por la membrana (d) Tercer paso por la membrana (Qing-Zhu Zhou, et al., 2008).

En la Figura N° 17 se observa la gran polidispersidad en el tamaño de gotas de fase dispersa para la pre-emulsión, y es evidente que luego del primer paso por la membrana la emulsión presenta una distribución de tamaño de gotas uniforme, lo que indica que efectivamente el paso por la membrana afina el tamaño de gotas.

#### 2.5.2.2.2 Influencia de las características de las membranas

La geometría especial de los poros de las membranas es la causante de la formación de gotas uniformes, cuando se habla de geometría especial se habla de uniformidad en la distribución de tamaño de poros y una porosidad adecuada para evitar el contacto de las gotas de fase dispersa a la salida de la membrana. La bibliografía acentúa el uso de membranas SPG, las cuales cumplen con las características mencionadas anteriormente y por tanto provocan emulsiones con una estrecha distribución de tamaño de gotas (Vladislavjević, et al., 2004).

En cuanto a las membranas con polidispersidad en la distribución de tamaño de poros se realizó un estudio, donde se comparan emulsiones preparadas con membranas SPG de distribución de tamaño de poros estrecha, con un coeficiente de variación (C.V) de 21.9% y membranas de polietileno (PE-1) de alta polidispersidad de tamaño de poros (C.V=101.8%) como se observa en la Figura N° 18 (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009).

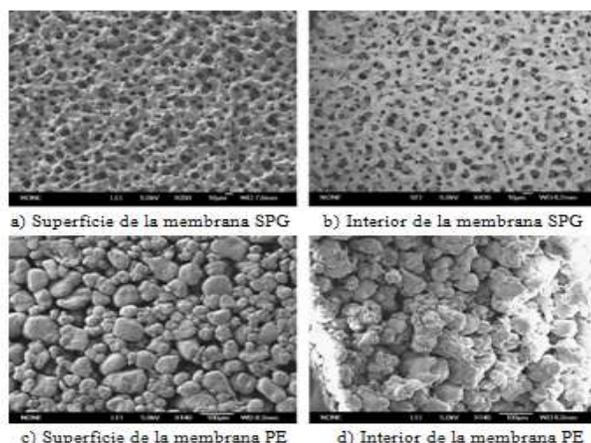


Figura N° 18: Estructura de membranas SPG y PE-1. (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009).

Los resultados obtenidos para ambas membranas a las mismas condiciones son favorables, como se muestra en la siguiente figura, destacando que la posibilidad de obtener emulsiones favorables tanto con membranas con distribución de tamaño de poro monodispersa como polidispersa, es una posible ventaja de la técnica del premezclado sobre la emulsión directa (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009).

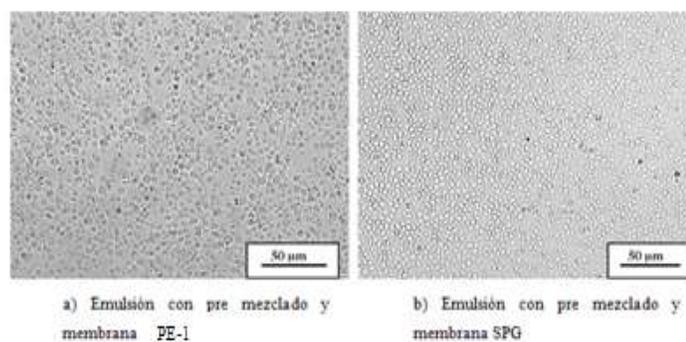


Figura N° 19: Emulsiones con la técnica del pre-mezclado y membranas de PE-1 y SPG (Qing-Zhu Zhou, et al., 2009).

En la Figura N° 19 se observa que para ambas membranas la distribución de tamaño de gotas de la fase dispersa es monodispersa y de diámetros muy pequeños, lo cual es favorable y es lo que se desea obtener de la práctica, sin embargo para una membrana de polietileno (PE-2) con una polidispersidad en la distribución de tamaño de poro

(C.V=239.7%) que duplica a la porosidad de la membrana de polietileno (PE-1) usada anteriormente los resultados obtenidos no fueron favorables.

La escogencia de la membrana y el número de pasos por la membrana son características importantes para la aplicación de esta técnica del pre-mezclado, además de las características de operación como la diferencia de presión y temperatura. La diferencia de presión se establecerá según los criterios que se presentan en la siguiente sección.

#### *2.5.2.2.3 Diferencia de presión transmembrana mínima.*

La diferencia de presión deberá ser constante y deberá ser establecida de acuerdo a la diferencia de presión crítica. Se sabe que si la presión transmembrana es más pequeña que la presión crítica, las gotas de fase dispersa con diámetro mayor al diámetro de poro de la membrana quedarán retenidas y no será posible la producción de la emulsión fina (Figura N° 20-a). Si la presión transmembrana está por encima de la presión crítica, entonces todas las gotas de fase dispersa pasarán a través de la membrana, independientemente de su tamaño. La pequeña diferencia de presión aplicada en cada uno de los poros provocará que a la entrada de la membrana las gotas se deformen, se rompan por la fricción con las paredes y finalmente a la salida de la membrana se deformen nuevamente, generando gotas de fase dispersa con un diámetro mayor al diámetro de poro de la membrana (Figura N° 20-b). Si se aplica una gran diferencia de presión las grandes gotas de fase dispersa entrarán por los poros de la membrana y se romperán más fácilmente debido al choque entre las mismas gotas y la fricción con las paredes de la membrana, produciendo así gotas de fase dispersa de menor diámetro que los poros de la membrana (Figura N° 20-c) (Vladisavljević, et al., 2004).

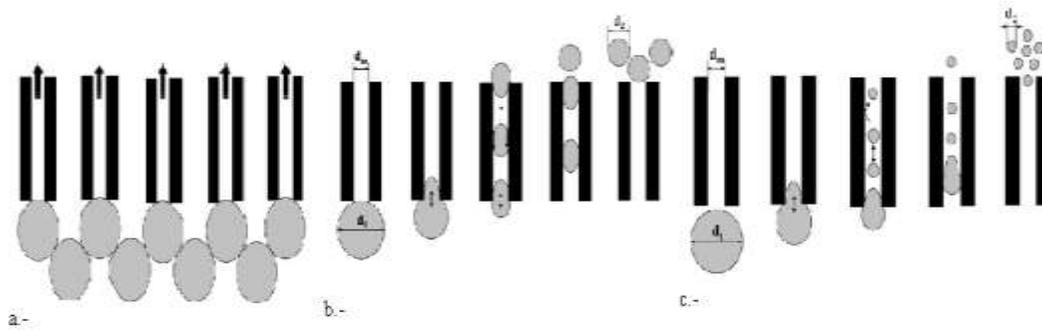


Figura N° 20: Rompimiento de las gotas para la técnica del pre-mezclado (Vladislavljević, et al., 2004).

Si el diámetro inicial de gotas ( $d_1$ ) no es mucho más grande que el diámetro de poro ( $d_m$ ) y la relación  $d_1/d_m$  se acerca a la unidad, entonces la presión crítica se define por la siguiente ecuación (Vladislavljević, et al., 2004).

$$P_{crit} = \frac{\gamma_o/w [2 + 2a^6 \sqrt{2a^6 - 1} \cdot \arccos\left(\frac{1}{a^3}\right) - 4a^2]}{a + \sqrt{a^2 - 1}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

a:  $d_1/d_m$  (adim).

$\gamma(o/w)$ : tensión interfacial O/W (N/m).

Si el diámetro de gotas inicial es mucho más grande que el diámetro de poro de la membrana ( $d_1/d_m \gg 1$ ) la presión crítica es igual a la presión capilar comúnmente usada en la EM y se describe con la siguiente ecuación (Vladislavljević, et al., 2004).

$$P_{crit} = \frac{4\gamma_o/w \cdot \cos\theta}{d_m} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

$\theta$ : es el ángulo de contacto entre la fase dispersa y la superficie de la membrana.

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A continuación se presenta la metodología experimental que se siguió, con la finalidad de estudiar la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado con múltiples pasos. Donde se generaron pre emulsiones O/W y W/O en base a condiciones establecidas de agitación y mezclado para las formulaciones seleccionadas y estas se caracterizaron para luego establecer un tamaño de gota objetivo de acuerdo al tamaño y tipo de membrana seleccionada. Luego de generar la pre-emulsión se evaluaron las condiciones de operación para llevar a cabo la técnica del pre-mezclado, además de las condiciones de limpieza y acondicionamiento del equipo y se caracterizaron todas las emulsiones resultantes de cada paso por la membrana, siendo destacadas las de mejor resultado. De acuerdo al tamaño de gota objetivo se estableció el número de pasos necesarios por la membrana, que dependiendo de la formulación esta cantidad de pasos varió y se determinó la influencia de estos en el flujo volumétrico superficial, adicionalmente para todos los casos se corroboró la ausencia de inversión de fases. En el caso de la temperatura esta se mantuvo constante durante la experiencia.

#### **3.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA A EMPLEAR PARA REALIZAR EL ESTUDIO.**

El sistema empleado está compuesto por la fase oleosa, fase acuosa, surfactante y co-surfactante cuando corresponda, el cual se seleccionó tomando en cuenta el tipo de emulsión objetivo, naturaleza de los componentes, formulaciones de estudios anteriores, disponibilidad y costos.

Para la fase acuosa se utilizó agua destilada, ya que esta es comúnmente usada en la preparación de emulsiones con membranas y además se encuentra disponible en la Universidad Central de Venezuela. En cuanto a la fase oleosa se usó el queroseno, para el cual se obtuvieron resultados favorables durante el estudio realizado para la

preparación de emulsiones del tipo O/W con membranas (Hidalgo y Matos, 2009). Para las emulsiones W/O se utilizó además del queroseno, el aceite de vegetal en sustitución de aceite de soja recomendado en la bibliografía (Vladisavljević, et al., 2004).

En cuanto a los surfactantes, para el caso de emulsiones O/W se dispone de surfactantes afines a la fase acuosa como: NFE 10, NFE 15, SDS. Estos surfactantes fueron utilizados en estudios anteriores, para los que se obtuvieron resultados favorables (Hidalgo y Matos, 2009). Para las emulsiones W/O es necesario el uso de surfactantes afines a la fase oleosa, por lo que se dispone de surfactantes como: NFE 4, NFE 6 y Span 80. Para este caso es necesario probar otro tipo de surfactantes, ya que para este tipo de emulsiones Hidalgo y Matos (2009) no obtuvieron resultados favorables, por ende se hizo necesario el uso de surfactantes como: Polirricinoleato de Poliglicerol PGPR, recomendados en la bibliografía (Vladisavljević, et al., 2004).

Como co-surfactante se cuenta con sec-butanol y n-pentanol, para los que Hidalgo y Matos (2009) no obtuvieron resultados debido al deterioro de las membranas, en este caso el paso por la membrana se hizo a diferentes condiciones, ya que será una emulsión gruesa la que pase por la membrana y no sólo una de las fases como se realizó anteriormente. Para el caso de los electrolitos se usó el cloruro de sodio, utilizados por los Laboratorios FIRP para la preparación de emulsiones (Salager, 1993).

### **3.2 FORMULACIÓN**

Se partió de formulaciones para emulsiones O/W usadas en estudios anteriores en la práctica de la técnica de emulsionar directamente con membrana, de las cuales se obtuvieron resultados favorables y desfavorables. Se plantea la siguiente tabla para especificar los diferentes sistemas que se emplearon, donde se señala la formulación utilizada, expresada en porcentaje en peso y las características resaltantes como tipo de emulsión, electrolitos utilizados y tipo de membrana utilizada (Hidalgo, 2009 y Matos, 2009).

Tabla N° 6: Sistema y características correspondientes a los estudios realizados para emulsionar directamente con membranas. Formulaciones para emulsiones O/W.

FORMULACIÓN					Membrana
Surfactante		Agua	Queroseno	Electrolitos	
Tipo	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p	
SDS	1.9	86.5	8.9	2.7 de NaCl	Membrana éster de celulosa
SDS	0.3	89.3	9.1	1.3 de NaCl	Membrana éster de celulosa
SDS	1.0	77.8	19.7	0-1.5 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	1.0	77.5	20	1.5 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	2.0	77.5	20	0.6 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	2.0	77.0	20	1 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	0.7	77.9	19.8	0-1.5 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	1.0	77.8	19.7	0- 1.5 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)
SDS	2.0	76.8	19.7	0-1.5 de NaCl	PVDF hidrofílica (0.22µm)

Tabla N° 6: Sistema y características correspondientes a los estudios realizados para emulsionar directamente con membranas. Formulaciones para emulsiones O/W (Continuación).

FORMULACIÓN					Membrana
Surfactante		Agua	Queroseno	Electrolitos	
Tipo	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p	
NFE 15	2.0	78	20	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 15	0.5	79.4	20.1	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 15	1.0	79	20	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 15	1.1	87.8	11.1	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 15	1.7	87.3	11	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 10	2.0	78	20	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 10	0.5	79.4	20.1	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 10	1.0	79	20	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 10	1.1	87.8	11.1	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)
NFE 10	1.7	87.3	11	-	PVDF hidrofílica (0.22µm)

Fuente: Hidalgo y Matos (2009).

Para el caso de las emulsiones W/O se presenta la Tabla N° 7, en donde se reportan las formulaciones comúnmente empleadas para emulsionar con membranas (EM/EMPM). Las formulaciones presentadas a continuación están conformadas por la fase oleosa, fase acuosa y surfactante, para las cuales se obtuvieron resultados favorables, sin embargo no todas fueron utilizadas para la preparación de emulsiones con la técnica del pre-mezclado, lo que hace innovador el uso de las mismas en este estudio.

Tabla N° 7: Formulaciones de emulsiones W/O reportadas en la bibliografía para emulsionar con membranas.

<b>FORMULACIÓN</b>			
<b>Surfactante</b>		<b>Agua</b>	<b>Fase Oleosa</b>
<b>Tipo</b>	<b>%p/p</b>	<b>%p/p</b>	
PGPR	5	10-50	Aceite vegetal
Span 80	0.5	10-50	Aceite vegetal
NFE 4	1.1	11.1	Queroseno
NFE 6	1	20	Queroseno
Span 20	1.1	11.1	Queroseno

Fuente: Joscelyne S.M y Tragardh G (2000), Vladisavljević G.T, et al.( 2000) Vladisavljević, et al. (2004), Vladisavljević y Williams (2004). Para el caso de las formulaciones con contenido de tolueno presentes en la Tabla N° 7, este se sustituirá por queroseno, ya que no se cuenta con tolueno en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas.

### **3.3 CONDICIONES PARA REALIZAR EL PRE-MEZCLADO**

La producción de la pre-emulsión se realizó mediante agitación mecánica, la cual se hizo según la disponibilidad de instrumentos en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas, en donde se cuenta con el agitador de hélice tipo marina y turbina de

aspas planas. Las condiciones de agitación empleadas se especifican en la siguiente sección.

### 3.3.1 Agitadores empleados para la pre-emulsión.

La preparación de la emulsión gruesa se realizó mediante agitadores mecánicos. En el Laboratorio de Separaciones Mecánicas se cuenta con impulsores de tipo axial, específicamente hélices de tipo marino (Figura N° 21-a) e impulsores de tipo radial como la turbina de aspas planas (Figura N° 21-b). Ambos agitadores son impulsores giratorios utilizados para la agitación de suspensiones de partículas de baja viscosidad que se llevan a cabo en recipientes de agitación.

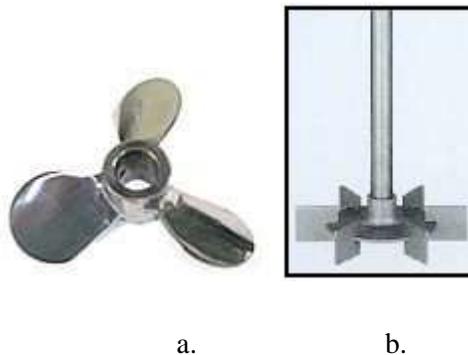


Figura N° 21: Equipos de mezclado. a) Hélice de tipo marino, b) Turbina de aspas planas.

Los impulsores se pueden dividir en dos clases amplias: de flujo axial y de flujo radial (Figura N° 22), las clasificaciones dependen del ángulo que formen las aspas con el plano de rotación del impulsor. Los impulsores axiales incluyen los que tienen aspas que forman un ángulo menor de 90 grados con el plano de rotación y los impulsores de flujo radial tienen aspas paralelas al eje motriz (Perry, 1999).

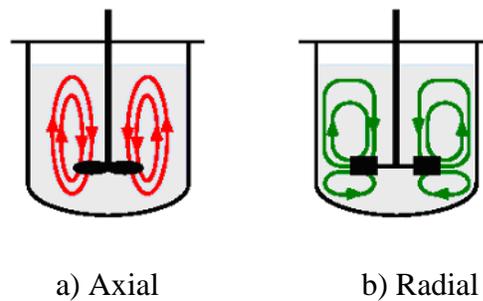


Figura N° 22: Tipos de agitación. a) Flujo axial, b) Flujo radial

Para el caso de los impulsores disponibles, estos en un Beaker como recipiente de agitación y con una mezcla de baja viscosidad (1-2 Cp), pueden desarrollar un patrón de flujo de remolino, produciendo un vórtice debido a la fuerza centrífuga que actúa sobre el líquido que gira, lo que hace que exista un arrastre importante de aire que para este caso provocaría espuma por la presencia de surfactante, lo que resulta ser perjudicial. Para evitar este fenómeno se proponen tres alternativas: usar velocidades de rotación bajas (0-1500rpm), colocar la hélice fuera del centro del recipiente para elevar las velocidades de circulación y por último colocar la hélice inclinada  $15^\circ$  a partir de la vertical, esta última alternativa se recomienda solo para impulsores axiales (hélice marina). Solo fue posible probar las dos primeras alternativas, ya que para colocar la hélice a  $15^\circ$  a partir de la vertical es necesario un soporte capaz de lograr el ángulo de manera estable, el cual no está disponible (Perry, 1999).

Para seleccionar el recipiente que se utilizó para realizar la mezcla se debió cumplir con las siguientes condiciones (Figura N° 23):

- El diámetro del impulsor axial (hélice marina) debe ser la mitad del tamaño del diámetro del recipiente como se muestra en la Figura N° 23, de manera de evitar zonas de estancamiento y provocar una mezcla uniforme.
- Para el diámetro del impulsor radial (turbina de aspas planas) se conoce que la relación entre el diámetro del recipiente y el diámetro del impulsor ( $d/D$ ) debe

ser mayor a 0.6, como se muestra en la Figura N° 23, de manera de evitar zonas de estancamiento y provocar una mezcla uniforme.

- Se sabe que cuanto menor sea la relación entre diámetro del impulsor y el diámetro del tanque menor será la potencia requerida.
- Para ambos impulsores se debe colocar la hélice en la interfase de manera de que ambas fases se mezclen (Salager, 1997).

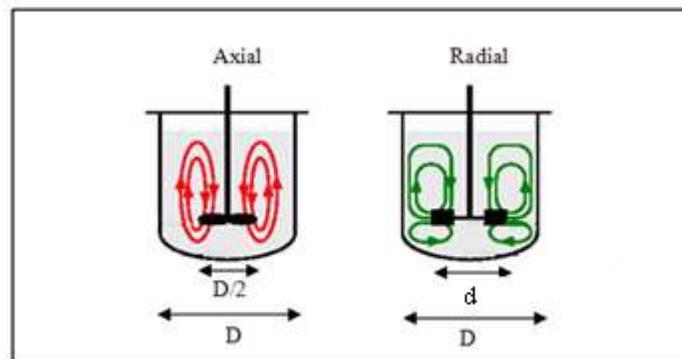


Figura N° 23: Características del recipiente de agitación.

La velocidad de agitación se fijó tomando en cuenta el tipo de agitador como se mencionó anteriormente, de manera de evitar arrastre de aire. El tiempo de agitación se definió tomando en cuenta los análisis de distribución de tamaño de gotas y microscopía óptica que se realizaron a cada una de las emulsiones gruesas, y se estableció en el tiempo donde se consiguió uniformidad en la distribución de tamaño de gota y reproducibilidad en los resultados, de manera de enfocar la investigación en los efectos producidos en el paso por la membranas y no en las características de agitación para la preparación de la pre-emulsión.

### 3.4 SELECCIÓN DE LA MEMBRANA

Para la selección de la membrana es importante destacar que se evitó la inversión de fases, seleccionando membranas afines a la fase continua. Una de las características que provocan la inversión de fases es el hecho de que la membrana tenga afinidad por

la fase dispersa por lo que la membrana a seleccionar para todos los casos deberá tener afinidad por la fase continua (Lambrich, et al., 2005).

En cuanto a la disponibilidad y costo de las membranas, en el laboratorio existen las siguientes membranas mostradas en la Tabla N° 8, las cuales fueron seleccionadas para estudios anteriores de acuerdo a los costos y funcionalidad. Según las características de la membrana que se seleccionaron se determinó el tamaño de gota objetivo, que consiste en una relación entre el tamaño de gota promedio de la fase dispersa y el tamaño de poro promedio de la membrana. Vladisavljević, et al., 2004 reporta que este valor va de 0.68 a 1.25.

Tabla N° 8: Membranas disponibles en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas.

<b>Membranas</b>	<b>Tamaño de Poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosidad (%)</b>
PTFE (hidrofílica)	0.20	80
PTFE (hidrofóbica)	0.22	70
PVDF (hidrofílica)	0.22	70
PVDF (hidrofóbica)	0.22	75
PVDF (hidrofílica)	0.45	-
Filtro de cerámica	-	-

Para el filtro de cerámica no se conocen datos, sin embargo se realizaron estudios de permeabilidad para establecer ciertas características importantes para este filtro, estos estudios se presentan en el siguiente capítulo.

### 3.5 EMULSIONAR CON MEMBRANAS

Luego de preparada la emulsión gruesa y seleccionada la membrana, se utilizó el Filtratest mostrado en la Figura N° 24, donde se hizo pasar la pre-emulsión a través de la membrana. La membrana seleccionada fue colocada y asegurada en la base de bronce (B) y posteriormente se agregó la emulsión gruesa a la celda (C), que luego se cerró herméticamente gracias a la tapa de cerrado (TC).

Para el paso de la emulsión gruesa a través de la membrana fue necesario aplicar una diferencia de presión en la celda (C), que se logra manteniendo abierta la válvula cuatro (V4) de manera de permitir el paso del nitrógeno ( $N_2$ ) al equipo. El gas antes de llegar a la celda pasa primero por la válvula reguladora (V1) y seguidamente se encuentra un tren de 5 rotámetros (R) de diferentes diámetros que irán de acuerdo al flujo de gas de trabajo, estos rotámetros se encuentran conectados a dos manómetros, uno para diferencias de presión bajas y otro para diferencias de presión más altas. Manipulando la válvula dos (V2) fue posible observar la presión de descarga de la válvula reguladora y la presión de la celda donde se encuentra la emulsión gruesa. Con la válvula tres (V3) se presurizó o despresurizó la celda.

Aplicando la diferencia de presión necesaria la emulsión gruesa contenida en la celda pasa por la membrana, generando una emulsión fina que seguidamente fue recogida en un beaker (BK) a la salida del equipo, el cual se encontraba sobre una balanza (BZ) que se mantuvo conectada a un computador (PC) de manera de registrar la masa de emulsión fina producida y así determinar el flujo volumétrico superficial. Este procedimiento duró hasta que la emulsión gruesa pasó completamente a través de la membrana y luego la emulsión fina se hizo pasar a través de la membrana mediante el mismo procedimiento hasta conseguir el tamaño de gota objetivo. El acondicionamiento y la limpieza del equipo fueron evaluados durante la práctica, con el fin de obtener los mejores resultados, ya que la presencia de residuos en el equipo pudiese alterar la formulación y por tanto modificar los resultados, por lo tanto para cada paso por la membrana fue necesario limpiar y acondicionar. Al cabo de cada uno

de los pasos por la membrana se realizaron todos los análisis fisicoquímicos para caracterizar la emulsión obtenida.

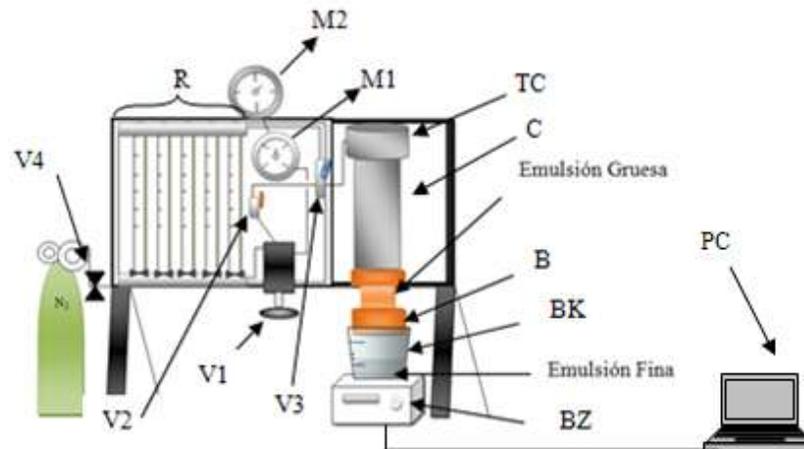


Figura N° 24: Representación gráfica del Filtratest disponible para realizar emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado.

### 3.5.1 Diferencia de presión ejercida para el paso por la membrana

El nitrógeno que ejerció presión a la emulsión gruesa a pasar a través de la membrana se mantuvo en una diferencia de presión constante, diferencia de presión que va desde 0 a 1.4 Bar, y se definió de acuerdo a la presión crítica discutida en la revisión bibliográfica. Es importante destacar que para esta selección se tomó en cuenta el de tamaño de poro promedio de la membrana, ya que la diferencia de presión transmembrana es inversamente proporcional al tamaño de poro promedio.

A medida que aumenta el número de pasos por la membrana la presión ejercida por el nitrógeno es aprovechada para el paso por la membrana debido a que el tamaño de gotas se hace más pequeño y por tanto pasa con mayor facilidad por la membrana, por lo cual la diferencia de presión debe ser constante en todos los pasos por la membrana (Vladislavljević, et al., 2004).

### 3.5.2 Número de pasos por la membrana

La técnica del pre-mezclado teóricamente es mejorada con el número de pasos por la membrana, con lo que se asegura una estrecha distribución del tamaño de gotas. El número de pasos se definió mediante pruebas fisicoquímicas (distribución de tamaño de gotas y microscopía óptica), las cuales se realizaron a las emulsiones resultantes de cada paso por la membrana, incluyendo la pre-emulsión. Los procedimientos experimentales para la realización de los análisis fisicoquímicos se presentan en la siguiente sección. El número de pasos se estableció cuando se observó la repetitividad en los resultados de los análisis fisicoquímicos en especial en la distribución del tamaño de gota. El número de pasos comúnmente usado para la técnica del pre-mezclado está comprendido entre 1 y 6 pasos por la membrana.

La ausencia de inversión de fases se corroboró mediante el método cuantitativo de la conductividad, los cuales determinan el tipo de emulsión. Según la formulación empleada se estableció el tipo de emulsión objetivo, luego de obtener la emulsión fina, las pruebas conductimétricas de la misma arrojaron resultados correspondientes al tipo de emulsión, de lo contrario se hablaría de inversión de fases.

Por otro lado se evaluó la influencia del número de pasos en el flujo volumétrico superficial. Esto hizo posible de evaluar con la presencia de una balanza conectada a un computador, la cual registrará la masa de emulsión fina lograda por unidad de tiempo a la salida del Filtratest.

Los análisis físico-químicos presentados a continuación, corresponden a los análisis que se realizaron a cada una de las emulsiones obtenidas con membranas y con la técnica del pre-mezclado por cada paso por la membrana.

## 3.6 ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS

Para determinar las características físico-químicas de las emulsiones gruesas y las emulsiones logradas por cada paso por la membrana es necesario conocer las propiedades a determinar y por ende los equipos especializados y disponibles para

ello. Esto se realizara con la finalidad de caracterizar las emulsiones obtenidas con la técnica de pre-mezclado y el uso de membranas.

### *3.6.1 Descripción de los equipos*

#### a. Viscosidad.

Para la determinación de la viscosidad en las emulsiones gruesas y emulsiones realizadas fué necesario el uso de un instrumento llamado Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra. Ver descripción y procedimiento de uso en el apéndice 1.

#### b. Tamaño de gotas

Para la determinación del tamaño promedio de gotas de las emulsiones gruesas o emulsiones a través de membranas, fue necesario el uso de equipos especializados como el Mastersizer 2000 y el microscopio óptico.

El Mastersizer 2000 usa como técnica la de difracción láser, y como objetivo analiza las gotas cuyo tamaño se encuentra comprendido entre 0.2 y 2000  $\mu\text{m}$ . Y para medir microscópicamente el diámetro de gotas, fue necesario el uso del microscopio óptico Nikon Eclipse ME600, que posee un rango de precisión de 1-1800 $\mu\text{m}$ . donde se puede obtener información de tamaño, la morfología, la forma y la agregación de las gotas. Ver la descripción y el procedimiento en el apéndice 1.

#### c. Estabilidad.

La estabilidad es una característica sumamente importante de las emulsiones que se van a preparar, ya que este análisis es indicativo de la eficiencia de la formulación realizada. Para la medición de esta característica se utilizó el Turbiscan M.A 2000, como equipo de medición de la desestabilización de las dispersiones líquido - líquido a través de la detección de los diferentes fenómenos de dichas emulsiones como son

la floculación, coalescencia, cremado y sedimentación. (Turbisoft, S/A). ver descripción y procedimiento de uso del equipo en el apéndice 1.

#### d. Conductancia

Esta propiedad se calcula en base a la corriente medida y a la ley de Ohm la conductancia de la solución, esta propiedad permitirá saber que tipo de emulsión se presenta, ya que una emulsión O/W es aquella cuya conductividad eléctrica es igual o superior a 1 mS/cm mientras que una W/O tienen conductividad eléctrica menor a ese valor. Para determinar la conductividad se contó con el conductímetro Orion 3 star, que calcula en base a la corriente medida y a la ley de Ohm la conductancia de la solución, este equipo cuenta con una resolución de 4 cifras significativas hasta 0,001  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dependiendo de la constante de celda, una precisión relativa: 0,5%,  $\pm 1$  dígito o 0,01  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , tiene un rango de medición de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 200 mS/cm y tiene una constante de celda de 0,475  $\text{cm}^{-1}$ , Siendo la temperatura de referencia en un Rango: -5°C a 105°C. Ver descripción en el apéndice 1.

#### f- Métodos cualitativos para determinar el tipo de emulsión.

Para la determinación del tipo de emulsión de manera cualitativa, es necesario la aplicación de un método que permita determinar la naturaleza de dicha emulsión. Y para ello se cuenta con el método del colorante y el método de la solubilización de la emulsión en una de las fases.

- *Método del colorante*

Este método consiste en la aplicación de un colorante, ya sea hidrosoluble o liposoluble en la emulsión, y dependiendo del tipo de emulsión, el colorante se solubilizará.

En una emulsión de O/W, solo un colorante hidrosoluble se solubilizará en ella, mientras que para una emulsión W/O se solubilizará un colorante del tipo liposoluble. Ya que todo líquido se solubiliza en una fase semejante.

- *Método de la solubilización de la emulsión en una de las fases.*

Este método consiste en agregar, una gota de la emulsión de interés, a una de las fases presente es decir, agua o querosene. Donde la emulsión se solubilizara en un líquido que sea semejante a su fase externa.

- Para emulsiones O/W, se solubilizara en líquidos acuosos.
- Para emulsiones W/O, se solubilizara en líquidos oleosos

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado, siguiendo la metodología experimental descrita en el capítulo anterior. Luego de haber seleccionado el tipo de emulsión y la formulación a emplear, se detallarán las condiciones de agitación empleadas para la elaboración de la emulsión gruesa y las características de estas emulsiones. Así mismo, se evaluará el efecto de las membranas empleadas, acondicionamiento y limpieza de las celdas y la diferencia de presión transmembrana aplicada, sobre las propiedades de las emulsiones producidas.

#### 4.1 SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS EMPLEADOS

Para la preparación de las emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite se utilizaron algunos de los componentes mencionados en el capítulo anterior. Los componentes utilizados para la preparación de emulsiones O/W se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla N° 9:** Componentes empleados para la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado

FASE ACUOSA	SURFACTANTES	FASE OLEOSA	ELECTROLÍTOS
Agua destilada	SDS	Queroseno	NaCl
	NFE 10		
	NFE 15		

Para las emulsiones W/O se utilizaron los componentes que se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla N° 10:** Componentes empleados para la producción de emulsiones W/O con membranas y la técnica del pre-mezclado.

FASE ACUOSA	FASE OLEOSA	SURFACTANTES
Agua destilada	Queroseno	NFE 4
		PGPR
	Aceite vegetal	Span 80
		NFE 6

Los componentes se emplearon de acuerdo a la disponibilidad de estos en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas, además se emplean en relación a las formulaciones propuestas en el capítulo anterior (Tablas N° 6 y 7).

#### 4.2 FORMULACIONES EMPLEADAS

Las formulaciones empleadas, fueron utilizadas en estudios anteriores, lo que permitió comparar los resultados obtenidos con los reportados en la bibliografía, de manera de evaluar la técnica empleada. De esta manera, se determinó si la técnica se empleó de manera correcta, y se logró comparar la técnica del pre-mezclado con la técnica de emulsionar directamente con membranas empleada en estudios anteriores. La técnica de emulsionar directamente con membranas y emulsionar con la técnica del pre-mezclado pudo compararse, tal como se evidencia en la sección 4.5, ya que se investigaron bajo las mismas condiciones físico-químicas.

Basado en las formulaciones expuestas en el capítulo anterior, se muestran las siguientes tablas, las cuales corresponden a las emulsiones O/W y W/O preparadas con membranas y la técnica del pre-mezclado, especificando el porcentaje en peso empleado y la numerología empleada para identificar las emulsiones. Las emulsiones se nombraron siguiendo con la numeración establecida en los Trabajos Especiales de

Grado de Hidalgo (2009) y Matos (2009). Para una o más emulsiones se usó la misma formulación, difiriendo en alguna de las condiciones de operación en el paso por la membrana, de manera de evaluar diferentes aspectos de la técnica de emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado, como son: la diferencia de presión transmembrana, el tipo de membrana y el tamaño de poro. En la siguiente tabla se muestran las formulaciones empleadas para las emulsiones O/W.

**Tabla N° 11:** Formulaciones empleadas para la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado.

EMULSIÓN N°	FORMULACIÓN			
	Fase oleosa	Fase acuosa	Surfactantes	Electrolito (NaCl)
	Queroseno %p/p	Agua destilada %p/p	%p/p	%p/p
85 a 89	20	78.0	1.4 de SDS	0.63
90-92	11	87.3	1.7 de NFE 15	-
93 a 95 y 120	20	78.0	2.0 de NFE 10	-
96 a 100	20	79.0	1.0 de NFE 10	-
101-102 y 121	20	79.0	1.0 de NFE 15	-
103 y 104	20	78.0	2.0 de NFE 15	-
105	11.1	87.8	1.1 de NFE 15	-
106	25	74.9	0.15 de SDS	-
107	25	74.9	0.08 de SDS	-
108	25	74.9	0.04 de SDS	-
109	20	74.9	0.04 de SDS	-
111 a 113	20	79.0	0.5 de NFE 10 0.5 de NFE 15	-

**Tabla N° 11:** Formulaciones empleadas para la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado (Continuación).

EMULSIÓN N°	FORMULACIÓN		
	Fase oleosa	Fase acuosa	Surfactantes
	Queroseno (%p/p)	Agua destilada (%p/p)	(%p/p)
114 a 116	10	78.5	0.38 de NFE 10 1.12 de NFE 15
117 y 118	10	78.5	0.38 de NFE 15 1.12 de NFE 10

Para las emulsiones O/W mostradas en la Tabla N°11 se observa el uso de surfactantes aniónicos y no-iónicos, además se usaron formulaciones que emplearon mezclas de dos surfactantes no-iónicos. Los electrolitos sólo fueron empleados para el caso del surfactante aniónico. Para el caso del SDS se elaboraron formulaciones no reportadas en el capítulo anterior, esas formulaciones tenían un contenido bajo de surfactante y fueron extraídas de la bibliografía. Esto se realizó, ya que para las formulaciones con SDS planteadas en el capítulo anterior y las membranas de PVDF, la emulsión no lograba pasar a través de la membrana, formando una torta en la celda, y la bibliografía reporta que para poder evitar la formación de esta torta se deben usar concentraciones de 0.2% de SDS. (Park, et al., 2001).

Las formulaciones empleadas para las emulsiones W/O se limitaron con respecto a las que se presentan en el capítulo anterior, ya que no se disponían de todos los surfactantes reportados. Para la emulsiones de agua en aceite (W/O) se realizaron las formulaciones que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla N° 12: Formulaciones empleadas para la producción de emulsiones W/O con membranas y la técnica del pre-mezclado.

EMULSIÓN N°	FORMULACIÓN		
	Fase oleosa (gr)	Fase acuosa Agua destilada (gr)	Surfactantes (gr)
123	79 de queroseno.	10	1 de NFE 4
124	79 de queroseno.	20	1 de NFE 6
125	79 de queroseno.	10	1 de Span 80
126	75 de aceite vegetal.	20	5 de PGPR
127	78 de aceite vegetal.	20	2 de PGPR

Luego de seleccionar el tipo de emulsión a realizar y la formulación a emplear, se evalúan las condiciones de agitación, las cuales permitirán obtener la emulsión gruesa, con la que se partirá para posteriormente producir la emulsión fina gracias al uso de membranas.

#### 4.3 CONDICIONES PARA REALIZAR EL PRE- MEZCLADO

Para el caso de la producción de la emulsión gruesa existen varios aspectos importantes, como son: la preparación de los componentes a emplear de acuerdo a la formulación y tipo de emulsión seleccionada, el tipo de agitación, el recipiente de agitación, la velocidad de agitación y el tiempo de agitación. Se debe tomar en cuenta que para la obtención de la emulsión gruesa se busca la reproducibilidad de los datos, de manera de enfocar el estudio en la producción de emulsiones con membranas.

Después de seleccionar el tipo de emulsión y la formulación, se prepararon los componentes como se detalla en el capítulo anterior, y luego de preparado se realizó el mezclado mecánico, para lo cual se disponía de la turbina de aspas planas y la

hélice marina. En la siguiente sección se estudió la selección del impulsor, de manera de obtener uniformidad en la producción de las emulsiones gruesas a lo largo de toda la investigación.

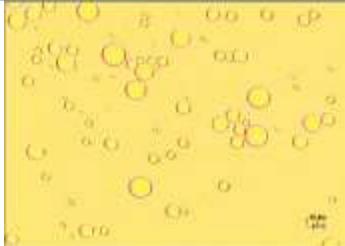
#### **4.3.1 Tipo de agitador**

Tanto la turbina de aspas planas como la hélice marina fueron empleados para la producción de la emulsión gruesa, sin embargo los mejores resultados se obtuvieron para la hélice marina, ya que la distribución de tamaño de gotas para este agitador resultó ser más uniforme en menor tiempo. Para ambos impulsores mecánicos se utilizaron los recipientes de agitación disponibles que permitieron obtener la menor relación posible entre diámetro de recipiente y diámetro de impulsor como se especifica en el capítulo anterior, de manera de disminuir la potencia requerida, ya que ambos impulsores poseen velocidades de agitación de hasta 1150 rpm para el caso de la hélice marina y de 550 rpm para la turbina de aspas planas, las cuales son bastante bajas comparadas con la velocidad de agitación reportada en la bibliografía, las cuales van desde 6000rpm a 24000rpm (Vladisavljević, et al., 2004).

Ambos agitadores se usaron a la mayor velocidad posible, de manera de poder lograr en la emulsión gruesa el menor diámetro de gotas de fase dispersa en el menor tiempo posible, además para ambos casos se colocó el agitador en la interfase de manera de asegurar que ambas fases se mezclaran (Salager, 1997). El vórtice que podría formarse para este caso, no se formó a gran escala debido a que las velocidades de agitación eran bajas.

Para la selección del agitador se tomó como caso de estudio a la emulsión N° 90, para la cual se realizaron dos emulsiones gruesas, una elaborada con la hélice marina y la otra con la turbina de aspas planas. En la siguiente tabla se observan los diámetros de gotas promedio de fase dispersa para ambas emulsiones gruesas, destacando que para los dos impulsores se empleó el recipiente de menor relación posible, el mismo tiempo de agitación (15min) y su máxima potencia.

Tabla N° 13: Características obtenidas para las emulsiones gruesas haciendo uso de agitadores de hélice marina y turbina de aspas planas (Emulsión N° 90).

TIPO DE AGITADOR	DIÁMETRO PROMEDIO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN (adim)	IMÁGENES DE MICROSCOPIO (Zoom 20X)
Hélice marina	34.224	1.666	
Turbina de aspas planas	44.108	2.548	

De la Tabla N° 13 se observa que para la hélice marina se obtiene un diámetro de gota promedio de fase dispersa menor que para la turbina de aspas planas, y lo mismo ocurre con el span, y esto es evidente en las fotografías mostradas, donde se observa que para la emulsión gruesa obtenida con la hélice marina hay mayor cantidad de gotas pequeñas. Un menor diámetro de gotas de fase dispersa y un menor span indican mayor uniformidad en la emulsión gruesa, aspecto que contribuirá a la obtención de mejores resultados en la producción de emulsiones con membranas (Zhou. Q, et al., 2008).

Seleccionada la hélice marina como el impulsor más adecuado, se realizaron pruebas para comprobar que el tiempo de agitación utilizado fue el más apropiado. Para ello se seleccionó nuevamente la formulación correspondiente para la emulsión N° 90, y adicionalmente se estudio la emulsión N° 93, de manera de analizar el comportamiento para dos formulaciones con diferentes surfactantes. Se utilizó el

recipiente de agitación de menor relación de diámetros, la hélice fue colocada en la interfase y la velocidad de agitación fue de 1150rpm para todos los casos. En la siguiente tabla se reportan los resultados obtenidos.

Tabla N° 14: Características obtenidas para las emulsiones gruesas, haciendo uso de la hélice marina, variando el tiempo de agitación (Emulsiones N° 90 y 93).

TIEMPO DE AGITACIÓN (min)	EMULSIÓN N° 90		EMULSIÓN N° 93	
	DIÁMETRO PROMEDIO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN (adim)	DIÁMETRO PROMEDIO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN (adim)
5	60.323	4.908	54.456	3.789
10	40.543	2.023	31.387	2.987
15	34.224	1.666	27.647	1.993
20	31.456	1.609	28.567	1.103

En la Tabla N° 14 se observa, que luego de 5 minutos las emulsiones presentan un diámetro de gotas promedio mucho mayor que para 10, 15 y 20 minutos por lo que se descarta este tiempo de agitación. Entre 10, 15 y 20 minutos se observa que los valores para el diámetro promedio de gotas y el span son cercanos, sin embargo entre 10 y 15 minutos difieren en  $6\mu\text{m}$  aproximadamente para el caso de la Emulsión 90 y  $4\mu\text{m}$  para la Emulsión 93 y entre 15 y 20 minutos la diferencia se hace menor, por lo que se descartan los 10 minutos de agitación. A partir de 15 minutos aproximadamente es evidente que se hace más difícil reducir el tamaño de gotas bajo esas condiciones, ya que aumentando el tiempo de agitación 5 minutos más, sólo fue posible reducir el tamaño de gotas aproximadamente en 3 y  $1\mu\text{m}$  respectivamente, que comparado con los casos anteriores es un valor pequeño, y de esta manera se selecciona como tiempo de agitación 15 minutos.

Para seleccionar el tiempo de agitación se estudiaron dos formulaciones, ya que se observó que para todas las emulsiones gruesas preparadas se logró uniformidad en la

distribución de tamaño de gota y reproducibilidad en los resultados, para las condiciones establecidas, lo cual era el objetivo planteado en la producción de las emulsiones gruesas. Los resultados obtenidos para cada una de las emulsiones gruesas se presentan en la siguiente sección.

Por todas las razones expuestas anteriormente se seleccionó a la hélice marina como el agitador mecánico para la elaboración de las emulsiones gruesas. Estableciendo para todos los casos el tiempo de agitación de 15 minutos, la velocidad de agitación de 1150 rpm y finalmente la hélice es colocada en la interfase.

#### 4.3.2 Características de la emulsión gruesa

Luego de seleccionar a la hélice marina para este caso, como el agitador mecánico más conveniente para la producción de emulsiones gruesas, es necesario comprobar la reproducibilidad de los datos en la producción de las mismas a lo largo de la experiencia. Las emulsiones gruesas producidas arrojaron los resultados que se presentan en la siguiente tabla, donde la desviación estándar fue calculada entre las emulsiones gruesas elaboradas bajo la misma formulación.

Tabla N° 15: Diámetro de gotas y span de las emulsiones gruesas producidas con hélice marina.

EMULSIÓN N°	DIÁMETRO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	
			Diámetro de gotas ( $\mu\text{m}$ )	Span
85	46.707	1.235	39.079 $\pm$ 6.875	1.630 $\pm$ 0.358
86	33.360	1.933		
87	37.170	1.722		
88	64.054	1.437	62.919 $\pm$ 1.605	1.453 $\pm$ 0.022

Tabla N° 15: Diámetro de gotas y span de las emulsiones gruesas producidas con hélice marina (Continuación).

EMULSIÓN N°	DIÁMETRO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	
			Diámetro de gotas ( $\mu\text{m}$ )	Span
89	61.784	1.469		
90	34.224	1.666	34.281 $\pm$ 0.081	1.722 $\pm$ 0.080
92	34.339	1.778		
93	27.647	1.993	30.543 $\pm$ 3.394	1.833 $\pm$ 0.175
94	32.011	1.686		
95	34.649	1.678		
120	27.867	1.976		
96	40.478	1.752	37.537 $\pm$ 4.057	1.889 $\pm$ 0.150
97	31.540	2.103		
99	39.275	1.853		
100	38.855	1.849		
101	45.006	1.672	48.846 $\pm$ 7.463	1.561 $\pm$ 0.191
102	57.448	1.341		
121	44.085	1.672		

Tabla N° 15: Diámetro de gotas y span de las emulsiones gruesas producidas con hélice marina (Continuación).

EMULSIÓN N°	DIÁMETRO DE GOTAS ( $\mu\text{m}$ )	SPAN	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	
			Diámetro de gotas ( $\mu\text{m}$ )	Span
103	49.692	1.463	49.541 $\pm$ 0.213	1.454 $\pm$ 0.012
104	49.391	1.445		
105	47.495	1.501	-	-
106	46.969	1.618	52.225 $\pm$ 7.432	1.586 $\pm$ 0.044
122	57.480	1.555		
107	80.579	2.548	-	-
108	45.319	1.963	-	-
109	64.205	2.268	-	-
111	49.263	1.555	45.791 $\pm$ 4.615	1.715 $\pm$ 0.172
112	40.554	1.897		
113	47.557	1.693		
114	31.693	1.597	32.642 $\pm$ 0.8272	1.668 $\pm$ 0.063
115	33.025	1.719		
117	33.209	1.689		
116	25.730	2.129	28.857 $\pm$ 4.430	1.917 $\pm$ 0.300
118	31.985	1.705		

De los resultados obtenidos para las emulsiones gruesas mostradas en la Tabla N° 15, se presenta la desviación estándar para todas las formulaciones, la cual representa una medida de dispersión, que permite reconocer que tan alejado están los valores, del promedio. La desviación estándar mínima obtenida para la distribución de tamaño de gota es de  $0.081\mu\text{m}$  y la máxima es de  $7.463\mu\text{m}$ . Tomando en cuenta que para la mayor desviación estándar, el promedio de tamaño de gota es de  $48.846\mu\text{m}$ , entonces el diámetro de gota para esta formulación tenderá a variar en  $7.463\mu\text{m}$  por encima o por debajo del valor medio, indicando así que el valor promedio puede variar en el peor de los casos en un 15% aproximadamente, valor límite que se puede considerar aceptable para establecer que en la producción de emulsiones gruesas se logró precisión en los resultados.

Después de seleccionar las características del pre mezclado, se estableció la selección de la membrana a emplear, de manera de establecer los criterios necesarios para la producción de las emulsiones finas.

#### **4.4 SELECCIÓN DE LA MEMBRANA**

Se desea evitar la inversión de fases, por tanto la membrana debe ser afín a la fase continua, además se parte de las membranas disponibles nombradas en el capítulo anterior. Antes de utilizar las membranas para emulsionar, se realizaron pruebas de permeabilidad para las membranas, de manera de registrar el flujo másico de la fase continua pura afín a la membrana, y luego compararlo con el paso de la emulsión a través de la membrana, permitiendo determinar la influencia de la emulsión gruesa en la permeabilidad de la membrana. Esto se logró gracias a un software elaborado, el cual permitió que los datos registrados por la balanza fueran almacenados por un computador (masa en función del tiempo) y los resultados obtenidos serán discutidos en la siguiente sección.

##### **4.4.1 Permeabilidad**

Para la elaboración de las pruebas de permeabilidad, se hizo pasar agua ultra pura a través de las membranas hidrofílicas, y para el caso de las membranas hidrofóbicas se

hizo pasar queroseno y aceite vegetal, eso se estableció de esa manera, ya que en el caso de emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado es necesario evitar la inversión de fases, lo cual se logra con membranas afines a la fase continua. En el Gráfico N°1 se representa la prueba de permeabilidad realizada para la membrana PVDF hidrofílica de  $0.22\mu\text{m}$  de poro, aplicando diferencias de presiones transmembranas desde 50 a 300 mbar, y registrando la masa de permeado en función del tiempo para cada una de las diferencias de presión aplicada.

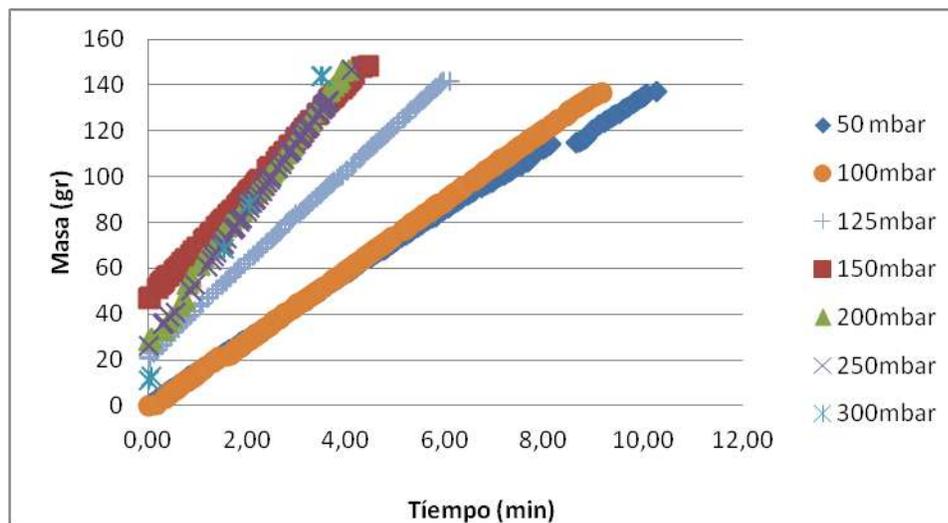


Gráfico N° 1: Prueba de permeabilidad para la membrana PVDF hidrofílica  $0.22\mu\text{m}$ .

En el Gráfico N°1 se observa que a medida que aumenta la diferencia de presión transmembrana, la masa de agua ultra pura que pasa a través de la membrana aumenta. Las pendientes de las rectas indican el flujo másico para cada caso, y estos valores van desde  $13.46\text{ g/min}$  para la diferencia de presión más baja, hasta  $38.00\text{ g/min}$  para una diferencia de presión de 200mbar. Para diferencias de presión de 200mbar en adelante, se observa que las rectas son prácticamente iguales, lo que indica que desde 200mbar el flujo másico se hace constante. Estos resultados serán comparados en secciones siguientes con los resultados obtenidos al hacer pasar una emulsión a través de la membrana.

Para el caso de la membrana PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$ , el flujo másico de agua ultra pura no pudo ser reportado por el computador para ninguna de las diferencias de

presiones utilizadas para la membrana anterior. Los flujos para este caso eran altos y continuos, y esto no permitía que la balanza se estabilizara y pudiese reportar los datos en el programa. Esto indica que al aumentar el diámetro de poro el flujo másico también aumenta. Para el filtro de cerámica se realizaron pruebas con agua y queroseno, ya que con este se prepararon tanto emulsiones O/W como W/O.

Todas las membranas y el filtro de cerámica presentaron la misma tendencia en el estudio de la permeabilidad. Los resultados que arrojan el Gráfico N°1 y 2, y los obtenidos para el resto de las membranas se reportan en la siguiente tabla. El flujo volumétrico superficial se determinó con el flujo másico reportado por los gráficos correspondientes a la masa en función del tiempo, las densidades de los fluidos y el área efectiva de la membrana.

Tabla N° 16: Resultados para las pruebas de permeabilidad realizadas.

MEMBRANA	FLUJO VOLUMETRICO SUPERFICIAL (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )		DIFERENCIA DE PRESIÓN APLICADA (bar)	
	Flujo mínimo	Flujo máximo	ΔP mínimo	ΔP máximo
PTFE hidrofílica (0.2μm)	5.30	7.88	0.01	0.05
PTFE hidrofóbica (0.2μm)	1.38	3.00	0.05	0.15
PVDF hidrofílica (0.22μm)	2.53	7.16	0.05	0.30
PVDF hidrofóbica (0.22 μm)	1.28	2.60	0.05	0.25
Filtro de cerámica (con agua ultra pura)	1.05	10.04	0.05	0.15
Filtro de cerámica* (con agua destilada)	1.58	3.15	0.80	1.2
Filtro de cerámica* (con queroseno)	0.67	0.92	0.80	1.2

\*Estas pruebas presentan un margen de error, ya que se realizaron con el filtro sucio.

En la Tabla N°16 se observa que para las membranas hidrofóbicas donde se hizo permear el queroseno, el flujo volumétrico superficial presenta menores valores que para las membranas hidrofílicas donde se hizo permear agua ultra pura. Además se observa que las diferencias de presión aplicadas no superan los 0.3 bar, a excepción de las pruebas realizadas para el filtro de cerámica con agua destilada y queroseno, para las cuales el filtro se encontraba sucio.

Para el filtro de cerámica, estas pruebas permitieron orientar la afinidad de la cerámica, para ello se hizo pasar agua, queroseno o aceite vegetal a través del filtro, mostrando los resultados obtenidos en el siguiente gráfico.

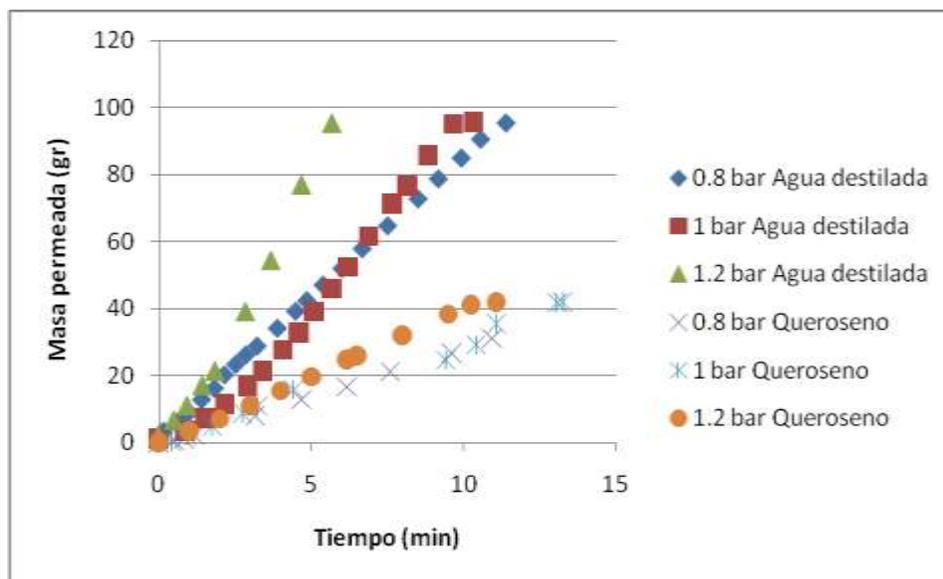


Gráfico N° 2: Prueba de permeabilidad con agua y queroseno para el filtro de cerámica (después de usar).

En el Gráfico N°2 se observa que para el queroseno los flujos máxicos son menores que para el agua, indicando que el filtro presenta mayor afinidad por el agua. Para el caso del aceite vegetal, este no pudo pasar a través del filtro a ninguna diferencia de presión, ratificando la menor afinidad hacia la fase oleosa. La diferencia de presión aplicada para esta prueba de permeabilidad fue mucho mayor a las que se presentan para las pruebas anteriores, demostrando que el ensuciamiento del filtro altera la permeabilidad del mismo.

Las pruebas de permeabilidad están relacionadas con la presión crítica, la cual es indispensable determinar, de manera de poder establecer la diferencia de presión a aplicar y la influencia que esta pueda traer en la formación de la emulsión fina.

#### **4.4.2 Presión crítica**

Park, et al., (2001), establecen que para determinar la presión crítica de manera analítica en situaciones donde los diámetros de gota de la emulsión gruesa son mucho mayores al diámetro de poro de la membrana, la presión crítica es igual a la presión capilar utilizada en la técnica de emulsionar con membranas de manera directa (Ecuación 12). En todos los casos estudiados en este trabajo especial de grado los diámetros de gotas obtenidos para las emulsiones gruesas presentaron diámetros mayores a los diámetros de poro de las membranas poliméricas. Por esta razón se determina que la presión crítica es igual a la presión capilar. La ecuación que representa a la presión capilar está en función de la tensión interfacial entre la fase acuosa y la fase oleosa, el diámetro de poro de la membrana y el ángulo de contacto entre la fase dispersa y la superficie de la membrana, para determinar esta última se necesitan equipos o instrumentos no disponibles en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas. Se supone entonces que la membrana está totalmente mojada por la fase continua y que el ángulo de contacto ( $\theta$ ) tiende a cero, además Vladislavljević y Shubert (2003) establecen que la tensión interfacial entre el agua y el queroseno es de  $8 \cdot 10^{-3}$  N/m (no se calculó por daños en el equipo) y de esta manera se logra calcular un aproximado a la presión crítica teórica (Tabla N°17).

La presión crítica se determinó de manera experimental, realizando pruebas de permeabilidad, esta vez haciendo pasar a la fase dispersa a través de la membrana bajo distintas diferencias de presión. Graficando el flujo volumétrico superficial con respecto a la diferencia de presión aplicada, la presión crítica corresponde al punto donde la curva intercepte al eje correspondiente a la diferencia de presión (flujo volumétrico superficial = 0) (Vladislavljević y Shubert, 2003). El flujo volumétrico superficial se calculó con la pendiente de la curva de masa con respecto al tiempo, utilizando los valores de área efectiva de la membrana y la densidad de la emulsión.

El siguiente gráfico muestra la variación del flujo volumétrico superficial en función a la diferencia de presión aplicada, para la membrana de PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$  y para el filtro de cerámica. Para la membrana hidrofílica se hizo pasar queroseno a través de la membrana a diferencias de presiones desde 100 a 300 mbar, y para el caso del filtro de cerámica se hizo pasar agua ultra pura a diferencias de presiones desde 50-150 mbar (esta prueba se realizó con el filtro sin usar). A través del filtro también se debió pasar queroseno, para estimar la presión crítica en el caso de las emulsiones O/W preparadas con este filtro, pero al momento de realizar esta prueba el filtro presentó ensuciamiento debido al paso de las emulsiones, por tanto los resultados que se obtuvieran no serían confiables, ya que como se muestra en el Gráfico N°2 las diferencias de presión requeridas para el paso del queroseno a través del filtro sucio estaban sobre 0.8 bar.

Se selecciona el filtro de cerámica y la membrana PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$  para esta prueba, debido a que no se obtuvieron resultados con las membranas poliméricas hidrofóbicas PTFE ( $0.2\mu\text{m}$ ) y PVDF ( $0.22\mu\text{m}$ ), y para las membranas hidrofílicas PTFE ( $0.2\mu\text{m}$ ) y PVDF ( $0.22\mu\text{m}$ ) ya se conocen las presiones críticas (Matos, 2009).

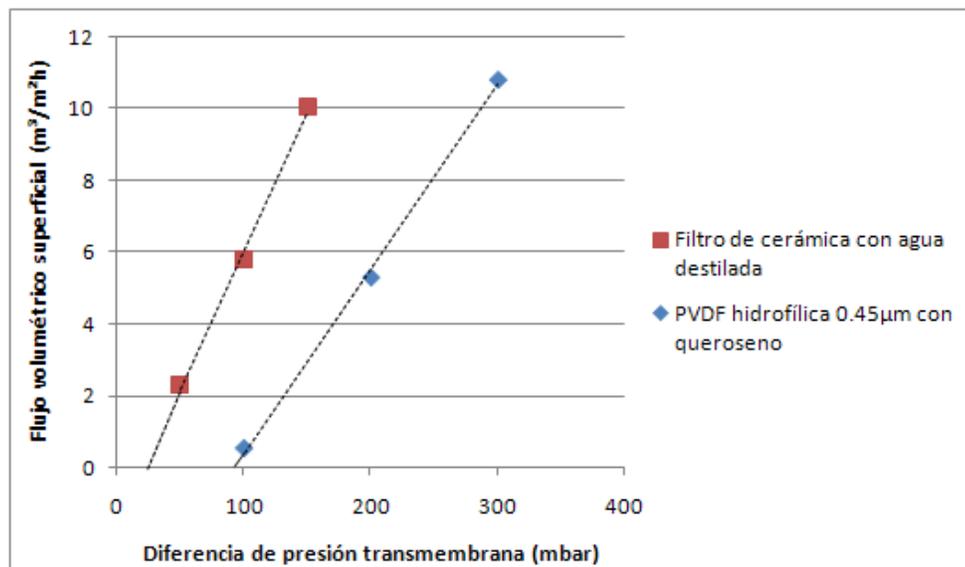


Gráfico N° 3: Flujo volumétrico superficial en función a la diferencia de presión aplicada en pruebas de permeabilidad con fase dispersa, para la determinación de la presión crítica.

Del Gráfico N°3 se puede obtener que para el filtro de cerámica con agua destilada, la presión crítica corresponde a 22 mbar aproximadamente, esta presión crítica corresponde a las emulsiones W/O y ciertamente para la producción de estas emulsiones se utilizaron diferencias de presión mayores a la presión crítica reportada, alcanzando diferencias de presión desde 1 a 1.4 bar (Tabla N°19). Para el caso de la membrana PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$  la presión crítica experimental corresponde a 93 mbar, de igual manera las diferencias de presión utilizadas para emulsionar con este tipo de membrana iban desde 0.4 hasta 1.4 bar (Tabla N°18).

Para el caso de la membrana de PVDF hidrofílica de  $0.22\mu\text{m}$  la presión crítica obtenida al hacer pasar queroseno a través de la membrana corresponde a 1 bar (Matos, 2009). Efectivamente, en el caso de las emulsiones O/W preparadas con la membrana PVDF hidrofílica de  $0.22\mu\text{m}$ , se requirieron diferencias de presiones mayores a 1 bar, para que la emulsión comenzara a pasar por la membrana. Para todos los casos donde se uso esta membrana, se empleó una diferencia de presión de 1.4 bar, la cual era la máxima diferencia de presión que se podía aplicar. Debido a que la diferencia de presión aplicada no es mucho mayor a la presión crítica, se espera que el diámetro de gotas de la emulsión fina sea mayor al diámetro de poro (Vladisavljević, 2003).

La siguiente tabla muestra las presiones críticas determinadas analíticamente y experimentalmente para cada una de las membranas utilizadas.

Tabla N° 17: Presión crítica determinada de manera analítica y experimental para las membranas utilizadas.

Membrana	Presión crítica teórica (bar)	Presión crítica experimental (bar)	Desviación (%)
PTFE hidrofílica (0.2 $\mu$ m)	1.60	1*	37.5
PVDF hidrofílica (0.22 $\mu$ m)	1.44	1*	30.5
PVDF hidrofílica (0.45 $\mu$ m)	0.72	0.093	87.8
Filtro de cerámica	No se conoce el diámetro de poro	0.022	-

\*Resultados obtenidos en el Trabajo Especial de grado de Matos, T. 2009.

En la Tabla N°17 se observa que existe diferencia entre los valores teóricos y los experimentales, por lo que se hace necesario, realizar mayor cantidad de pruebas para comprobar de manera experimental la presión crítica de cada una de las membranas, también es necesario destacar, que para el valor teórico se aproximó el valor correspondiente al ángulo de contacto y se tomó la tensión interfacial referida en la bibliografía (Vladislavljević y Shubert, 2003), por tanto es necesario determinar con mayor exactitud estos valores para obtener un valor teórico más acertado. Para todos los casos se tomaron en cuenta las presiones críticas obtenidas de manera experimental. Después de determinada la presión crítica, es posible establecer el rango de diferencia de presión necesaria para emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado.

Luego de realizar las pruebas de permeabilidad a las membranas, estas se emplean para emulsionar según sus características. Las membranas representan un factor importante en la técnica en estudio, por lo que es necesario conocer sus características.

#### **4.4.2 Membranas utilizadas**

Para las emulsiones O/W se utilizaron las membranas hidrofílicas reportadas en el capítulo anterior y además se usó el filtro de cerámica. Para las emulsiones W/O se utilizó únicamente el filtro de cerámica para todos los casos, porque para las membranas PVDF y PTFE hidrofóbica de  $0.22\mu\text{m}$ , la emulsión no era capaz de pasar a través de la membrana, posiblemente porque los poros eran muy pequeños y por impedimentos del equipo no era posible aumentar la diferencia de presión a más de 1.4 bar. La ausencia de inversión de fases se evaluó para todos los casos, debido a que este filtro presenta mayor afinidad por la fase acuosa que por la fase oleosa.

Es importante destacar que las membranas utilizadas para este trabajo de investigación presentan tamaños de poro menores a los reportados en la bibliografía, los cuales presentan un valor máximo aproximado de  $10\mu\text{m}$  en la mayoría de los casos, y por esta razón se deben tomar en cuenta varios aspectos, principalmente la diferencia de presión transmembrana, ya que mientras menor sea el diámetro de poro mayor será la presión crítica y por tanto mayor la diferencia de presión requerida (Vladisavljević, et al., 2004).

Luego de conocer las características de las membranas a utilizar y el sistema a emplear para cada una de las membranas, fue indispensable establecer las características de operación del equipo, para emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado.

#### **4.5 EMULSIONAR CON MEMBRANAS**

Para emulsionar con membranas y la técnica del pre-mezclado fue necesario contar con la emulsión gruesa y la membrana correspondiente. El Filtratest es el equipo que permitió hacer pasar la emulsión gruesa a través de la membrana, gracias a una diferencia de presión ejercida por la presencia de nitrógeno en la celda. Las formulaciones empleadas, la diferencia de presión aplicada, el flujo volumétrico superficial y el tipo de membrana, representan factores importantes en la producción de emulsiones con membrana, ya que estos son capaces de variar las características

de la emulsión fina producida. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para las emulsiones O/W producidas, de acuerdo a las condiciones de operación establecidas.

Tabla N° 18: Características de operación y resultados de la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado.

Emulsión N°	Membrana hidrofílica	Diferencia de presión (bar)	Pasos	Último paso		Flujo volumétrico superficial ( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Relación entre diámetro de gota y diámetro de poro dg/dp	Observaciones
				Span	Diámetro promedio de gotas ( $\mu\text{m}$ )			
85	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	0.6	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS La emulsión no pasó por la membrana
86	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS La emulsión no pasó por la membrana
87	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS La emulsión no pasó por la membrana
88	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS Se formó una torta de emulsión en la membrana
89	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	2	1.180	2.648	0.10-0.66	5.88	Surfactante: SDS En el tercer paso la emulsión no paso. Con cambio de membrana en cada paso
106	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	2	7.640	57.002	0.14-0.45	126.67	Surfactante: SDS Emulsión bimodal
107	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1.2	1	2.082	56.179	0.10	124.84	Surfactante: SDS Emulsión bimodal
108	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1.2	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS Se rompió la membrana.
109	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1.4	2	2.498	17.037	0.12-0.54	37.86	Surfactante: SDS Emulsión bimodal
110	PTFE 0.2 $\mu\text{m}$	1.4	1	-	-	-	-	Surfactante: SDS La emulsión no pasó por la membrana

Tabla N° 18: Características de operación y resultados de la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado. (Continuación)

Emulsión N°	Membrana hidrofílica	Diferencia de presión (bar)	Pasos	Último paso		Flujo volumétrico superficial ( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Relación entre diámetro de gota y diámetro de poro $d_g/d_p$	Observaciones
				Span	Diámetro promedio de gotas ( $\mu\text{m}$ )			
90	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	4	0.68	1.885	0.04-0.67	4.18	Surfactante: NFE 15
91	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$ .	1.4	1	-	-	-	-	Surfactante: NFE 15 La emulsión no pasó por la membrana
92	PTFE 0.2 $\mu\text{m}$	1.4	1	-	-	-	-	Surfactante: NFE 15 La emulsión no pasó por la membrana
101	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	4	0.679	1.856	1.07-3.89	4.12	Surfactante: NFE 15
102	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	1.4	1	3.499	10.767	0.86	48.94	Surfactante: NFE 15.
103	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	2	0.694	2.191	0.09-0.39	4.86	Surfactante: NFE 15
104	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	3	0.681	1.906	0.07-1.62	4.23	Surfactante: NFE 15 Se cambió la membrana en cada paso
105	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	5	0.750	2.205	0.27-0.96	4.90	Surfactante: NFE 15
121	Filtro de cerámica	1.4	2	1.407	3.627	1.15-1.33	-	Surfactante: NFE 15
93	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	3	0.729	1.477	0.11-0.81	3.28	Surfactante: NFE 10
94	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	0.4	3	0.681	1.876	0.40-0.63	4.16	Surfactante: NFE 10
95	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	1.4	5	0.787	1.075	0.49-1.56	4.88	Surfactante: NFE 10
96	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	0.4	3	0.693	2.326	0.48-1.52	5.16	Surfactante: NFE 10
99	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	1.4	1	6.886	4.120	0.45-1.34	18.72	Surfactante: NFE 10

Tabla N° 18: Características de operación y resultados de la producción de emulsiones O/W con membranas y la técnica del pre-mezclado (Continuación).

Emulsión N°	Membrana hidrofílica	Diferencia de presión (bar)	Pasos	Último paso		Flujo volumétrico superficial ( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Relación entre diámetro de gota y diámetro de poro dg/dp	Observaciones
				Span	Diámetro promedio de gotas ( $\mu\text{m}$ )			
100	PTFE 0.2 $\mu\text{m}$	1	1	2.104	10.844	1.07-1.23	54.22	Surfactante: NFE 10
120	Filtro de cerámica	1	3	1.124	3.457	0.62-0.13	-	Surfactante: NFE 10
111	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	0.6	2	0.757	2.152	0.54-0.42	4.78	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
112	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	5	0.704	1.654	0.60-1.41	3.67	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
113	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	1.4	6	0.728	1.322	0.70-1.08	6.01	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
114	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1	4	0.718	1.570	0.67-1.30	3.48	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
116	PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	1.4	3	0.722	1.504	0.71-1.4	3.34	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
117	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	1.4	4	0.730	1.203	0.74-1.62	5.46	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10
118	PVDF 0.22 $\mu\text{m}$ .	1.4	4	0.730	1.029	0.60-0.89	4.67	Surfactantes: NFE 15 y NFE 10

Para las emulsiones W/O, todas fueron elaboradas con el filtro de cerámica bajo las condiciones que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla N° 19: Emulsiones W/O elaboradas con el filtro de cerámica bajo diferentes condiciones de operación

Emulsión N°	Diferencia de presión ( bar)	Pasos	Flujo volumétrico superficial ( $m^3m^{-2}h^{-1}$ )	Observaciones
123	1	3	0.13-0.62	Surfactante: NFE 4 Flujo volumétrico alto
124	1	3	1.33-2.58	Surfactante: NFE 6 Flujo volumétrico alto
125	1.4	-	-	Surfactante: Span80 No pasó por la membrana.
126	1.4	3	0.34-0.015	Surfactante: PGPR Fluido viscoso. Paso lento por la membrana.
127	1.4	1	1.56-2.27	Surfactante: PGPR Fluido viscoso. La membrana se tapó luego del 1er paso.

Como se dijo anteriormente, las emulsiones producidas con membranas dependen de la formulación, diferencia de presión, y el tipo de membrana, por lo que esta discusión se desglosará en segmentos, donde se aprecien cada uno de estos aspectos, aunque en la mayoría de los casos se hace inevitable relacionarlos.

#### 4.5.1 Formulación

Para las emulsiones O/W, en la Tabla N° 18 se observa que desde la emulsión 85 hasta la emulsión 88, la emulsión no pasó a través de la membrana, estas estaban elaboradas con 2% p/p de SDS como surfactante, y al momento de hacer pasar por la membrana, primero pasaba una parte muy clara de la emulsión, que sería principalmente agua y luego quedaba una especie de torta dentro de la celda con la mayor parte del queroseno, para muchos casos se determinó la distribución de tamaño de gotas de la parte que lograba pasar por la membrana, sin embargo estos no son datos confiables, ya que al quedar gran parte del queroseno en la celda, la formulación obtenida se ve alterada. Esto se pudo deber a que el surfactante utilizado es iónico y pudo tener interacciones con la membrana, evitando así el paso completo

de la emulsión a través de la membrana. Siguiendo las recomendaciones de la bibliografía se elaboraron nuevas formulaciones con menor contenido de SDS, correspondiente a las emulsiones 106 hasta la emulsión 110, para estos casos primero pasó una parte clara de la emulsión y luego pasó la parte con mayor contenido de queroseno, evitando la formación de la torta pero produciendo emulsiones bimodales polidispersas.

Para el caso donde se usó como surfactante el NFE 15, sólo se obtuvieron resultados favorables con la membrana de mayor tamaño de poro (PVDF hidrofílica 0.45 $\mu$ m) (Emulsiones 90, 101, 103, 104 y 105), utilizando diferencias de presiones por encima de la presión crítica (Tabla N°17), para los casos donde se usaron las membranas de menor tamaño de poro es necesario emplear diferencias de presión mayores y así poder hacer pasar la emulsión de manera efectiva. En el caso de la emulsión 102 se utilizó una membrana de 0.22 $\mu$ m de poro y 1%p/p de NFE 15 como surfactante, y para este caso la emulsión logró pasar por la membrana, debido a la baja concentración del surfactante en la emulsión, sin embargo la emulsión resultante tenía un tamaño de gotas superior a los casos donde se utilizó la membrana de poros más grande, por lo que sería necesario aplicar una diferencia de presión mayor a 1.4 bar, para lograr la monodispersidad de la emulsión.

Con el NFE 10 como surfactante, la mayoría de los resultados resultaron favorables, empleando ambas membranas PVDF hidrofílicas, pudiendo así aplicar la técnica de manera exitosa a pesar de que no fue posible llevar la diferencia de presión a valores mayores a 1.4 bar. Entre los mejores resultados obtenidos se encuentra la emulsión 95, elaborada con 2% p/p de NFE 10 y la membrana PVDF hidrofílica de 0.22 $\mu$ m, bajo una diferencia de presión de 1.4 bar y 5 pasos por la membrana, obteniendo uno de los menores tamaños de gotas de fase dispersa, y esto fue posible gracias a que se usó la membrana de poros más pequeño, con la diferencia de presión máxima posible, sin embargo para las emulsiones 99 y 100 para las que se usaron membranas con diámetros promedio de poro pequeños y diferencias de presiones elevadas, no se obtuvieron buenos resultados, y la diferencia entre estas emulsiones y la emulsión 95

fue el contenido de surfactante, ya que para la mejor emulsión (emulsión 95) se usó un 2% p/p y para las emulsiones 99 y 100 sólo se usó 1% p/p. Por los resultados obtenidos se establece que el diámetro de poro de la membrana, la diferencia de presión transmembrana y la formulación, representan aspectos importantes para la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado.

Utilizando la mezcla de NFE 10 y NFE 15 también se obtuvieron resultados favorables (Emulsiones 111 a 118), especialmente para la emulsión 118 con la que se obtuvo el menor diámetro de gotas. Con estos resultados se demuestra que la mezcla de dos surfactantes, es capaz de mejorar la formación de la emulsión (Salager, 2007)

Para el filtro de cerámica se emplearon las formulaciones correspondientes a las emulsiones 95 y 101, las cuales arrojaron los resultados más favorables haciendo uso de las membranas poliméricas. Para las dos emulsiones elaboradas con el filtro de cerámica (emulsiones 120 y 121) se lograron emulsiones con diámetros de gotas de fase dispersa un poco mayores a  $3\mu\text{m}$ , con un span mayor a 1. Comparando la emulsión 121 y la emulsión 101, ambas preparadas con la misma formulación, se observa que para la primera (con filtro de cerámica) se aplicó una diferencia de presión de 1.4 bar, mayor a la diferencia de presión aplicada para la emulsión 101 (1bar), y a pesar de esto la emulsión 121 presentó un diámetro promedio de gotas y un span de casi 2 veces mayor al obtenido para la emulsión 101, con estos resultados se presume que el filtro es poroso y por esa razón no se logran emulsiones monodispersas.

En el caso de las emulsiones W/O (Tabla N°20), se observa que la emulsión 125 fue la única que no logró pasar por el filtro, esto posiblemente ocurre debido al surfactante utilizado (Span 80), el cual es iónico y probablemente interaccione con el filtro, impidiendo el paso de la emulsión a través del mismo, sin embargo esto no es posible afirmar porque no se conocen características suficientes del filtro utilizado. De igual manera luego del primer paso de la emulsión 127, el filtro se tapó

impidiendo el paso de cualquier otra emulsión, por tanto para el filtro de cerámica se presenta un factor de ensuciamiento que altera los resultados obtenidos.

#### 4.5.2 Diferencia de presión transmembrana

De las Tablas N° 18 y 19, se observa que para todas las emulsiones O/W y W/O producidas, la diferencia de presión aplicada es mayor a la presión crítica correspondiente a la membrana utilizada (Tabla N°17) y por ende la emulsión para la mayoría de los casos pasó a través de la membrana. Para ninguno de los casos se pudo utilizar una diferencia de presión mayor de cuatro veces la presión crítica.

En la Tabla N°19, se puede observar que para las emulsiones W/O la diferencia de presión transmembrana mínima aplicada fue de 1 bar, y a pesar de que no se pudieron realizar pruebas de distribución de tamaño de gotas para estas emulsiones porque el equipo no lo permitía, se observó mediante el microscopio la reducción de diámetros de gotas en cada paso por la membrana. En las imágenes microscópicas que se presentan a continuación se observan las fotografías obtenidas para la emulsión 123 (W/O).

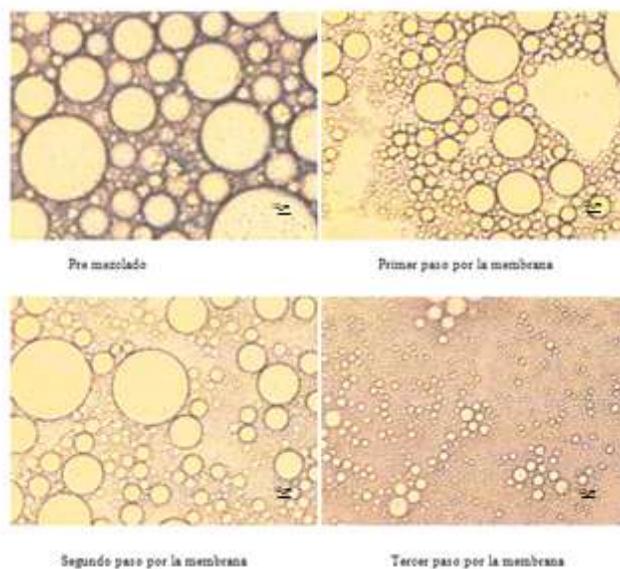


Figura N° 25: Emulsión 123 (W/O) producida con membranas y la técnica del pre-mezclado (zoom 20x)

En la Figura N° 25 se observa la diferencia de tamaños, entre las gotas de fase dispersa de la emulsión gruesa y el primer paso por la membrana. Estas imágenes demuestran que la técnica del pre-mezclado también aplica para las emulsiones W/O, ya que al pasar la emulsión gruesa por la membrana es posible lograr la disminución del tamaño de gotas.

Para analizar la influencia de la diferencia de presión transmembrana sobre las características de la emulsión fina, se seleccionaron las emulsiones O/W 93 y 94, las cuales presentan la misma formulación y las mismas condiciones de operación y sólo difieren en la diferencia de presión aplicada. En la siguiente tabla se observan las características obtenidas para ambas emulsiones.

Tabla N° 20: Características obtenidas para las emulsiones 93 y 94 (PVDF hidrofílicas 0.45 $\mu$ m).

Características	Emulsión N° 93 (1bar)				Emulsión N° 94 (0.4bar)			
	Pre-emulsión	1er Paso	2do Paso	3er Paso	Pre-emulsión	1er Paso	2do Paso	3er Paso
<b>Diámetro promedio de gota (<math>\mu</math>m)</b>	27.647	2.764	2.283	1.477	32.011	3.192	2.795	1.876
<b>Span (adim)</b>	1.993	0.773	0.762	0.729	1.686	0.763	0.678	0.681
<b>Flujo volumétrico superficial (<math>m^3m^{-2}h^{-1}</math>)</b>	-	0.82	0.53	0.51	-	0.63	0.42	0.40

En la Tabla N°20 se observa que para ambas emulsiones se realizaron 3 pasos por la membrana, donde cada uno de los pasos por la membrana fue realizado aplicando la misma diferencia de presión establecida para el primer paso, y es evidente que luego

del primer paso por la membrana el diámetro de gota se reduce para ambas emulsiones.

Para cada uno de los pasos por la membrana el diámetro de gotas promedio de la emulsión 93 es menor que para la emulsión 94. Estos resultados indican que para la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado a una diferencia de presión constante, el diámetro de gotas promedio de fase dispersa se hace más pequeño a medida que se aumenta la diferencia de presión, y la medida de amplitud de la distribución de tamaño de gotas (span) aumenta ligeramente con la diferencia de presión.

En el caso del flujo volumétrico superficial se observa que a medida que aumenta el número de pasos para ambas membranas el flujo disminuye y esto posiblemente ocurre debido al ensuciamiento de las membranas, por otro lado se hace evidente que para la emulsión 93 elaborada a mayor diferencia de presión, el flujo volumétrico superficial es mayor que para la elaborada a menor diferencia de presión, lo que es favorable para aumentar la producción. De los resultados obtenidos se puede determinar que la diferencia de presión aplicada es directamente proporcional al flujo volumétrico superficial.

Se sabe que a medida que aumenta el diámetro promedio de poro, la presión crítica de la membrana disminuye, y además mientras mayor sea la diferencia de presión transmembrana con respecto a la presión crítica, la probabilidad de conseguir emulsiones con diámetros promedios de gota más pequeño es mayor, es decir, para membranas de mayor tamaño de poro la diferencia de presión requerida para obtener emulsiones con diámetro de gotas menores al tamaño de poro, es menor que para una membrana de poro más pequeña. La relación entre el diámetro de gota y el diámetro de poro establecida en el capítulo anterior, fue tomada de la investigación realizada por Vladislavljević, et al., (2004), donde usaban membranas con un diámetro de poro mayor a  $10\mu\text{m}$  y una diferencia de presión de hasta 3 bar, y de esta manera obtenían un diámetro promedio de gota menor al diámetro de poro, pero para esta

investigación el diámetro de poro es veinte veces más pequeño y por tanto se requiere una diferencia mayor a 3 bar para lograr un diámetro de gota menor al diámetro de poro, lo cual no es posible conseguir haciendo uso del Filtratest. Por tanto el diámetro de gota objetivo establecido sólo representa una referencia, destacando así que es razonable obtener relaciones entre el diámetro de gota y el diámetro de poro mayores al intervalo reportado por el autor citado (0.68-1.25). El diámetro de gota objetivo se estudiará con más detenimiento en la siguiente sección.

#### **4.5.3 Diámetro de gota objetivo**

Para las emulsiones O/W preparadas con la membrana de poro más grande (PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$ ), la diferencia de presión mínima aplicada fue de 0.4 bar, la cual es casi cuatro veces mayor a la presión crítica experimental establecida (Tabla N°17), sin embargo no es lo suficientemente grande para obtener diámetros de gota menores al diámetro de poro y para una diferencia de presión de 1.4 bar, tampoco fue posible lograr la relación entre diámetro de gota y diámetro de poro reportada en la bibliografía (Vladislavljević, et al.,2004).

A pesar de que no se logró obtener la relación entre diámetro de gota y diámetro de poro establecida, se observa que para las mejores emulsiones esta presenta valores desde 3.28 hasta 6.01. Comparando estos resultados con los obtenidos para la técnica de emulsionar directamente con membranas, se establece que con la técnica del pre-mezclado este valor se reduce en un 40% para el peor de los casos, lo que indica que con la técnica del pre-mezclado es posible obtener diámetros promedio de gota mucho menores a los obtenidos para la emulsión directa, utilizando las mismas membranas y las mismas formulaciones (Hidalgo, 2009 y Matos, 2009).

Por otro lado, el span obtenido para las emulsiones O/W con resultados más favorables, es comparado con el span reportado en los antecedentes (Tabla N°2), y de esta comparación se observa que los valores entran dentro del intervalo citado, ya que para este trabajo especial de grado el span se encontró entre 0.679 y 0.757 y en la

bibliografía se reportan valores desde 0.4 hasta 0.9 (Vladislavljević G.T y William R,2005).

El número de pasos por la membrana influyen significativamente en la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado, ya que por cada paso por la membrana es posible reducir el tamaño de gota como se muestra en la siguiente sección.

#### **4.5.4 Número de pasos por la membrana**

Para determinar el número de pasos por la membrana que debía realizar cada una de las emulsiones, era necesario determinar la distribución de tamaño de gota y la microscopía óptica, para la emulsión resultante de cada uno de los pasos, y de acuerdo a esta se tomaba la decisión de pasar la emulsión nuevamente por la membrana o no. Para determinar el momento en que se dejaba de pasar la emulsión a través de la membrana, era necesario que los análisis fisicoquímicos establecidos mostraran repetitividad en los resultados. Para el caso de las emulsiones W/O no fue posible utilizar el Mastersizer 2000, por ende se realizaron 3 pasos por la membrana para cada caso, ya que es el promedio presentado para las emulsiones O/W, y sólo se realizó la microscopía óptica para cada paso por la membrana como la imagen que se muestra en la sección anterior (Figura N°26).

El número de pasos obtenido para este trabajo especial de grado fue de 2 a 5 pasos por la membrana para las emulsiones O/W que arrojan los resultados más favorables, lo cual corresponde con la teoría presentada en los antecedentes (Vladislavljević, et al., 2004).

Efectivamente luego de cada paso por la membrana el diámetro promedio de gota disminuye, para todos los casos hasta el momento donde se mantiene constante y ya las condiciones de operación establecidas no son capaces de cambiar las características de la emulsión fina. Para demostrar la influencia del número de pasos en la emulsión fina se presenta el siguiente gráfico, correspondiente a la emulsión 95, para la que se realizaron 5 pasos por la membrana.

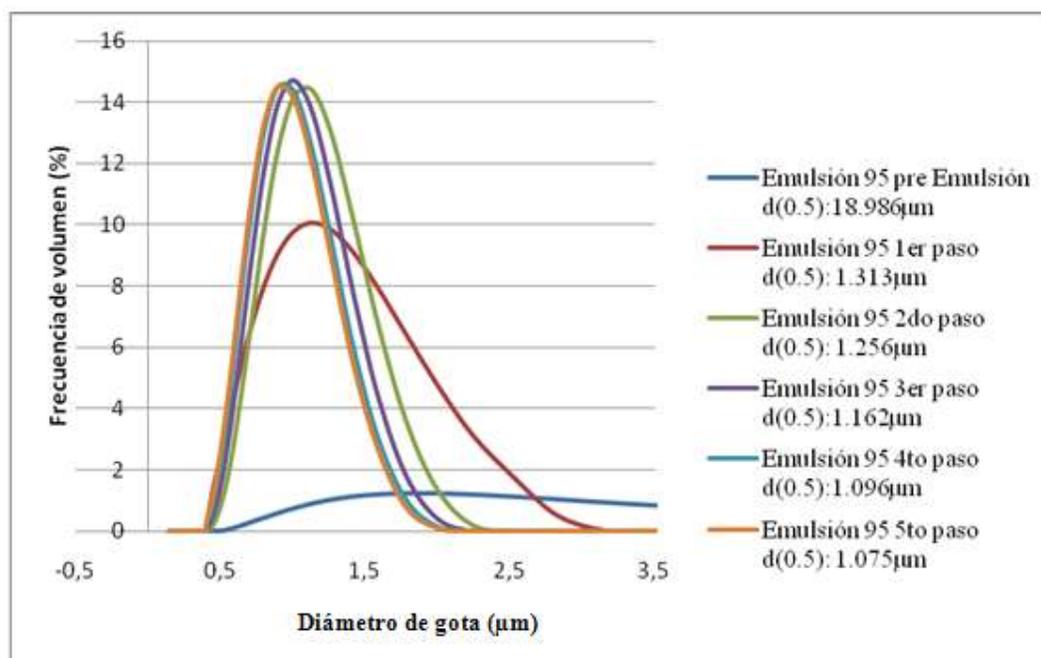


Gráfico N° 4 Distribución de tamaños de gotas en función al número de pasos por la membrana de la emulsión N° 95 usando la membrana hidrofílica de  $0.45 \mu\text{m}$ ,  $\Delta p$  de 1 bar, con 1 % p/p de NFE 10.

En el Gráfico N°4 se puede observar que para el primer paso por la membrana el diámetro de gota disminuye significativamente desde  $18.986 \mu\text{m}$  hasta  $1.313 \mu\text{m}$ , lo que demuestra que la membrana ciertamente afina el diámetro promedio de gota, luego para el segundo paso por la membrana la disminución en el diámetro de gota se hace menos evidente, sin embargo muestra cambios significativos. Entre el segundo y el cuarto paso ya los cambios son más leves pero ocurren, y finalmente entre el cuarto y el quinto paso ya la diferencia es despreciable, razón por la cual se detiene el proceso para la elaboración de esta emulsión.

Para el caso de la microscopía óptica, de igual manera se observa la reducción del tamaño de gotas en cada paso. En la siguiente imagen se presentan las fotografías obtenidas para la emulsión 95, en cada uno de sus pasos por la membrana.

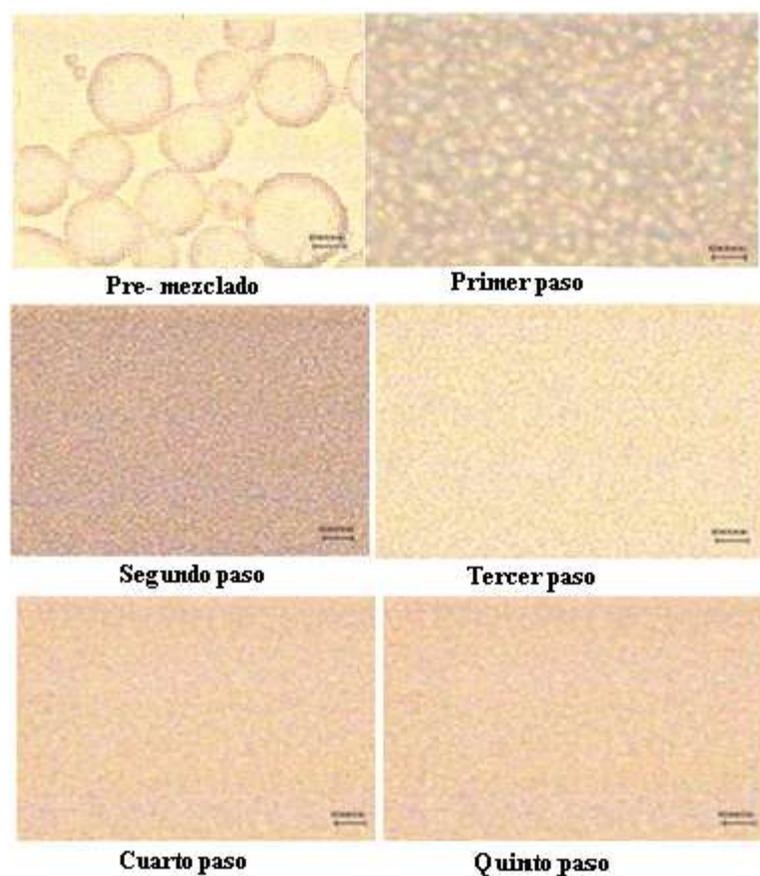


Figura N° 26: Microscopia óptica de la emulsión N° 95 donde se muestra la diferencia del tamaño de gotas en función del número de pasos( zoom 50x). Membrana PVDF hidrofílica 0.22 $\mu$ m, 1.4 bar.

En la Figura N°26 se observa claramente como se reduce el diámetro de gota hasta el cuarto paso, corroborando nuevamente pero ahora de manera visual, el efecto del paso por la membrana en las emulsiones finas obtenidas.

Dependiendo de la formulación, el tipo de membrana, la diferencia de presión aplicada, el número de pasos y la distribución de tamaño de gotas, el flujo volumétrico superficial puede variar, y este último punto es importante evaluar en la producción de emulsiones con membrana y la técnica del pre-mezclado, ya que esta característica representa una de las grandes ventajas que posee esta técnica sobre la técnica de emulsionar directamente con membranas.

#### 4.5.5 Flujo volumétrico superficial

En la Tabla N°18 se observa un intervalo de valores para el flujo volumétrico superficial, y esto se representa de esta manera ya que este varía con respecto al número de pasos. Para este trabajo especial de grado se logra un flujo volumétrico superficial de  $0.07-3.89 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  para las emulsiones con resultados más favorables, al comparar este valor con los valores reportados en las Tablas N°1, 2 y 4, se observa que el valor obtenido para este estudio se encuentra dentro de los valores referidos, demostrando una vez más que la producción de emulsiones con membrana y la técnica del pre-mezclado desarrollada en este trabajo especial de grado se realizó de manera exitosa (Vladislavljević G.T y William R, 2005).

Comparando los resultados obtenidos en este estudio y los resultados que se presentan para el estudio de emulsionar directamente con membrana (Hidalgo, 2009 y Matos, 2009), se determina que el flujo volumétrico superficial es hasta siete veces mayor para el caso del pre mezclado, lo que indica que efectivamente la técnica de emulsionar con membranas y pre-mezclado, favorece al aumento de la producción de las emulsiones y mejora las características de la emulsión producida.

El mayor flujo volumétrico superficial reportado se logró con la membrana de PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$ , para la cual no se pudo estimar el flujo volumétrico superficial en las pruebas de permeabilidad porque el flujo era muy alto y la balanza no lograba estabilizarse. Comparando el flujo volumétrico superficial obtenido para las pruebas de permeabilidad (Tabla N°17) y el obtenido para el paso de las emulsiones por la membrana (Tablas N°18 y 19), se observa que en el caso de las membranas poliméricas el flujo volumétrico superficial presente en las prueba de permeabilidad, es hasta 7 veces mayor que el obtenido cuando se hace pasar la emulsión, lo que indica que la velocidad de permeado de estas membranas varía en presencia de la emulsión. Para el filtro poroso se observa un flujo volumétrico superficial en la prueba de permeabilidad 3 veces mayor al obtenido cuando se hace pasar la emulsión.

El flujo volumétrico superficial debe aumentar con el número de pasos, sin embargo en muchos casos esto no ocurrió, posiblemente debido al ensuciamiento de la membrana, sin embargo este efecto nunca alteró las características de la emulsión fina, ya que en cada paso por la membrana para todas las emulsiones O/W y W/O se comprobó que el diámetro de gotas se reduce al pasar a través de la membrana. Debido a la presencia de estos casos, donde el flujo volumétrico superficial disminuye por cada paso, es que se analiza el acondicionamiento y limpieza de la celda y las membranas, de manera de evaluar el ensuciamiento de las membranas a lo largo de la producción de emulsiones con membrana.

#### **4.5.6 Acondicionamiento y limpieza de la celda**

El mantenimiento y limpieza de la celda fue un factor importante al momento de realizar cada emulsión, el cual permitió determinar si existía o no ensuciamiento en la celda. La celda fue lavada con agua y jabón, siendo enjuagada con agua destilada para cada emulsión, de manera de remover restos de emulsiones anteriores. En la mayoría de los casos luego de cada paso por la membrana se desmontó la celda de bronce y se lavó con agua destilada en exceso sin desmontar ni cambiar la membrana. De manera de comparar la técnica se realizó emulsiones cambiando la membrana por paso y no cambiándola la membrana.

Para las emulsiones donde se empleó el NFE 10 como surfactante, la membrana no fue cambiada entre paso y paso, sólo se lavó con agua destilada en exceso, ya que no se observaba ningún daño en las mismas y no existía acumulación de la emulsión en la celda.

Utilizando el NFE 15 como surfactante se observó que existieron casos donde la emulsión gruesa no logro pasar gruesa elaborada con 2% p/p de dicho surfactante, y al realizarla a 1% p/p si logro pasar por la membrana la emulsión gruesa.

En la tabla N° 22 se comparan dos emulsiones elaboradas bajo la misma formulación y las mismas condiciones de operación, variando sólo el acondicionamiento de la celda, de manera de evaluar este ultimo.

Las emulsiones 103 y 104 poseen concentraciones de 2% p/p de NFE 15, se usaron membranas PVDF hidrofílicas de  $0.45\mu\text{m}$ , y se elaboraron a 1 bar, la única diferencia entre estas emulsiones fue que a la emulsión 103 no se le cambió la membrana en ningún paso, y para la emulsión 104 se realizaron cambios de membrana en cada paso por la membrana. Los resultados obtenidos para estas emulsiones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla N° 21: Comparación de las emulsiones O/W 103 y 104 con cambio y sin cambio de membrana en cada paso (2% p/p NFE 15, PVDF hidrofílica de  $0.45\mu\text{m}$ ).

Emulsión N°	Diámetro de gotas ( $\mu\text{m}$ )			Span			Flujo volumétrico superficial ( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )			Cambio de membrana
	1er Paso	2do paso	3er paso	1er Paso	2do Paso	3er paso	1er Paso	2do paso	3er paso	
103	3.584	2.191	-	0.860	0.694	-	0.40	0.09	-	Sin cambio
104	3.498	2.855	1.906	0.780	0.680	0.681	0.08	1.22	1.62	Se cambió la membrana en cada paso

En la Tabla N°21 se observa que para ambas emulsiones los valores de tamaño promedio de gota de la fase dispersa y el flujo volumétrico superficial, son bastante cercanos en el primer paso por la membrana, y para el segundo paso por la membrana se hace un poco más grande la diferencia en el diámetro promedio de gota, sin embargo sólo difieren en  $0.7\mu\text{m}$  aproximadamente. Para el caso del flujo volumétrico superficial, es evidente que para el caso donde no se realizó el cambio de membranas el flujo disminuyó significativamente en cada paso, mientras que para la emulsión 104 el flujo volumétrico superficial aumentó de manera significativa en cada paso. El ensuciamiento de la membrana se hace evidente con la disminución del flujo volumétrico superficial para la emulsión 103, evitando realizar el tercer paso por la membrana.

Con los resultados obtenidos para las emulsiones 103 y 104, se puede decir que el ensuciamiento disminuye el flujo volumétrico superficial, pero las características de

las emulsiones finas siguen siendo favorables hasta el punto donde se impide el paso por la membrana.

También es importante destacar que la velocidad de permeado de las membranas cambia con la presencia de la emulsión. Esto se demuestra observando las pruebas de permeabilidad realizadas al principio con la fase continua pura (Tabla N°17), donde las diferencias de presiones utilizadas en ese caso eran muy bajas, e iban desde 0.050 bar hasta una máxima de 0.3 bar para las membranas de poros más pequeños, y para la membrana de 0.45 $\mu$ m ni siquiera se pudieron tomar puntos a esas diferencias de presiones tan bajas, ya que el flujo másico era alto y la balanza no se estabilizaba. Comparando las pruebas de permeabilidad con el paso de las emulsiones 103 y 104 por la membrana, es evidente que a pesar de que las membranas utilizadas para este caso eran las de poros más grande, el flujo másico obtenido es hasta 10 veces menor que el obtenido en las pruebas de permeabilidad, sin considerar que las diferencias de presión aplicadas para el paso de las emulsiones fueron siempre mayores a las utilizadas para las pruebas de permeabilidad, por lo que se determina que la permeabilidad de las membranas cambia significativamente con la presencia de la emulsión gruesa.

Por otra parte, para el caso del filtro de cerámica, solo existía la posibilidad de lavar el filtro luego de cada paso y luego de culminar cada una de las emulsiones, ya que sólo se disponía de ese filtro para emulsionar. Para los casos de las dos emulsiones O/W realizadas con el filtro, este se lavó con exceso de agua destilada, y se realizó una prueba de permeabilidad con agua ultra pura luego de ser lavada, de manera de comprobar que el filtro se encontraba activo. En el siguiente gráfico se observa la permeabilidad del filtro antes de ser usado y luego de haber realizado las emulsiones O/W.

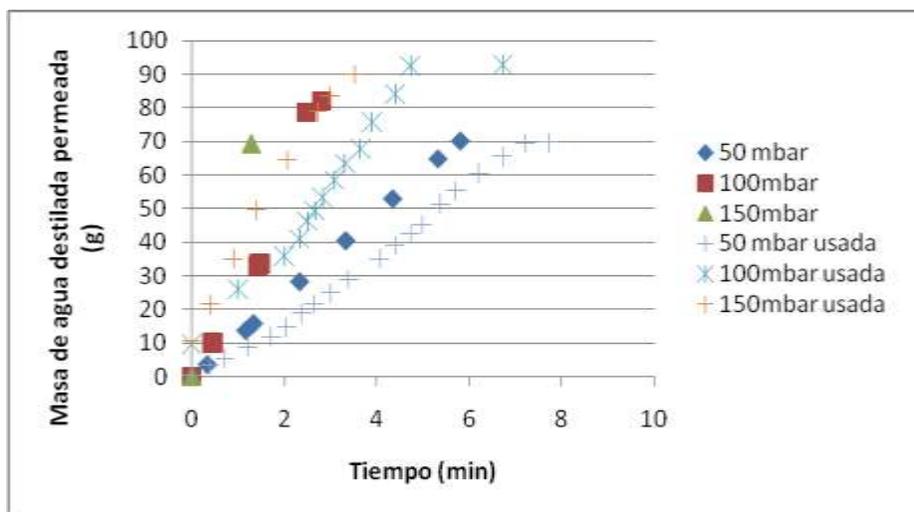


Gráfico N° 5: Pruebas de permeabilidad para el filtro de cerámica antes y después de usar, lavado con agua destilada.

En el Gráfico N°5 se observa que luego de ser usado el filtro de cerámica, las pruebas de permeabilidad para el caso de la membrana nueva y usada se desvían en un 30% aproximadamente, lo que indica que el filtro no se limpió completamente. Luego de preparar las emulsiones O/W con el filtro de cerámica, y lavarlo con agua destilada se realizaron las emulsiones W/O con el mismo filtro y se obtuvieron resultados favorables, ya que las emulsiones obtenidas (Emulsiones 123 y 124) presentaron cambios en el diámetro de gotas luego de cada paso por la membrana (Figura N° 32).

Las primeras emulsiones W/O realizadas fueron las emulsiones 123 y 124, para las que se obtuvieron resultados favorables, luego de cada emulsión preparada el filtro se lavó con agua destilada en exceso y finalmente se hizo pasar agua destilada a través del filtro, de manera de arrastrar cualquier resto de emulsión que quedara en el interior del mismo. Luego de realizar estas dos emulsiones con NFE 4 y NFE 6 como surfactante, se intentó preparar la emulsión 126 con Span 80 como surfactante, la cual no pasó por el filtro y lo dejó totalmente tapado.

Para limpiar el filtro de los restos de la emulsión que contenía Span 80, se tomaron medidas más drásticas para la limpieza. Para este caso fue necesario dejar el filtro en remojo con etanol durante un poco más de 12 horas, para luego hacer pasar etanol a

través del filtro, de manera de arrastrar los posibles restos de emulsión. Finalmente se realizó una prueba de permeabilidad que se muestra en el siguiente gráfico, para observar la actividad del filtro.

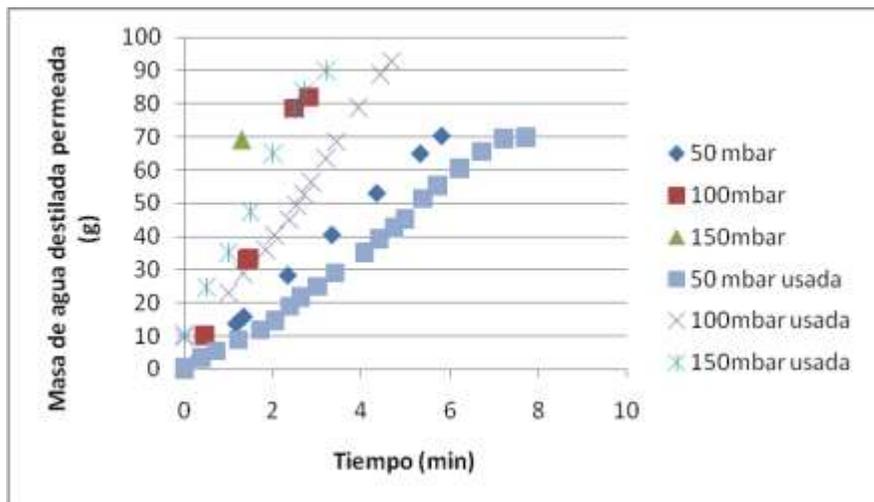


Gráfico N° 6: Pruebas de permeabilidad para el filtro de cerámica antes y después de hacer pasar emulsiones W/O, lavado con etanol.

En el Gráfico N°6 se observa que para el caso del filtro usado y nuevo los flujos máxicos se desvían en un 40 % aproximadamente, teniendo el filtro usado los menores flujos. Esto indica nuevamente que el filtro no se limpió por completo pero de igual forma se lograron producir emulsiones bajo estas condiciones.

#### 4.6 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES

Para caracterizar cada una de las emulsiones obtenidas satisfactoriamente, fue necesario la realización de una serie de análisis fisicoquímicos, para ello se utilizaron algunos equipos que están disponibles en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la UCV, Facultad de Ingeniería, como son el Masterziser 2000 donde se obtuvieron la distribución de tamaños de gotas en función a la frecuencia en volumen, el microscopio óptico, el conductímetro, mientras que en el Laboratorio de Tecnología Cosmética de Farmacia de la UCV, se realizaron las pruebas de

estabilidad y viscosidad a dichas emulsiones. Para definir el tipo de emulsión presente, se pueden aplicar métodos cualitativos y cuantitativos.

#### **4.6.1 Determinación del tipo de emulsión.**

Para la determinación del tipo de emulsión, es necesario conocer la formulación empleada, la membrana utilizada al momento de generar la emulsión, la fase continua y la afinidad del surfactante, en el cual se pueden generar emulsiones del tipo O/W y W/O, y para ello se emplean métodos tanto cualitativos como cuantitativos.

El método cuantitativo, más utilizado es la conductividad, que se explica a continuación

##### *4.6.1.1 Conductividad*

Si el valor de la conductividad es un valor igual o superior a 1 mS/cm será una emulsión O/W, y cuando la conductividad sea menor que ese valor, se presenta una emulsión W/O (Salager, JI, 1999c). En la Tabla N° 23 se muestran los valores de conductividad, que demuestran que en ningún caso se observó la presencia de inversión de fases.

##### *4.6.1.2 Determinación del tipo de emulsión de manera cualitativa*

Para determinar el tipo de emulsión de manera cualitativa, se explican los dos métodos más utilizados: disolver emulsión en agua o querosene o el método del colorante. Para comprobar la ausencia de inversión de fase de manera cualitativa se empleará el método del colorante.

Para este análisis se seleccionaron las emulsiones N° 115 y N° 124, las cuales presentaron resultados favorables (Tabla N° 18 y 19). En la siguiente figura se muestra el comportamiento de las emulsiones N° 115 y la emulsión N°124 aplicando el método del colorante.

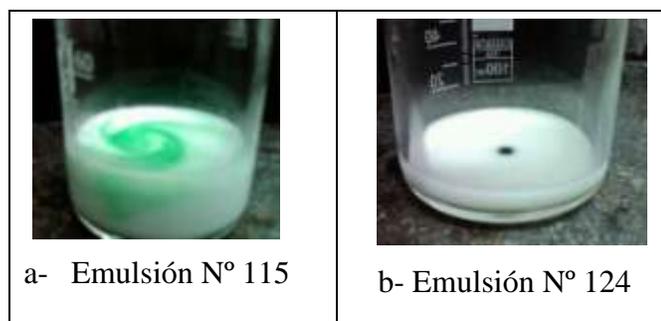


Figura N° 27: Aplicación del método de la colorante a las emulsiones N° 115 y 124, usando el color verde hidrosoluble.

Utilizando un colorante hidrofílico se procedió, a colocar una gota de él en cada una de las emulsiones de la Figura N° 27. Como se puede observar en la Figura N° 27-a, el color utilizado se disolvió en la emulsión N° 115, comprobando que la emulsión presente contiene fase externa agua, cumpliendo con el objetivo planteado desde su formulación. Mientras que para la emulsión N° 124 la gota de colorante no se diluyó, por lo que se puede asegurar que la emulsión es del tipo W/O, asegurando la ausencia de inversión de fases en cada caso.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos con el método cuantitativo de la conductividad y el método cualitativo del colorante, los cuales permiten determinar el tipo de emulsión. Estos análisis se realizaron para las emulsiones con los resultados más favorables a lo largo de esta investigación.

Tabla N° 22: Tipo de emulsión de manera cualitativa y cuantitativa.

Emulsión N°	Objetivo	Conductividad ( $\kappa$ . (mS/cm))	Método del colorante (color hidrosoluble)	Resultado
90	O/W	60.0	Se disuelve	No hubo inversión de fase
93	O/W	44.6	Se disuelve	No hubo inversión de fase
94	O/W	59.2	Se disuelve	No hubo inversión de fase
95	O/W	55.5	Se disuelve	No hubo inversión de fase
96	O/W	40.0	Se disuelve	No hubo inversión de fase
101	O/W	44.6	Se disuelve	No hubo inversión de fase
103	O/W	58.8	Se disuelve	No hubo inversión de fase
104	O/W	47.6	Se disuelve	No hubo inversión de fase
105	O/W	54.9	Se disuelve	No hubo inversión de fase
111	O/W	35.4	Se disuelve	No hubo inversión de fase
112	O/W	33.1	Se disuelve	No hubo inversión de fase
113	O/W	47.0	Se disuelve	No hubo inversión de fase
114	O/W	40.1	Se disuelve	No hubo inversión de fase
115	O/W	57.1	Se disuelve	No hubo inversión de fase
117	O/W	60.1	Se disuelve	No hubo inversión de fase
118	O/W	55.5	Se disuelve	No hubo inversión de fase
124	W/O	0.01	No se disuelve	No hubo inversión de fase
126	W/O	0.00	No se disuelve	No hubo inversión de fase
127	W/O	0.00	No se disuelve	No hubo inversión de fase

El objetivo planteado desde la emulsión N° 90 hasta N° 118, fue obtener emulsiones de tipo O/W, y para las emulsiones N° 124, 126 y 127 el objetivo fue emulsiones del tipo W/O. Es importante tomar en cuenta que para las emulsiones W/O el filtro

utilizado para emulsionar presenta mayor afinidad por la fase acuosa, por tanto se puede tener como consecuencia la inversión de fases, sin embargo los resultados obtenidos para la conductividad (Tabla N° 22) demuestran tanto para las emulsiones O/W y W/O la ausencia de inversión de fases, cumpliendo con el objetivo de su formulación. Siendo el valor máximo para las conductividades de las emulsiones O/W de 60 mS/cm y el mínimo valor 33.1 mS/cm, y para las emulsiones W/O se mantuvo en un intervalo desde 0 a 0.01 mS/cm.

Luego de determinar el tipo de emulsión, se analiza la estabilidad para cada una de las emulsiones obtenidas.

#### *4.6.1.3 Determinación de la estabilidad de las emulsiones obtenidas en función del tiempo.*

Una de las características que definen la calidad de las emulsiones es la estabilidad, y para medirla fue necesario el uso del equipo Turbiscan MA 2000, que muestra resultados gráficos, relacionando la luz transmitida y retrodispersada (back scattering) en función de la longitud del tubo, siendo la luz transmitida la que logra atravesar el tubo, mientras que la luz retrodispersada es aquella luz que no se refleja. Además, se determinó la estabilidad de las emulsiones, mediante la cuantificación de la fracción de agua separada en la muestra ( $V_c/V$ ) en función del tiempo. La determinación de la estabilidad se le realizó tanto a emulsiones W/O, como a emulsiones O/W.

En el siguiente gráfico, se muestran los resultados para la estabilidad obtenidos para la emulsión N° 95 (Tabla N° 11).

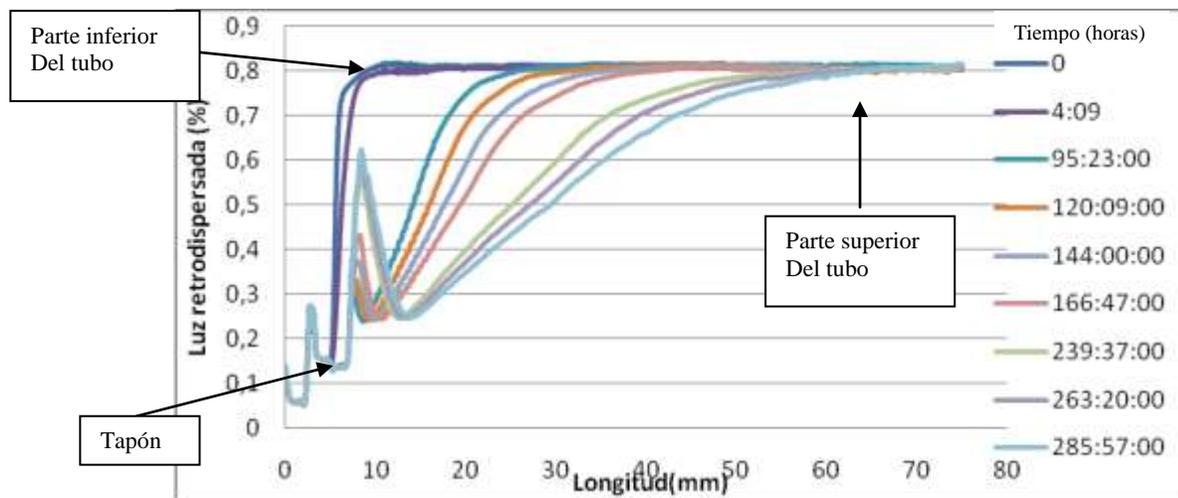


Gráfico N° 7: Estudio de la estabilidad de la emulsión N° 95 del tipo O/W, preparada con la membrana hidrofílica de  $0.2\mu\text{m}$  a 2 % NFE 10.

Como se puede observar en el Gráfico N° 7 el análisis se realiza a partir de 7 mm de longitud del tubo, generando medidas que permiten calcular el comportamiento de estabilidad a partir de dicha distancia, debido a que este espacio es ocupado por un tapón en el cilindro. En dicho gráfico se observa que a medida que pasa el tiempo, la luz retrodispersada se traslada en función de la longitud del tubo que contiene la muestra, indicando que la emulsión se “concentra” en la parte superior del tubo y surge una parte acuosa en el fondo, que hace que la luz retrodispersa disminuya, siempre y cuando no exista en la parte superior del tubo una capa de aceite, el fenómeno se denomina “cremado”. Para realizar el análisis de la estabilidad de esta emulsión, es necesario graficar el volumen separado de la fase acuosa en función del tiempo.

En el siguiente gráfico, se muestra la estabilidad de la emulsión N° 95 mediante la cuantificación de la fracción de agua separada en la muestra ( $V_c/V$ ) en función del tiempo.

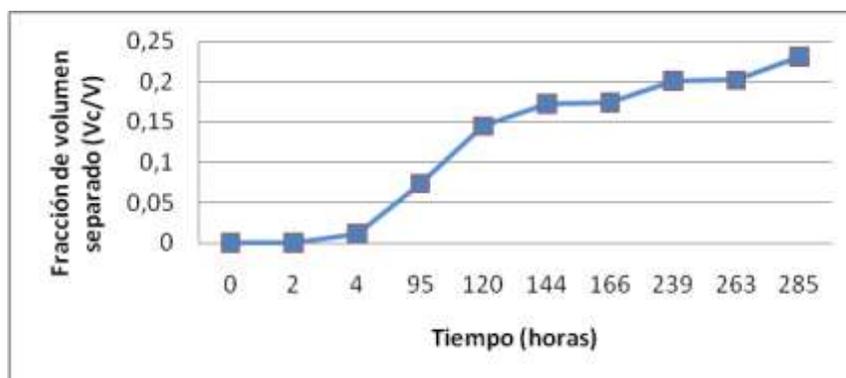


Gráfico N° 8: Volumen separado en función del tiempo de la emulsión N° 95, preparada con la membrana hidrofílica de 0.2µm a 2 % NFE 10.

En el Gráfico N° 8 se observa que la emulsión N° 95 no presenta volumen de agua separado de 0 a 4 horas, luego de cuatro horas hasta 285 horas, la emulsión presentó un aumento del volumen de agua separada. A medida que esta fracción de volumen de agua separada aumenta, se dice que disminuye la estabilidad de la emulsión.

Para las emulsiones O/W se muestra el siguiente gráfico, el cual presenta el comportamiento para la emulsión 124, mostrando la fracción de volumen separado en función del tiempo.

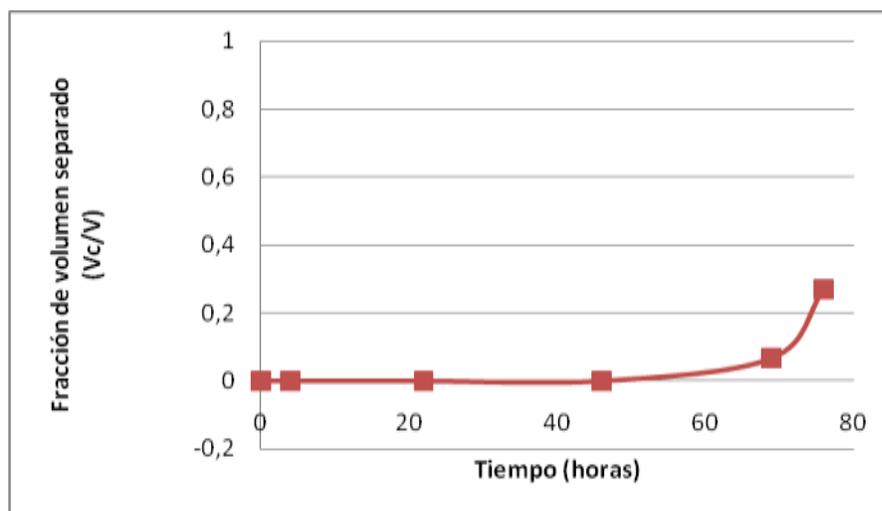


Gráfico N° 9: Volumen separado en función del tiempo de la emulsión 124 (W/O) ( $\Delta p=1.4\text{bar}$ , filtro poroso).

Como se puede observar en el Gráfico N° 9, la emulsión del tipo W/O N° 124 presentó una fracción de agua separada de 0.2 después de pasadas 80 horas de la primera medida. Para la técnica de emulsionar con membrana directamente (Hidalgo, D. (2009) y Matos, T. (2009)) no lograron obtener emulsiones estables en comparación con los resultados mostrados en el Gráfico N° 9, ventaja que posee emulsionar utilizando la técnica del pre-mezclado.

Después de analizar el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones en función del tiempo, se estudiará si la distribución de tamaño de gotas afecta dicha estabilidad.

#### 4.6.1.3.1 Efecto de la distribución de tamaño de gotas en la estabilidad.

En el siguiente gráfico se observa el comportamiento del volumen coalescido en función del tiempo, comparando el diámetro promedio de gota obtenido para cada una de las emulsiones.

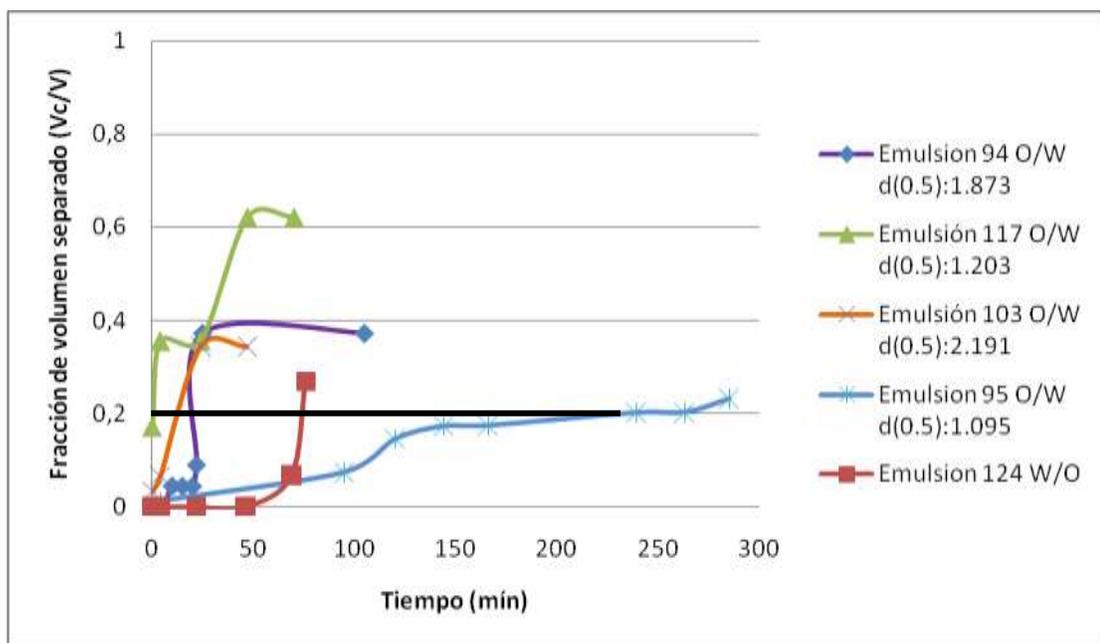


Gráfico N° 10: Fracción de volumen separado en función del tiempo de las emulsiones de tipo O/W.

Con el Gráfico N°11 se logró fijar como criterio para todos los casos, una fracción de agua separada igual a 0.2, ya que con este valor se podían comparar y analizar todos los casos de interés.

En la siguiente tabla se compara el tiempo que tardó cada emulsión en alcanzar una fracción de volumen de agua de 0.2, la emulsión que tenga el mayor tiempo en alcanzar esta fracción, tendrá la mayor estabilidad

Tabla N° 23: Comportamiento de la estabilidad para cada una de las emulsiones obtenidas satisfactoriamente

Emulsión N°	Tipo de emulsión	Tiempo en alcanzar 0.2 de Vc/V (horas)
90	O/W	20
93	O/W	50
94	O/W	25
95	O/W	235
96	O/W	50
101	O/W	6
103	O/W	7.5
117	O/W	0
118	O/W	45
124	W/O	80

En la Tabla N°23 se comparó el tiempo en que tardó cada emulsión en alcanzar 20 % de fracción de agua separada, siendo las emulsiones N° 95 y 124, las que presentaron mayor estabilidad en comparación con las demás emulsiones obtenidas a lo largo de esta investigación.

Luego de haber analizado el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones obtenidas, se realizó un estudio reológico a dichas emulsiones.

#### 4.6.2 Determinación de la viscosidad para cada una de las emulsiones

Para determinar la viscosidad de una emulsión, fue necesario el uso del reómetro digital Brookfiel DV-III ultra y el software Rheocal, el cual permitió determinar el comportamiento de los fluidos obtenidos, es decir, si las emulsiones resultantes se ajustan a un comportamiento newtoniano o no-newtoniano. Después de determinar

dicho comportamiento, se lograron obtener los siguientes resultados: esfuerzo de corte, cizallamiento, velocidad, gradiente de velocidad y temperatura. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las emulsiones con mejores resultados.

#### 4.6.2.1 Viscosidad de las emulsiones O/W y W/O obtenidas

Para determinar el comportamiento reológico de las emulsiones con los resultados más favorables es decir, mejor estabilidad, menor dispersión (span) y menor diámetro de gotas promedio se presentan los gráficos siguientes:

Para establecer si las emulsiones seleccionadas se ajustan a un comportamiento newtoniano o no newtoniano, se analizará la curva del esfuerzo de corte en función del cizallamiento en escala aritmética. Si dicha curva pasa por el origen, el fluido efectivamente será newtoniano, de lo contrario será no-newtoniano. En el siguiente gráfico se observa el comportamiento reológico de la emulsión N° 95 de tipo O/W.

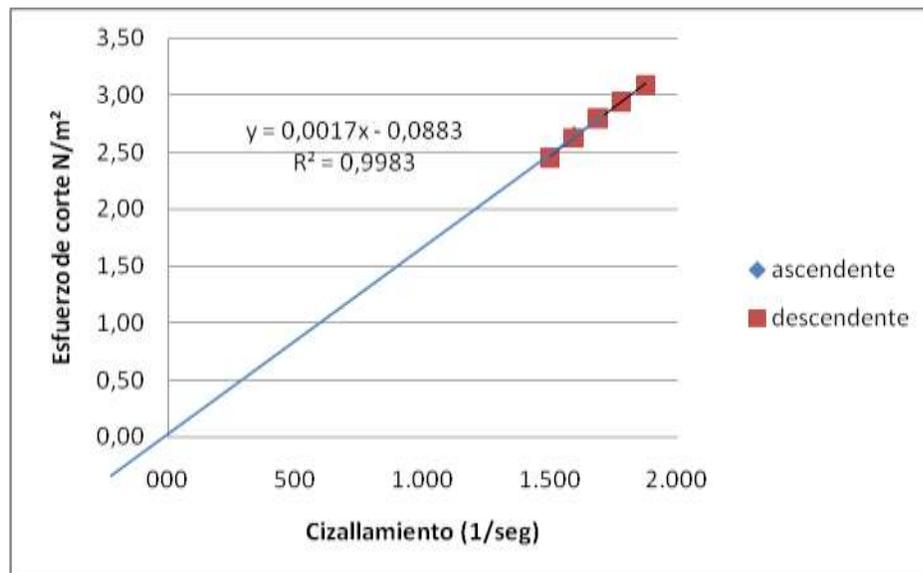


Gráfico N° 11: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 95 escala aritmética.

En el Gráfico N° 12, se observa que el comportamiento ascendente y descendente se sobrepone en todos sus puntos y al momento de alargar la recta hasta el corte con las coordenadas, esta pasa por el origen, obteniendo como resultado un fluido newtoniano. Este comportamiento se presentó en las emulsiones del tipo O/W N° 90,

93, 94, 95, 96, 115 y 116, mientras que la emulsión 101 presentó comportamiento no-newtoniano al igual que la emulsión N° 124 del tipo W/O, que se presenta en el gráfico siguiente.

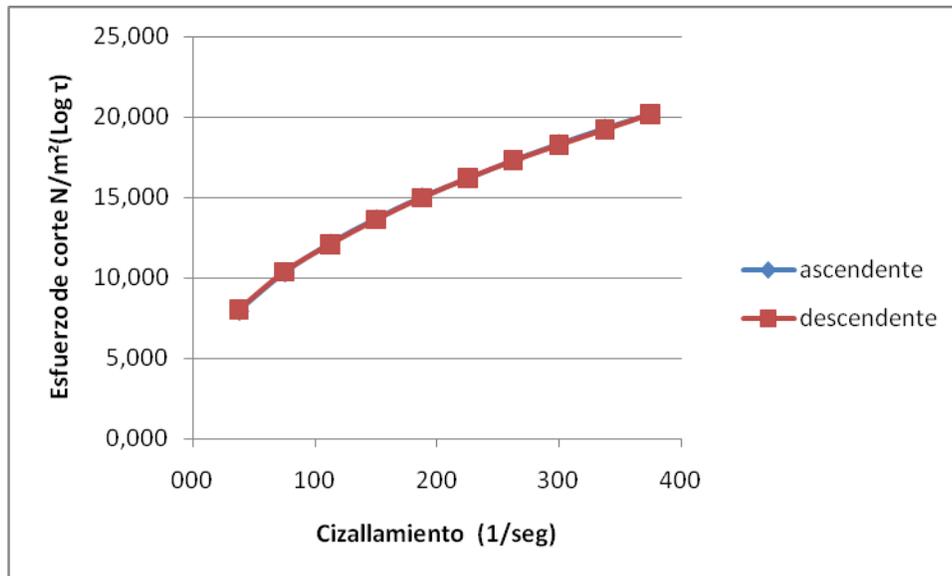


Gráfico N° 12: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 124 escala aritmética.

Después de establecer el comportamiento de dicha emulsión, se determina a qué tipo de fluido no-newtoniano pertenece, graficando el esfuerzo de corte en función de cizallamiento en escala log-log, si el resultado de la pendiente de la curva es menor a uno el comportamiento será pseudoplástico, mientras que para resultados con pendiente mayores a uno es denominado dilatante o reoespesante. En el siguiente gráfico se observa la reología de la emulsión W/O N° 124, presentando un comportamiento pseudoplástico, ya que la pendiente fue menor a uno.

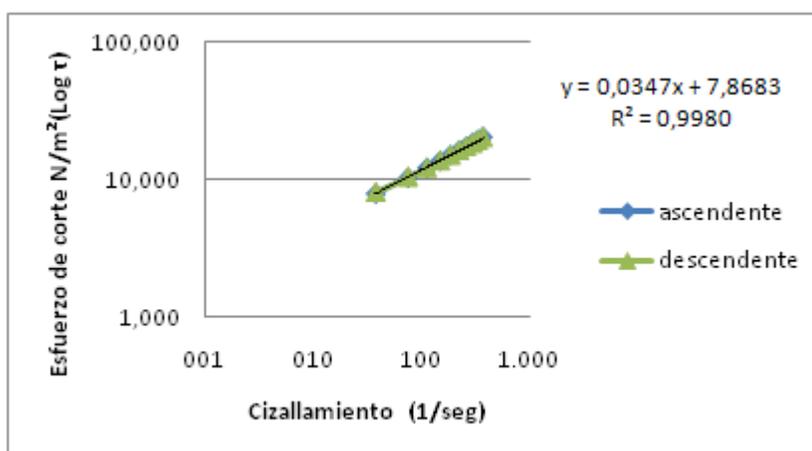


Gráfico N° 13: Esfuerzo de corte en función del cizallamiento de la emulsión N° 124 escala log-log.

En la siguiente tabla se muestran los resultados del comportamiento del fluido de las emulsiones O/W con respecto al esfuerzo de cote en función del cizallamiento.

Tabla N° 24: Comportamiento del fluido para cada una de las emulsiones seleccionadas.

Emulsión N°	Tipo de emulsión	Viscosidad (cP)	Pendiente (log-log)	Ajuste lineal (aritmética)	% Par (Torque)	Comportamiento
90	O/W	1.29	-	0.9985	9-10	Newtoniano
93	O/W	1.68 – 1.70	-	0.9965	10-13	Newtoniano
94	O/W	1.68 - 1.72	-	0.993	10-13	Newtoniano
95	O/W	1.65- 1.66	-	0.9991	10-13	Newtoniano
96	O/W	1.68 – 1.71	-	0.9904	10-13	Newtoniano
115	O/W	1.29 - 1.32	-	0.9990	8-10	Newtoniano
118	O/W	1.44 - 1.45	-	0.9991	9-11	Newtoniano
101	O/W	1.79 - 1.80	0.02	-	11-14	Pseudoplástico
124	W/O	50 - 212	0.04	-	33-82	Pseudoplástico

El porcentaje de paridad o torque, mide el rango de capacidad del modelo matemático aplicado, si este se encuentra en el rango de 10 – 100 %, los resultados que se obtienen del equipo son confiables para realizar su posterior análisis.

Como se puede observar en la Tabla N° 24 el porcentaje de paridad obtenido para las emulsiones del tipo O/W, se mantuvieron entre 8 y 14 %, estos resultados se deben a que el equipo está diseñado para viscosidades entre 1.7 cP y 32700 cP, y las viscosidades de las emulsiones de este tipo están en el orden de 1.29-1.69 cP, por ende estos resultados de viscosidad obtenidos presentan un margen de error por encontrarse en los valores mínimos del equipo. Mientras que para las emulsiones W/O el porcentaje de paridad o torque estuvo se mantuvo entre 33 y 82 %, teniendo viscosidades mayores al mínimo permitido por el equipo, es decir, en el orden aceptado para obtener valores que permitan determinar el comportamiento del fluido de dicha emulsión de manera satisfactoria.

## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones resaltantes de la elaboración de emulsiones O/W y W/O con membranas y la técnica del pre-mezclado. Tomando en cuenta a las emulsiones con resultados más favorables.

- Las condiciones de operación establecidas al realizar el pre-mezclado permitieron generar emulsiones gruesas que en el peor de los casos se desviaron del diámetro promedio de gota en un 15%.
- Con diferencias de presiones desde 0.4 bar hasta 1.4 bar y membranas PVDF hidrofílicas (0.22 y 0.45 $\mu\text{m}$ ), PTFE hidrofílicas (0.2 $\mu\text{m}$ ), fue posible generar emulsiones monodispersas ( $\text{span} = 0.679\text{-}0.757$ ).
- Los surfactantes NFE 10 y mezcla de surfactantes NFE 10 y NFE 15, generaron emulsiones estrechas con menor diámetro de gotas.
- La relación ( $d_g/d_p$ ), está entre 3.28 y 6.01, la cual es un 40% menor con respecto a la relación obtenida para la técnica de emulsionar directamente con membrana.
- El número de pasos obtenido fue de 2 a 5 pasos por la membrana, donde se observaron cambios significativos entre el primer y segundo paso.
- $J_d$  está entre 0.07-3.89  $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , el cual es siete veces mayor al valor obtenido para la técnica de emulsionar directamente con membrana.
- No se logró establecer una tendencia definida entre el flujo volumétrico superficial y el número de pasos por la membrana, debido al ensuciamiento de la membrana, sin embargo el diámetro de gotas de fase dispersa siempre disminuyó luego de cada paso por la membrana.

- Se comprobó la ausencia de inversión de fases tanto para las emulsiones O/W como las W/O, aún cuando el filtro utilizado para la producción de las emulsiones W/O presentaba más afinidad por la fase acuosa.
- Se lograron obtener emulsiones O/W y W/O estables, donde para obtener un 20% de volumen de fase externa separada pasaron hasta 235 horas, este valor es hasta 100 veces mayor que los resultados obtenidos para la técnica de emulsionar directamente con membranas.
- Se determinó que para las emulsiones O/W los fluidos presentan un comportamiento newtoniano, a excepción de las emulsión 101 (1% p/p NFE15) y la emulsión W/O 124 (NFE 6), las cuales presentó un comportamiento pseudoplástico.

## RECOMENDACIONES

Luego de evaluar y analizar la producción de emulsiones con membranas y la técnica del pre-mezclado, se plantean una serie de recomendaciones para futuros estudios.

- Es importante implantar en el Filtratest una válvula reguladora que permita trabajar con presiones mayores a 1.4 bar.
- Para la técnica del pre-mezclado es importante trabajar con membranas de mayor tamaño de poro, y de esta manera requerir menores niveles de presión para obtener diámetros de gota menores al diámetro de poro.
- En estudios posteriores se recomienda plantear otras formulaciones, de manera de profundizar aún más la técnica del pre-mezclado, evaluando otros aspectos importantes en la formulación.

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

**Abrahamse, A.J. (2002).** “Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification”. *Journal of Membrane Science*. Vol. 204, págs. 125-137.

**Anton, R. (2005).** “Tensión Interfacial”. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes.

**Chávez, N. (2006).** “Reparto preferencial de alcoholes polietoxilados”, Tesis Doctoral. La Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias.

**Hermidas J.R. (2000).** “Fundamentos de Ingeniería de Procesos Agroalimentarios”. [Libro en línea]. Grupo Mundi Prensa, Editorial Aedos, S.A. Disponible: [www.mundiprensa.com](http://www.mundiprensa.com) [consulta: 2010, febrero 16].

**Hidalgo D. (2009).** “Análisis del impacto de emplear membranas y técnicas de barridos unidimensionales en la viscosidad y estabilidad de emulsiones”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

**Instrumentación para laboratorios (S/A).** Consultado el 10-01-09, página Web de servicios de laboratorios [disponible]: <http://www.instrumentacion.com.mx/HTML/VISCOSIMETROS.htm>

**Lambrich, U. y Schubert, H. (2005).** “Emulsification using microporous systems. *Journal of membrane science*”. Vol. 257, págs. 76-84.

**Marfisi, Shirley. (2004).** “Estabilidad de las emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de crudos”. Tesis de doctorado. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

**Matos T. (2009).** “Análisis del impacto de emplear membranas y técnicas de barridos unidimensionales en la distribución de tamaño de gota y en el tipo de emulsión resultante”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

**Park, S., Yamaguchi, T. y Nakao, S. (2001).** “Transport mechanism of deformable droplets in microfiltration of emulsions”. Chemical Engineering Science. Vol. 56, págs. 3539-3548.

**Perry, R. y Green, D. (1999).** Perry’s Chemical Engineers’. Handbook. 6ta edición. United States of America. Mc Graw Hill. Tomo V. Págs. 80

**Salager, J. L. (1992).** “El mundo de los surfactantes”. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 36 p.

**Salager, J. L. (1993a).** “Surfactantes en solución acuosa”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 26 p.

**Salager, J. L. (1998).** “Formulación. HLB, PIT y R de Winsor”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 16 p.

**Salager, J. L. (1999a).** “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas”. Estado del Arte. Parte B. Propiedades de las

---

Emulsiones y su Medición. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 43 p.

**Salager, J. L. (1999b).** “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades Deseadas”. Estado del Arte. Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 43 p.

**Salager, J. L. (1999c).** “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades Deseadas”. Estado del Arte. Parte C. Efectos de la Formulación. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 22 p.

**Salager, J. L. (2002).** “Surfactantes. Tipos y usos”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 53 p.

**Salager, J.-L. (2002b).** “Surfactantes. Tipos y Usos”. Cuaderno FIRP 300 A, Laboratorio FIRP. Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

**Salager, S. (1997).** “Influencia de la posición del agitador y de la agitación sobre formación y evolución incipiente de una emulsión”. Tesis de Pregrado, Ingeniería Química Universidad de los Andes.

**Salager, S. (1997).** “Influencia de la posición del agitador y de la agitación sobre formación y evolución incipiente de una emulsión”. Tesis de Pregrado, Ingeniería Química Universidad de los Andes.

**Schramm, L. (2005).** “Emulsions, Foams, and Suspensions”. Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

**Shinoda, K. (1954).** “The effect of alcohols on the critical Michelle concentrations of fatty acid soaps and the critical Michelle concentration of soap mixtures”. 58, 1136 – 1141.

**Thermo Scientific. (2007).** Orion Star Series Meter. Abridged User's Guide. Thermo Fisher Scientific Inc.

**Van der Graaf, S., Schroen, C.G.P.H. y Boom, R.M. (2005).** “Preparation of double emulsions by membrane emulsification”. Journal of Membrane Science. Vol. 251, págs. 7-15.

**Vladislavljević, G.T. y Williams, R. (2004).** “Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes”. Journal of Membrane Science. Vol. 113, págs. 1-20.

**Vladislavljević, G.T., Shimizu, M. y Nakashima, T. (2004).** “Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification”. Journal of Membrane Science. Vol. 244, págs. 97-106.

**Vladislavljević, G.T., Shimizu, M. y Nakashima, T. (2006).** “Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: Influence of mean pore size, interfacial tension and phase viscosity”. Journal of Membrane Science. Vol. 284, págs. 373-383.

**Zhou, Q., Wang, L. y Ma, G. (2008).** “Multi-stage premix membrane emulsification for preparation of agarose microbeads with uniform size”. *Journal of Membrane Science*. Vol. 322, págs. 98-104.

**Zhou, Q., Wang, L. y Ma, G. (2009).** “Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by premix membrane emulsification”. *Journal of Membrane Science*. Vol. 326, págs. 694-700.

## APÉNDICE

### Apéndice 1

Descripción y procedimientos de los equipos utilizados para la descripción de las emulsiones.

#### REÓMETRO DIGITAL DV-III ULTRA.

Esta herramienta es potente y versátil ya que posee las características sofisticadas de un instrumento de medición de viscosidad en el cual se pueden obtener con ayuda de un adaptador de tipo cono/placa modelo CPE-40 con el cual tiene la capacidad de medir viscosidades entre 1.7-32000 Cp (Instrumentos de laboratorio, S/A), en la siguiente figura se indica una representación del reómetro



Figura N° 28: Reómetro digital Brookfield DV-III Ultra. ( Brookfield, S/A)

#### *Procedimiento:*

##### Preparación de la muestra

Con un gotero se toma la muestra de la emulsión gruesa o la emulsión pasada por la membrana, una cantidad no mayor de 3 ml y se colocará en la placa de medición

Dicha placa se colocará en el eje del instrumento de medición asegurando dicha placa

Seguidamente se seleccionará el tipo de operación a emplear según el rango de la viscosidad deseada.

##### Procedimiento para la medición de viscosidad en el equipo

Se corre el programa según el software Rheocalc.

Esperar que el equipo arroje los resultados.

Después que el software arroje los resultados se guardan los datos. Para luego realizar el análisis.

### **MASTESIZER 2000**

Este equipo cuenta con 3 partes principales que se señalan en la figura N° 26 como son:

La unidad de recolección de la muestra Hidro S

La unidad de análisis de la muestra (unidad óptica)

El computador, que mediante de un software se obtienen los resultados analizados.  
(CAS Instrumental, (S/A).



Figura N° 29: Partes del Mastersizer 2000 (Particle Analytical, S/A.)

#### *Procedimiento para el uso del Mastersizer 2000:*

Poner en funcionamiento la unidad de recolección de muestra (Hidro S) y la unidad óptica.

Encender el computador y poner en funcionamiento el software del equipo.

Colocar el nombre de la muestra en la pestaña llamada documentos.

Iniciar el cálculo de la medición de Blackground, con esta opción se comprueba la alineación de los componentes ópticos.

Luego se selecciona la opción next en el programa, y seguidamente añadir la muestra a analizar.

Agregar la muestra suficiente para que la barra de Obsculación se ubique en la zona verde, esto indica si la cantidad de muestra en el equipo es suficiente para realizar los cálculos.

Después que el equipo mida, se guardan los resultados y se genera el reporte.

Se procede a limpiar el equipo con varios pasos de agua destilada por equipo para eliminar cualquier tipo de rastro de la muestra analizada.

Apagar el equipo.

### MICROSCOPIO ÓPTICO NIKON MW-600

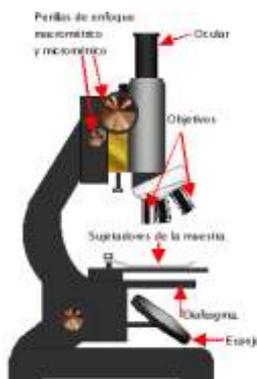


Figura N° 30: Diagrama del microscopio óptico Nikon ME-600

A continuación se explica brevemente cada una de las partes del microscopio óptico.

Ocular: Lente situada cerca del ojo del observador. Amplía la imagen del objetivo.

Objetivo: Lente situada cerca de la preparación. Amplía la imagen de ésta.

Condensador: Lente que concentra los rayos luminosos sobre la preparación.

Diafragma: Regula la cantidad de luz que entra en el condensador.

Soporte: Mantiene la parte óptica. Tiene dos partes: el pie o base y el brazo.

Platina: Lugar donde se deposita la preparación.

Cabezal: Contiene los sistemas de lentes oculares. Puede ser monocular, binocular,

Revólver: Contiene los sistemas de lentes objetivos. Permite, al girar, cambiar los objetivos.

Tornillos de enfoque: Macrométrico que aproxima el enfoque y micrométrico que consigue el enfoque correcto.

*Procedimiento para el uso del microscopio óptico:*

- Colocar el objetivo de menor aumento en posición de empleo y bajar la platina completamente. Si el microscopio se recogió correctamente en el uso anterior, ya debería estar en esas condiciones.
- Colocar la preparación sobre la platina sujetándola con las pinzas metálicas.
- Comenzar la observación con el objetivo de 4x

Para realizar el enfoque:

1-Acercar al máximo la lente del objetivo a la preparación, empleando el tornillo macrométrico. Esto debe hacerse mirando directamente y no a través del ocular, ya que se corre el riesgo de incrustar el objetivo en la preparación pudiéndose dañar alguno de ellos o ambos.

2-Mirando, ahora sí, a través de los oculares, ir separando lentamente el objetivo de la preparación con el macrométrico y, cuando se observe la muestra algo nítida, girar el micrométrico hasta obtener un enfoque fino.

3-Pasar al siguiente objetivo. La imagen debería estar ya casi enfocada y suele ser suficiente con mover un poco el micrométrico para lograr el enfoque fino. Si al cambiar de objetivo se perdió por completo la imagen, es preferible volver a enfocar con el objetivo anterior y repetir la operación desde el paso 3. El objetivo de 40x enfoca a muy poca distancia de la preparación y por ello es fácil que se incruste en la preparación si se descuidan las precauciones anteriores.

### **TURBISCAN MA 2000**

En la siguiente figura se observa el procedimiento de cómo el haz de luz es pasado por toda la muestra desde abajo hacia arriba, y se divide en tres zonas, 1-posicionamiento, 2-retro difusión y 3-transmision.

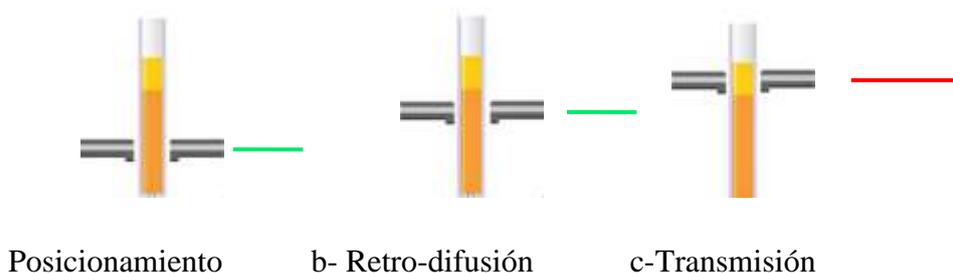


Figura N° 31: Control de dispersión en el Turbiscan (Alfatest.it, S/A)

### Procedimiento de uso del Turbiscan

Encender el turbiscan y el computador adaptado que contiene el software del equipo llamado turbisol.

Colocar la muestra en el tubo de ensayo del equipo, y colocarlo en el equipo de manera que calce completamente.

Seguidamente correr el programa colocando la cantidad de medidas en función del tiempo.

Esperar que el equipo tome las muestras, y recoger los resultados

### CONDUCTIMETRO ORION 3 STAR

La figura siguiente muestra el conductímetro orion 3 star que será usado para medir esta propiedad.(Instru.es, S/A)



Figura N° 32: Conductímetro Orion 3 Star (Instru.es, S/A).

*Para medir la conductancia se sigue el siguiente procedimiento (Thermo Scientific, 2007):*

1. Encender el conductímetro Orion 3 Star.
2. Presionar la tecla menú setup.
3. Seleccionar el modo “Cond”.
4. Realizar la calibración del equipo de la siguiente forma:
  - i. Enjuagar la celda con agua destilada y colocarla en el estándar de conductividad.
  - ii. Apretar el botón “DirectCal”, y el equipo mostrará el valor de conductividad real leído por la celda.
  - iii. Con los botones de desplazamiento, cambiar el valor de conductividad al valor nominal de conductividad del estándar a la temperatura de medición.
  - iv. Repetir los pasos i e ii para cada solución estándar.
  - v. Una vez que se haya introducido el valor del último estándar, la constante de celda medida se mostrará en el campo inferior y la constante de celda real en el campo principal. Después el medidor avanza de manera automática al modo de medición.
5. Para realizar la medición de conductividad se deben seguir los siguientes pasos:
  - i. Enjuagar el electrodo con agua destilada.
  - ii. Introducir el electrodo cuidadosamente dentro de un beaker que contiene 100 mL de la fase acuosa pura.
  - iii. Registrar la conductividad directamente desde la pantalla principal del medidor. Cuando el ícono “ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ” o “ $\text{mS}/\text{cm}$ ” deje de destellar indica que la medida es estable. La temperatura se muestra en la esquina superior izquierda de la pantalla.
  - iv. Retirar el electrodo de la muestra y enjuagarla con agua destilada o desionizada.
6. Repetir el paso 5 descrito anteriormente para la fase oleosa pura y para las muestras de emulsiones. Una vez medidas todas las muestras, enjuague la celda de conductividad con agua desionizada y secala sin frotar.