

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA TÉCNICA DE EMULSIONAR CON MEMBRANAS Y PRE-MEZCLADO EN FLUJO CRUZADO, PARA OBTENER EMULSIONES SIMPLES Y DOBLES

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. Henao S. Lessa V.
y el Br. Morantes P. Johnattan M.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA TÉCNICA DE EMULSIONAR CON MEMBRANAS Y PRE-MEZCLADO EN FLUJO CRUZADO, PARA OBTENER EMULSIONES SIMPLES Y DOBLES

TUTORA: Profa. Anubis Pérez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. Henao S. Lessa V.
y el Br. Morantes P. Johnattan M.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

Dedico este trabajo a la memoria de mi adorada MADRE!!!
María Celina Siso....
Quien fue en vida mi GRAN AMIGA y mi bastón
A ella le dedico este Título de Ingeniera y la culminación este gran trabajo!!! porque
me dio fuerza desde el comienzo de la carrera y
mucho después de haber partido...

Lessa Henao

Dedico este trabajo principalmente a mi papa Luis Goicochea y a mis padres:
Mi padre y gran amigo **Juan Morantes Izarra**
Mi madre querida y apoderada **Nilyan Zobeida Pérez Zambrano**
Y muy en especial, a seres tan importantes en mi vida como lo son:
Antonio Nobelino, Yolanda de Nobelino, Pepe Goicochea y Marali Perez
“Gracias a ustedes este sueño se hizo realidad”
“You are always in my heart”

Myckol Morantes

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre *Universidad Central de Venezuela*, por ser mi segunda casa durante mis estudios de pregrado, inspirando y alegrando mis días, que han hecho posible convertirme en Ingeniera Química.

A *Diosito!!!* por protegerme y darme fuerzas en todo momento.

A la *Escuela de Ingeniería Química*, por haberme implantado los pilares para mi desarrollo profesional. A sus profesores por su colaboración y amistad durante los momentos más duros de la carrera, muy en especial a la Profa María Rodríguez, al Prof. Luis García y el Prof. Humberto Kum.

A mi querida *Profa Anubis Pérez*, por darme la oportunidad de ser su tesista, por ser una excelente tutora de alto compromiso y profesionalismo, por motivarme a seguir adelante y además apoyarme en momentos en los que más lo necesité. GRACIAS

Al *Sr. Armando*, por apoyarnos y estar siempre dispuesto a resolver cualquier inconveniente técnico...por ser quien es!!, un ejemplo profesional a seguir!! Que Dios le colme de mucha salud.

A mi Jefa de trabajo, *la Profa Griselda de Giner*, por su apoyo y comprensión para que siguiera adelante en culminar mi carrera. Por ser una excelente profesora y profesional como un ejemplo a seguir... Por ser tan linda persona y porque llegamos a formar una sincera amistad!!!...GRACIAS Prof!!, Dios le siga dando mucha salud.

A *Myckol*, por ser mi amigo durante la carrera, mi compañero de tesis y durante la realización de la tesis, otro hermano!!!...gracias por tu dedicación y esfuerzo por culminar esta meta, tu paciencia y tu cariño!!!...mil éxitos mi compi!!

A *mi mamá*, porque donde quiera que este, aún sigue cuidándome, guiándome y dándome fuerza!!!...a esa gran mujer, quien sigo extrañando...le doy GRACIAS, porque muchas veces, en vida, me motivó a seguir adelante en mi sueño de ser Ingeniera!!!...me dio ánimos durante los obstáculos de la carrera...a ella le agradezco, el que me diera el coraje para asumir el reto de trabajar en Caracas y seguir estudiando, para ser una excelente profesional!!!...GRACIAS MAMI!!

A *mi papá*, porque no solamente me apoyó y me aconsejó durante los momentos más difíciles de mi carrera, sino que también trabajó en la Tesis, para culminar con éxito esta gran meta!!...GRACIAS Pa.

A *mis hermanos Jorge, Anita, María y Rosita* por estar allí!!, en mis momentos difíciles, por apoyarme y escucharme...por la ayuda en mis oficios domésticos mientras estudiaba, por estar pendiente por cada materia que me estresara. A *mi sobrina Aniet y mi sobrino Carlitos*, a ellos por darme alegrías los fines de semana y darme fortalezas para seguir adelante. LOS QUIERO MUCHO!!!

A *mi familia en general* (mi cuñada, mis tíos y primos), por apoyarme y estar siempre pendiente de culminar esta gran meta... por sus consejos y buenos momentos en familia!!.

A mis grandes *amigas de la infancia a Georgette y Vanessa*, por darme su apoyo, y ánimo para seguir adelante durante la carrera....por darme grandes ejemplos de superación!!..por los momentos alegres y divertidos!!...porque aún en la distancia sigue nuestra gran amistad!!..GRACIAS, las quiero mucho.

A *mis panitas de La Victoria*, en especial a Gustavo porque desde el comienzo me dio muchos ánimo para seguir adelante con mis estudios, por su amistad perdurable!!, su cariño, sus consejos y estar siempre allí en mis momentos difíciles!!...Agradezco también a Omarcito, Gabriel y Jonathan, porque aun en la distancia siguen siendo mis grandes panitas!!, por sus consejos y buenos deseos.

A *mis amigos de la Sociedad*, a ellos que le debo mucho durante los últimos 3 años de la carrera!!...primero, me alegro haber formado parte de un tremendo grupo de trabajo en SEIQ, ya que me enseñó tantas cosas tanto profesionalmente como personalmente...y segundo, me queda una gran amistad con Jorge, Dona, Mayerlyn, Edgardo, Saúl, Betty, Daniel, María J, Alba y Eva. Gracias chicos por el apoyo en mis momentos más duros, por los momentos compartidos de trabajo y diversión!!!

A *mis grandes amigos de la carrera!!* José Eduardo (Rulo) y Jorgito (el mismo de SEIQ), por su grandiosa amistad!!...su apoyo!!!...por mis tardes de alegría!!, por hacerme reír mucho...y estar allí en mis buenos y malos momentos!!... los quiero mucho!! Serán excelentes profesionales!!

A *mis amigas de la residencia*, que son muchas!!! Jajaja y nombro: a Yaquelin, Eddinth, Betty (la misma que nombro en SEIQ), Keren, Andryus, Zuleima, Lily, Ebony, Elgi, Aridia, Sara, Heisy, Dianeily, Maria Covis., Nelly y Dayana. A todas gracias!!! por su amistad.. por escucharme, por los momentos de alegría y de tristeza...por su compañía!! jajaja por la arepita o almuerzo durante los finales de exámenes..por el pasaje...por la pastillita y estar pendiente cuando enfermaba..por estar allí, cuando partió mi mamá.. POR ESE GRAN APOYO, gracias chicas!!.

A mi familia adoptiva en Caracas, *la familia Sarabia Ponte*. Especialmente a la señora Marcia, por ser tan linda persona y ser como una segunda madre durante mis estudios en Caracas!! por su apoyo en mis momentos más difíciles de mi vida, por escucharme, por sus consejos, por el cariño que me tiene!! A sus hijos menores Marcia y Moisés por ser como son!! por su confianza, cariño y apoyo!! A su hijo mayor, Eduardo, por apoyarme en mi carrera...por los buenos y los malos momentos.

A *mis compañeros de trabajo*, a Alejandro, Reina (mi gran amiga), Christian, Jackson, Jimena y la Profa. Rosario por estar allí en los momentos más duros y alegres durante mi carrera!! por el apoyo en el laboratorio de trabajo!!... GRACIAS!!

A *mis grandes amigos del IUT* como Dianita, Anyerly, Maria K., Andreina V., Marilyn y Alexander. Por seguir siendo mis amigos!!!..por estar en los momentos más duros y alegres de mi vida y estudios...Gracias por sus palabras, por su apoyo...los quiero mucho!!, y que siga nuestra amistad!!

A los *amigos de la universidad* que fui cosechando durante la carrera: Iraida, Leudith, Alvaro G., Tamara, Henry (Llanero), Johana B., Ingemar, Luisana, Housan, Ybeth, Armando, Miguel G., Fernando M., Jonathan R., Isis, Jailin, Francisco, Willy, Yanina, Cesar (Wachu), Enna, Emily, Jorge M. (Portillo), Joel B., Maholy y Alvaro B., Suha, Carlos Sánchez, Carlos Gonzales, Geovanny (Newton), Andreina F. y todas las demás personas que olvide mencionar sin querer!!!..

Y en general, a todas aquellas personas que participaron en el logro de esta gran meta!!

¡MUCHAS GRACIAS!

Lessa Henao

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, “*casa que siempre vencerá las sombras*”, por haberme dado la oportunidad de crecer como persona y profesional, enseñarme a luchar constantemente por ser mejor cada día, respetar mi profesión, tener confianza en mis ideas y saber que se puede dar más del 100 %.

A nuestra profesora y tutora Anubis Pérez, a quien admiro muchísimo como persona y profesional, y le estaré eternamente agradecido, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ella, y mostrarnos su constante compromiso, para que las cosas salieran cada vez mejor, y pudiésemos presentar un trabajo de calidad y bien fundamentado. “Que la naturaleza la siga llenando de salud y sabiduría querida profesora”

A dios y a la naturaleza, por haberme brindado la oportunidad, de formar parte de este equipo de investigación, y concederme el inmenso placer de haber concluido satisfactoriamente nuestro trabajo.

A mi compañera de tesis, Lessa Henao, gran persona, excelente profesional, a quien admiro muchísimo, y que gracias a su apoyo e interés, logramos trabajar de forma exitosa, para cumplir con éxito nuestras metas. “El mayor de los éxitos!!”

A mi papa y maestro, Luis Goicochea porque a través de sus enseñanzas, sabios consejos y respuestas acertadas en horas inciertas, aprendí a crecer como humano y profesional, “En donde te encuentres papa, quiero que sepas que siempre te amare y estaré agradecido por todas las enseñanzas que me dejastes” “Porque todo lo que soy te lo debo a ti”.

A mi padre y gran amigo, “hombre brillante”, a quien admiro, amo, respeto y le agradeceré toda la vida, el apoyo incondicional que me ha brindado, viejo sin tu apoyo este triunfo hubiese sido muy difícil de conseguir, “gracias de corazón”, por creer en mis posibilidades para ser alguien en la vida. Sé que estas muy feliz por las cosas que he logrado, porque tu muy bien sabes lo mucho que me han costado. “Viejo que la naturaleza te siga llenando de salud y sabiduría, para que sigas triunfando en la vida y podamos estar unidos por siempre como grandes amigos”, “Que dios te bendiga y proteja”.

A mi madre y apoderada, a quien amo muchísimo, respeto y admiro. “Todos los días, le doy gracias a dios, por permitirme tener una madre tan noble y que me quiera tanto como tú” “Dios te cuide” “Eres la mejor madre del planeta”.

A mis abuelos Olinta de Morantes, Alida de Pérez, Juan Morantes y Jorge Pérez, que aunque no se encuentren presente, sé que están muy felices por este triunfo.

A Antonio Nobelino, quien me ha guiado en la toma de importantes decisiones, gracias a dios contamos en la familia con una persona tan especial, brillante, inteligente y sabio como tú. A Yolanda de Nobelino, por ser una madre en mi vida, y que gracias a sus sabios consejos, y extraordinario apoyo, después de limpiar varios cristales en la tienda, logre encontrar el mayor de los tesoros, que siempre había querido. “Los amare por siempre”

A Pepe Goicochea, una persona brillante, importantísima en mi vida, quien está muy contento, porque logre convertirme en Ingeniero Químico. “Pepe este triunfo te lo dedico”

A Marali Sánchez Pérez, a quien quiero muchísimo y admiro, de corazón te doy las gracias por haberme ayudado con este trabajo, tus detalles e ideas fueron claves para que todo saliera excelente. “Que dios te bendiga querida hermana”.

A mi hermano y gran amigo Pablo Martell, por todo su apoyo y confianza. Gracias por siempre creer que podía alcanzar mis metas “El mayor de los éxitos querido hermano” “Que dios te bendiga”.

A todos mis amigos del laboratorio de Separaciones Mecánicas, Ingemar Quintero, Mayerlin Gonzales, Betty Gómez, Axel García, Andreina da Fonseca, Armando Sorondo, Violeta y Edgardo Sorondo. Sinceramente fue un placer, haber trabajado con ustedes, que dios los bendiga y los haga triunfar en la vida, son los mejores!!!

A la profesora María Rodríguez, por su constante apoyo y colaboración en nuestro trabajo.

En especial al profesor Luis García, por prestarnos la bombona de nitrógeno y materiales para la planta, además de brindarnos su constante apoyo en nuestro trabajo

A Suha Saad, excelente estudiante y gran compañera de estudio a lo largo de muchos años, de corazón agradecido por haberme apoyado con tus grandes ideas en esta investigación. “Muchísimas gracias, el mayor de los éxitos”.

A todos mis amigos de la universidad, Simón Medina, Rulo, Jailin Pájaro, Isis Martínez Carlos Sánchez, Fabiola Marcano, Luzmila, Johnattan Retes, Fernando Medina, Carlos González, Pedro García, Sinohue Barrios, Gadbriel, Miguel Galindo, Daniel Muñoz, Tycho y muchos más, que estudiamos cada día, y logramos convertirnos en excelentes profesionales, “le doy gracias a dios por haberlos conocido”.

Al Señor Armando, a quien admiro de corazón, por ser una persona muy inteligente, además de ser de gran valor para la Universidad, gracias por toda su colaboración y excelentes ideas.” Que dios le de mucha salud a usted y a su familia”.

Al profesor Malpica por ayudarnos con el controlador de la velocidad de la bomba, además de su disposición por ayudarnos a cada momento, durante el desarrollo de la investigación.

Al señor Jorge Henao, por todo su apoyo, ya que sin su colaboración llevar a cabo este trabajo hubiese bastante difícil “De corazón muchísimas gracias”

A la profesora Griselda de Giner, por su apoyo y facilitarnos el agua destilada para la realización de las pruebas.

A la profesora Ana Forgiarini, todos los profesores y amigos del FIRP, ya que a través de sus conocimientos, logre madurar muchos conceptos aplicados en esta investigación.

Al laboratorio de tecnología cosmética de la Facultad de Farmacia, por habernos permitido realizar los análisis de estabilidad y viscosidad.

A la Compañía OXITENO, por la donación de los surfactantes NFE-10/15.

A los profesores Humberto Kum, Trino Romero, Leonardo Oropeza, Enna Rosales, Johnny Vásquez, Mary luz Alonso, Andrés Rosales y José Sorrentino por su apoyo y grandes ideas.

Finalmente a todos mis familiares y amigos MUCHISIMAS GRACIAS!!!!

Myckol Morantes

Henao S., Lessa V.

Morantes P., Johnattan M.

**ESTUDIO DE LA TÉCNICA DE EMULSIONAR CON
MEMBRANAS Y PRE-MEZCLADO EN FLUJO CRUZADO,
PARA OBTENER EMULSIONES SIMPLES Y DOBLES**

Tutor Académico: Profa. Anubis Pérez

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2012, 86 p.

Palabras Claves: Emulsiones con membranas, emulsiones dobles, pre-mezclado, flujo cruzado.

Resumen.

Se aplicaron las técnicas de emulsionar con membranas y pre-mezclado con flujo cruzado (EMPMFC) y emulsionar con membranas y flujo cruzado (EMFC), con membranas PVDF hidrófilas de $0,45\mu\text{m}$ e hidrófobas de $0,22\mu\text{m}$ y membranas de polivinilo hidrófobas, para obtener emulsiones simples O/W y dobles del tipo $W_1/O/W_2$. Se empleó agua destilada, queroseno y surfactantes no iónicos NFE 4, 10 y 15 al 2%p/p. La técnica EMPMFC consiste en generar una emulsión polidispersa por medios mecánicos, para hacerla pasar a través de una membrana, en flujo cruzado con la fase continua. Las emulsiones polidispersas tenían $\bar{d}_{g50}=21,156\ \mu\text{m}$ y $\bar{Span}=1,593$. Al emplear la técnica EMPMFC, se obtuvieron emulsiones O/W monodispersas, con $\bar{Span} = 0,720$; es decir se redujo el \bar{Span} un 55%. Las condiciones de operación fueron: diferencia de presión transmembrana ($200\leq\Delta P_{tm}\leq 600$) kPa, velocidad de flujo cruzado ($0,1\leq V_{FC}\leq 0,45$) m/s, sin embargo se encontró que ésta no influyó en el \bar{Span} . El \bar{d}_{g50} disminuyó ligeramente en el intervalo de ΔP_{tm} . La técnica EMFC consiste en hacer pasar la fase a dispersar a través de una membrana, en flujo cruzado con la fase continua. Al aplicar la técnica EMFC, se obtuvieron emulsiones O/W monodispersas, con $\bar{d}_{g50} = 2,690\ \mu\text{m}$ y $\bar{Span}= 0,820$, al emplear un ΔP_{tm} entre (40-113) kPa. Se encontró que tanto el \bar{Span} como el \bar{d}_{g50} , se incrementaron con el ΔP_{tm} , es decir, los resultados se ven favorecidos a menores ΔP_{tm} . En esta técnica los incrementos en la V_{FC} entre (0,28-0,44) m/s, disminuyeron el \bar{d}_{g50} . Al comparar tanto el \bar{d}_{g50} como el \bar{Span} obtenidos por ambas técnicas, se concluye que el método de EMPMFC permite generar emulsiones más monodispersas y menor \bar{d}_{g50} . Las emulsiones dobles $W_1/O/W_2$ se obtuvieron haciendo pasar las emulsiones simples O/W generadas previamente, a través de una membrana, en flujo cruzado con una fase oleosa. La ΔP_{tm} se varió entre 35-150 kPa y la V_{FC} entre 0,052-0,1 m/s.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVIII
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XX
NOMENCLATURA.....	XXI
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2. ANTECEDENTES.....	4
1.3. OBJETIVOS	14
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. EMULSIONES	15
2.1.1. TIPOS DE EMULSIONES.....	15
2.1.2. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES	17
2.1.2.1. Conductividad	17
2.1.2.2. Distribución del tamaño de gotas.....	18
2.1.2.3. Tensión interfacial.....	19
2.1.2.4. Viscosidad.....	20
2.1.2.5. Estabilidad.....	21
2.2. SURFACTANTES.....	21
2.2.1. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).....	23
2.3. EMULSIONAR CON MEMBRANAS	24
2.3.1. Características de las membranas.....	25
2.3.2. Diferencia de presión transmbrana y presión crítica.....	25
2.3.3. Efecto de la velocidad del flujo cruzado.....	26
2.3.4. Efecto de la temperatura y viscosidad.....	29
2.4. EMULSIONAR CON PRE-MEZCLADO Y FLUJO CRUZADO	29

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
3.1. SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN.....	31
3.2. SELECCIÓN DE LA MEMBRANA	31
3.3. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES Y DOBLES	31
3.3.1. Emulsiones simples empleando la técnica pre-mezclado.	33
3.3.2. Preparación de emulsiones con el equipo Emulmemb-EIQUCV	33
3.4. MODIFICACIONES Y AJUSTES DEL EQUIPO EMULMEMB	36
3.5. PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO EMULMEMB	37
3.6. ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES PRODUCIDAS.....	40
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
4.1. SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN.....	41
4.1.1. Formulación para emulsiones simples O/W	41
4.1.2. Formulación para emulsión doble O ₁ /W/O ₂	43
4.2. SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS	43
4.2.1. Emulsiones simples O/W	44
4.2.2. Selección de la membrana para la producción de emulsiones dobles.....	45
4.3. PRODUCCIÓN DE LAS PRE- EMULSIONES SIMPLES O/W.....	47
4.3.1. Condiciones de operación	47
4.3.2. Uso del deflector durante el pre-mezclado.....	49
4.4. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES O/W AL APLICAR LA TÉCNICA EMPMFC.....	52
4.5. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES O/W AL APLICAR LA TÉCNICA EMFC.	64
4.6. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES DOBLES.....	69
4.6.1. Emulsiones dobles utilizando las emulsiones simples de la técnica EMPMFC	69
4.6.2. Emulsiones dobles utilizando las emulsiones simples de la técnica EMFC 72	
4.7. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LAS TÉCNICAS DE EMPM Y EMFC	79
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	85

CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES	87
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
CAPÍTULO VIII. APÉNDICES	93
8.1. Determinación de la distribución del tamaño de gotas	93
8.2. Determinación de la viscosidad	94
8.3. Determinación de la conductividad.....	95
8.4. Medición de la estabilidad de las emulsiones	96
8.5. Empleo del microscopio óptico NIKON MW-600	98
8.6. Cálculos tipos	99
8.7. Calculo del J_d o J y V_{FC}	102
8.8. Parte de los resultados de Espinoza y Russian en el 2010 con la técnica de EMPM.....	103
8.9. Uso de la rejilla metálica.....	103
8.10. Fotografías de emulsión simple de partida y doble resultante, tomadas con el microscopio Nikon 600	104
8.11. Módulo de membranas	105
8.12. Estimación teórica del esfuerzo de corte.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Influencia de ΔP_{tm} sobre J y la relación del diámetro de gota promedio y el diámetro de poro de la membrana.	5
Figura 2. Influencia de la diferencia de presión transmembrana (a) y el tipo de surfactante (b) sobre la velocidad de cremado al preparar emulsiones O/W ($d_p=2,70 \mu m$, fase oleosa 25 % p/p, PGPR 0,5 % p/p, PFGE 1,5 % p/p).....	5
Figura 3. Efecto del contenido de la fase dispersa, ΔP_{tm} y concentración PGPR sobre la curva de distribución, para las membranas humedecidas previamente con la fase oleosa. Nota: $\alpha= Span$	9
Figura 4. Representación de una emulsión agua en parafina (W/O).	15
Figura 5. Tipos de emulsiones simples y dobles.....	16
Figura 6. Distribución del tamaño de gotas	18
Figura 7. Representación de los parámetros utilizados en la expresión del Span.	19
Figura 8. Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos.....	20
Figura 9. Acción de un Surfactante.....	22
Figura 10. Proceso de emulsionar con membranas.....	24
Figura 11. Esquemas de producción de emulsiones dobles con membranas; (A) a partir de una pre-emulsión y (B) en un solo paso empleando dos tipos de membranas.	24
Figura 12. Efectos de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas	27
Figura 13. Efecto del esfuerzo de corte en la pared, sobre el tamaño de las gotas, para emulsiones O/W, producidas por el método de emulsionar con membranas	28
Figura 14. Esquema representativo de la técnica EMPMFC	29
Figura 15. Zona de fuerte cizallamiento y bajo cizallamiento presentes en la formación de gotas de una emulsión.....	30
Figura 16: Diagrama demostrativo de las técnicas aplicadas en la producción de las emulsiones.....	32
Figura 17: Ilustración esquemática de las partes más importantes del equipo Emulmemb.	34
Figura 18: Ilustración de la producción de una emulsión simple monodispersa, a partir de una emulsión polidispersa, utilizando el equipo Emulmemb.	35
Figura 19: Esquema de producción de una emulsión doble a partir de una emulsión simple.....	35
Figura 20. Imagen de la tubería de succión y descarga de la bomba de pistones Speak Triplex (A) y la bomba de pistones Hydra-cell (B) del equipo Emulmemb.....	36

Figura 21. Foto de la línea de recirculación al TK-101 del equipo Emulmemb.....	37
Figura 22. Imagen del rompe vórtice diseñado para el TK-101 del equipo Emulmemb.....	37
Figura 23. Diagrama del equipo Emulmemb para el proceso de EMPMFC o EMFC.	39
Figura 24. Imagen de una membrana PVDF utilizada en la producción de una emulsión simple O/W (E-231R2), sin rejilla metálica.	44
Figura 25. Imagen de la rejilla metálica a través del microscopio óptico a 5X.	45
Figura 26 Efecto de la rejilla, sobre la distribución de la fase dispersa a través de la membrana.....	45
Figura 27. Imagen de la membrana hidrófoba con una gota de agua en la superficie.	46
Figura 28. Imagen de la membrana de polivinilo (hidrófoba) a través del microscopio óptico Nikon 600, con un zoom de 5X.	46
Figura 29. Imagen del deflector diseñado, superior (A) y dentro del recipiente de agitación (B).....	50
Figura 30. Efecto del deflector en la formación de espuma.....	51
Figura 31. Emulsiones dobles obtenidas a partir de una emulsión interna, aplicando la técnica EMPMFC.....	71
Figura 32. Emulsiones simples y dobles obtenidas aplicando la técnica EMFC. Nota: las gotas claras observadas en la emulsión simple, representan gotas de queroseno de mayor tamaño.....	73
Figura 33. Imagen en el microscopio de las emulsiones dobles E-254 y E-258 con un zoom de 50X.	74
Figura 34. Resultado de la prueba del colorante soluble en fase acuosa.	75
Figura 35. Mapa bidimensional de formulación vs composición	77
Figura 36. Mapa bidimensional de formulación Vs composición	77
Figura 37: Partes del Mastersizer 2000.....	93
Figura 38: Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra.....	94
Figura 39: Conductímetro Orion 3 Star	95
Figura 40: Turbiscan M.A 2000	96
Figura 41: Control de dispersión en el Turbiscan.....	97
Figura 42. Imagen de los resultados de la transmisión de luz que muestra el Turbiscan de la estabilidad (E-212)	97
Figura 43: Microscopio óptico NIKON MW-600.	99

Figura 44. Módulo de membrana sin rejilla metálica 103

Figura 45. Módulo de membrana con rejilla metálica 104

Figura 46. Fotografías de una emulsión simple de partida, y la emulsión doble resultante. 105

Figura 47. (a) Pieza superior del módulo, vista parte superior (b) Pieza superior del módulo, vista parte inferior (c) Pieza inferior del módulo, vista parte superior (d) Pieza inferior del módulo, vista parte inferior 105

Figura 48. Representación del crecimiento y salida de la gota del poro de la membrana 106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Formulación de la emulsión O/W empleando EMPM.....	4
Tabla 2. Influencia del flujo de la fase dispersa (pre-emulsión) a través de la membrana sobre el diámetro promedio de gotas (d_{g50}) y el Span.....	6
Tabla 3. Formulación de las emulsiones simples O/W y W/O.....	7
Tabla 4. Formulación de las emulsiones dobles $W_1/O/W_2$, preparadas empleando membranas.....	7
Tabla 5. Formulaciones de las emulsiones diluidas O/W.....	12
Tabla 6. Valores típicos de conductividad en algunos líquidos.....	18
Tabla 7. Clasificación de los surfactantes.....	22
Tabla 8. Formulaciones utilizadas para la producción de las pre-emulsiones O/W.....	42
Tabla 9. Resultados de las primeras pre-emulsiones para determinar las condiciones de operación aplicando el pre-mezclado.....	48
Tabla 10. Efectos obtenidos sobre las pre-emulsiones preparadas con o sin deflector.....	50
Tabla 11. Valores de V_{FC} para las emulsiones preparadas con la técnica de EMPMFC, así como la presión de salida de módulo.....	55
Tabla 12. Resultados del comportamiento reológico de las emulsiones O/W, sin membrana, aplicando la técnica EMPMFC.....	61
Tabla 13. Resultados del comportamiento reológico de las emulsiones O/W, preparadas empleando una membrana con y sin rejilla metálica con EMPMFC.....	62
Tabla 14. Estudio reológico, de la pre-emulsión E-235, agua destilada con surfactante y el queroseno puro.....	64
Tabla 15. Condiciones de operación utilizadas en la técnica EMFC.....	65
Tabla 16. Condiciones de operación aplicadas, en la preparación de las emulsiones dobles, aplicando la técnica EMPMFC.....	69
Tabla 17. Condiciones de operación aplicadas, en la preparación de las emulsiones dobles, aplicando la técnica EMFC.....	72
Tabla 18. Condiciones de las emulsiones dobles E-254 y E-258 al utilizar membrana.....	73
Tabla 19. Propiedades de las emulsiones dobles obtenidas.....	75
Tabla 20. Porcentaje de clarificado de las emulsiones dobles E-243 y E-252, para diferentes tiempos.....	78

Tabla 21. Estudio reológico de las emulsiones dobles.....	79
Tabla 22. Cálculo del porcentaje de reducción al producir pre-emulsiones entre la técnica aplicada con Espinoza y Russian en el 2010, y la técnica aplicada en el presente trabajo.	80
Tabla 23. Resultados del d_{g50} y el Span de las emulsiones simples O/W, producidas al aplicar la técnica de EMPMFC para obtener el porcentaje (%) de reducción del d_{g50} y el Span con respecto a la pre-emulsión original.....	81
Tabla 24. Resultados de Hidalgo 2011 con la técnica EMFC utilizando una formulación de 78 % p/p de agua, 2 % p/p de NFE-10 y 20% p/p de queroseno.	83
Tabla 25. Datos de los resultados de Espinoza y Russian en el 2010, al utilizar una formulación de 78 %p/p de agua, 2%p/p de NFE-10 y 20% p/p de queroseno.	103

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Efecto de la velocidad de flujo cruzado en el Span de las emulsiones O/W obtenidas con y sin membranas..... 52

Gráfico 2. Variación de la distribución del tamaño de gotas, en una pre-emulsión pasada a través de una membrana aplicando la técnica EMPMFC (E-235). 53

Gráfico 3. Variación del Span con respecto a la diferencia presión transmembrana ΔP_{tm} aplicada..... 54

Gráfico 4. Influencia de la diferencia de presión transmembrana sobre J y d_{g50} 56

Gráfico 5. Variación del tamaño de gota promedio d_{g50} (μm) con respecto a la velocidad de flujo cruzado (m/s)..... 57

Gráfica 6. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas sin membranas con la técnica EMPMFC..... 58

Gráfico 7. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas con membrana con la técnica EMPMFC. 59

Gráfico 8. Estudio reológico de la emulsión O/W E-214 60

Gráfico 9. Estudio reológico de la emulsión O/W E-237 63

Gráfico 10. Variación del Span con respecto a la diferencia presión transmembrana ΔP_{tm} aplicada..... 66

Gráfico 11. Influencia de la diferencia de presión transmembrana sobre J y d_{g50} 67

Gráfico 12. Variación del tamaño de gota promedio d_{g50} (μm) con respecto a la velocidad de flujo cruzado (m/s)..... 68

Gráfico 13. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas con membrana con la técnica EMFC. 69

NOMENCLATURA

Símbolos	Definición	Unidades
A	Área plana tangencial de la membrana	m ²
CMC	Concentración micelar crítica	mol/L
CV	Coefficiente de variación	Adim
d _{g50}	Diámetro promedio de gotas.	µm
d _{gnum}	Diámetro de gota promedio en base numérica	µm
d _p	Diámetro de poro promedio de la membrana	µm
d _x	Diámetro de gota correspondiente al x % del volumen de las gotas en la curva de distribución acumulada.	µm
f	Fracción volumétrica de la fase externa	% v/v
F	Fuerza de corte	Pa
F _d	Fuerza de arrastre	N
J _d	Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa	m ³ /(h·m ² -membrana)
k	Conductividad eléctrica de la emulsión	S/cm
L	Longitud	L
O	Fase oleosa, aceite, por sus siglas en inglés "Oil"	Adim
P _{crítica}	Presión crítica	Pa
P _d	Presión de la fase a dispersar	Pa
P	Porcentaje de paridad	%
R _p	Radio del poro	m
R _d	Radio de la gota naciente	m

NOMENCLATURA (Continuación)

Símbolos	Definición	Unidades
$t_{\text{agitación}}$	Tiempo de agitación en el pre-mezclado	min
Q_{FC}	Flujo volumétrico de la fase continua	m^3/h
V_{FC}	Velocidad de flujo cruzado	m/s
V_{mezcla}	Volumen de mezcla en el pre-emulsión	mL
W	Fase acuosa, agua, por sus siglas en inglés "Water"	adim
Símbolos Griegos	Definición	Unidades
ΔP	Caída de presión	Pa
ΔP_{disr}	Caída de presión generada producto de la tensión interfacial	Pa
ΔP_{flow}	Caída de presión generada por la fricción presente en la membrana	Pa
ΔP_{tm}	Diferencia de presión transmembrana	Pa
$F\sigma$	Fuerza que retiene a la gota en la boca del poro	N
σ	Tensión superficial/interfacial	N/m
μ_c	Viscosidad de la fase continua	Pa.s
μ_d	Viscosidad de la fase dispersa	Pa.s
ε	Porosidad	%
η_e	Viscosidad en los poros de la membrana	Pa.s
η_{poros}	Viscosidad en los poros de la membrana	Pa.s
θ	Ángulo de contacto entre la fase dispersa y la superficie de la membrana	Adim
ξ	Tortuosidad	adim

NOMENCLATURA (Continuación)

Símbolos Griegos	Definición	Unidades
σ	Desviación estándar del diámetro de gota	μm
φ	Fracción volumétrica de la fase a dispersar	% v/v
J	Flujo volumétrico superficial de emulsión gruesa	$\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2\text{-membrana})$

INTRODUCCIÓN

Al realizar este trabajo de grado, se estudió y evaluó la técnica de *Emulsionar con Membranas empleando el Pre-Mezclado con Flujo Cruzado* (EMPMFC), en la preparación de emulsiones simples y dobles, con la finalidad de obtener una distribución del tamaño de gotas controlada, bajo unas determinadas condiciones de operación.

Haciendo uso de la planta Emulmemb-EIQUCV, ubicada en el laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Universidad Central de Venezuela, se evaluaron las condiciones de operación apropiadas, que permitieron obtener un mayor rendimiento en la preparación de emulsiones, al emplear una formulación ya establecida en la literatura. Para el caso de la técnica EMPMFC, la pre-emulsión se obtuvo con la ayuda de un agitador mecánico, luego la misma se hizo pasar a través de una membrana porosa (previamente seleccionada), con la finalidad de obtener una emulsión monodispersa, aplicando para tal fin, un flujo cruzado de la fase continua, que permitió imprimir un esfuerzo de corte apropiado, sobre las gotas formadas en la superficie de la membrana.

El aplicar la técnica de emulsionar con membranas, implica un menor consumo de energía en comparación con los métodos tradicionales, como bien se conoce por experiencias previas realizadas en esta área. Al emplear la técnica EMPMFC, se obtuvieron emulsiones simples y dobles monodispersas, con una distribución del tamaño de gota estrecha, lo cual representa una mejoría, en la producción de emulsiones al emplear la planta antes mencionada. Finalmente, se resalta la importancia de este trabajo experimental, por ser el pionero en producir emulsiones dobles, dentro de un laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química de la U.C.V.

CAPÍTULO I**FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN****1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Una emulsión es un sistema heterogéneo de dos líquidos inmiscibles, donde una de las fases líquidas se encuentra dispersa dentro de otro líquido en forma de gotas, gracias a la presencia de un agente emulsionante. Debido a que las emulsiones se encuentran muy relacionadas con las áreas farmacéuticas, cosméticas y alimenticias; el estudio de nuevas técnicas, como el emulsionar con membranas (EM) utilizada para la preparación de emulsiones simples y dobles, se ha venido incrementando con la finalidad de encontrar nuevas aplicaciones. Tal es el caso de las emulsiones dobles que se emplean en el campo de la medicina, para la desintoxicación de la sangre, inmovilización de enzimas y la liberación controlada de medicamentos.

Se ha comprobado que, la producción de emulsiones con un tamaño de gota controlado, empleando los métodos tradicionales como: molinos coloidales, rotor-estator y homogeneizadores de alta presión; ha sido una tarea difícil de conseguir, ya que se obtienen emulsiones con una amplia distribución del tamaño de gotas, además de emplear mayores cantidades de energía mecánica, en comparación con los métodos de EM.

Dentro de la línea de investigación “*Emulsionar con membranas*” se han realizado hasta la fecha en el laboratorio de Separaciones Mecánicas (Módulo V), los siguientes trabajos:

- *Hidalgo 2009 y Matos 2009*, prepararon emulsiones O/W y W/O empleando la técnica de *Emulsionar Frontalmente con Membranas (EFM)*, logrando obtener emulsiones monodispersas en su mayoría, utilizando membranas hidrófilas. El proceso se caracterizó por ser lento desde el punto de vista industrial y difícil de controlar.
- *Russian y Espinoza 2010*, aplicaron la técnica de *Emulsionar frontalmente con membrana empleando el Pre-Mezclado (EMPM)*, para obtener emulsiones O/W y W/O con un tamaño de gotas uniforme y en un tiempo menor a los

trabajos realizados al EFM. Esta técnica consistió en la preparación preliminar de una emulsión polidispersa con un agitador mecánico, para luego hacerla pasar varias veces a través de una membrana porosa, con la finalidad de afinar el tamaño de las gotas y obtener una emulsión monodispersa.

- *Rondón 2010*, diseñó y construyó la planta Emulmemb-EIQ a escala banco, para emulsionar empleando membranas y operando de forma semicontinua, logrando controlar algunas de las variables que impactan la producción de emulsiones con membranas, como son: la diferencia de presión transmembrana (ΔP_{tm}) y la velocidad de la fase continua (V_{FC}), que influyen directamente en el tamaño de las gotas de la emulsión resultante.
- *Hidalgo 2011*, aplicó la técnica de *Emulsionar con Membranas mediante la configuración de Flujo Cruzado* (EMFC), para la evaluación de la planta Emulmemb-EIQ y la preparación de emulsiones O/W concentradas y diluidas.

En vista de lo anterior, se propuso el empleo y evaluación de la planta Emulmemb-EIQ, para la aplicación de la técnica *Emulsionar con Membranas empleando el Pre-Mezclado con la aplicación de un Flujo Cruzado* (EMPMFC), como una alternativa interesante que permitió producir emulsiones simples y dobles, de forma estable, con una distribución del tamaño de gotas estrecha, utilizando para ello una formulación ya establecida en la literatura. Lográndose reportar nuevos resultados que mejoraron y optimizaron la producción de emulsiones, con la planta antes mencionada.

1.2. ANTECEDENTES

A continuación se presentan los trabajos previos experimentales realizados por diferentes autores, en el área de emulsionar con membranas, que representaron aspectos importantes en la realización de este trabajo.

Suzuki, Shuto y Hagura (1995), aplicaron la técnica EMPMFC para la preparación de emulsiones simples (O/W), de aceite de maíz en agua. Emplearon dos tipos de membranas microporosas de vidrio (MPG), tubulares con 170 mm de longitud, 10 mm de diámetro interno y con un diámetro promedio de poro de $dp = (2,70 \text{ y } 4,20) \mu\text{m}$. La formulación de la emulsión monodispersa obtenida, se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1. Formulación de la emulsión O/W empleando EMPM

Fase acuosa (W) (%p/p)	PGFE (HLB=10-15) (Surfactante) 3 %	Agua destilada 71,5 %
Fase oleosa (O) (%p/p)	PGPR (Surfactante) 0,5 %	Aceite de maíz 25%

Fuente: Suzuki y otros (1995). PGPR: poliglicerolpoliricinoleato. PGFE: poliglicerol ésteres de ácidos grasos.

La formulación empleada en la Tabla 1, fue tomada para una composición de 3% p/p de PGFE, aunque cabe destacar que la misma fue variada entre (0,75–3) % p/p. Suzuki y otros, partieron de una emulsión gruesa con un 50 % p/p en aceite de maíz, luego al hacer pasar esta pre-emulsión a través de una membrana, y aplicando una velocidad de la fase continua $V_{FC} = 0,14 \text{ m/s}$, obtuvieron una emulsión monodispersa. Lograron obtener una emulsión O/W, con una distribución del tamaño de gota estrecha; por otro lado, a medida que aumentaron la diferencia de presión transmembrana (ΔP_{tm}), el flujo volumétrico superficial (J), se incrementó y la relación entre el diámetro de gota y el tamaño promedio del poro, disminuyó, como se muestra en la Figura 1.

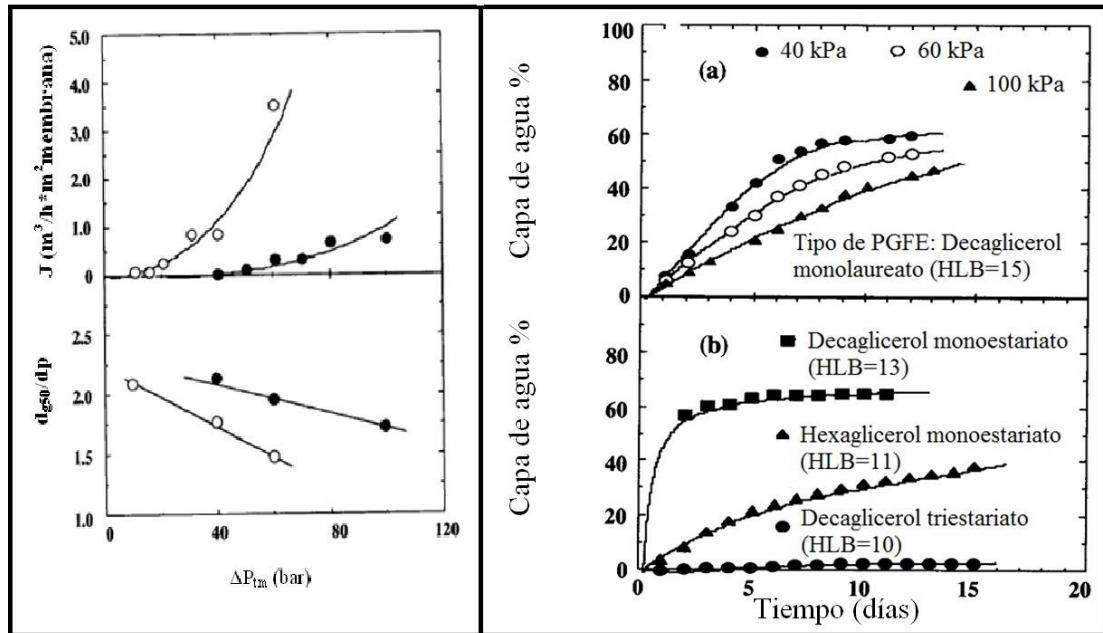


Figura 1. Influencia de ΔP_{tm} sobre J y la relación del diámetro de gota promedio y el diámetro de poro de la membrana. Fuente: Suzuki y otros (1995)

Figura 2. Influencia de la diferencia de presión transmembrana (a) y el tipo de surfactante (b) sobre la velocidad de cremado al preparar emulsiones O/W ($d_p=2,70 \mu\text{m}$, fase oleosa 25 % p/p, PGPR 0,5 % p/p, PFGE 1,5 % p/p). Fuente: Suzuki y otros (1995).

Observaron el fenómeno de cremado al visualizar claramente, el límite entre la capa cremosa de aceite y la capa más densa de agua diluida. La formación del cremado fue medida a través del cambio de la altura de la capa diluida (agua), en un cilindro de vidrio graduado a una temperatura de 25 °C (ver Figura 2).

Observaron que la velocidad de formación del cremado en las emulsiones preparadas a una mayor ΔP_{tm} , fue menor que en aquellas donde se empleó una menor diferencia de presión (Figura 2(a)). Esto puede estar influenciado por la relación entre el flujo de la fase dispersa y el diámetro promedio de las gotas.

A continuación se presenta la Tabla 2, donde se puede apreciar la variación del flujo de la fase dispersa, el diámetro promedio de gotas (d_{g50}) y del Span, en las emulsiones preparadas aplicando la técnica del pre-mezclado.

Tabla 2. Influencia del flujo de la fase dispersa (pre-emulsión) a través de la membrana sobre el diámetro promedio de gotas (d_{g50}) y el Span.

d_p (μm)	J $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2\text{-membrana})$	d_{g50} (μm)	Span
2,70	0,029	5,72	0,65
2,70	0,313	5,21	0,40
2,70	0,711	4,70	0,41
4,20	0,073	8,72	0,66
4,20	0,837	7,44	0,63
4,20	3,55	6,07	0,62

Fuente: Suzuki y otros (1995).

Suzuki y otros, no observaron el fenómeno de coalescencia en las emulsiones obtenidas, las cuales fueron almacenadas a una temperatura determinada, durante un período de varias semanas. El diámetro promedio de gotas (d_{g50}), fue alrededor de 2 veces el diámetro promedio del poro de la membrana de vidrio utilizada. Finalmente resaltaron que el tipo de surfactante, influye en la distribución del tamaño de gotas y en la velocidad con la cual ocurren los fenómenos de segregación, tales como el “cremado”.

Mine, Shimizu y Nakashima (1996), prepararon emulsiones simples O/W, W/O y $W_1/O/W_2$, aplicando la técnica EMFC, utilizando como surfactantes fosfolípidos (PLs, por sus siglas en inglés), presentes en las semillas de soja y en el amarillo del huevo. Emplearon membranas tubulares de vidrio microporosas hidrófilas, elaboradas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con 230 mm de largo, $0,5\mu\text{m}$ de espesor y (0,36, 1,00 y 1,36) μm para el diámetro de poro. Las formulaciones de las emulsiones preparadas se presentan en las Tabla 3 y Tabla 4.

Tabla 3. Formulación de las emulsiones simples O/W y W/O.

	Fase acuosa (W)	Fase oleosa (O)
Emulsión O/W (% p/p)	.- Agua destilada Aditivo(s): NaCl (1%) o Glucosa (5%) .- Surfactante: LPC	.- Aceite de soya .- Surfactante: PC
Emulsión W/O (% p/p)	.- Agua destilada .- Aditivo(s): Glucosa (5%)	.- Aceite de soya .- Surfactante(s): 0,5% (PGCR+PC)

Fuente: Mine y otros (1996). Nota: lisofosfatidilcolina (LPC), fosfatidilcolina (PC) y éteres de poligliceroles de ácido rinoléico policondensados (PGCR).

En ambos caso, la fase dispersa compuesta por aceite de soya o agua destilada, se hizo pasar a través de una membrana porosa, empleando un flujo cruzado, para formar las emulsiones simples. Dado que las membranas empleadas fueron hidrófilas, estas se convirtieron en hidrófobas, por un tratamiento previo de la superficie de las mismas, en la preparación de emulsiones W/O.

Las emulsiones O/W obtenidas contenían los siguientes diámetro de gotas promedio: $d_{g50}=3,38 \mu\text{m}$ ($d_p=1,36 \mu\text{m}$) y un $d_{g50}=1,07 \mu\text{m}$ ($d_p=0,36 \mu\text{m}$), con un valor de Span de (0,61 y 0,99) y Δp_{tm} de (70 y 30) kPa, respectivamente. Por otro lado para las emulsiones W/O, obtuvieron un $d_{g50}=3,38 \mu\text{m}$ ($d_p=1,00 \mu\text{m}$), con un valor de Span de 0,57 y $\Delta p_{tm}=80$ kPa.

Tabla 4. Formulación de las emulsiones dobles $W_1/O/W_2$, preparadas empleando membranas.

	Fase interna (W_1/O)	Fase externa (W_2)
Emulsión doble ($W_1/O/W_2$) (a)	Agua destilada 30 % (v/v) Aceite de soya Surfactante(s): 0,5 % p/p (PC+ PGCR)	Agua destilada Surfactante: LPC 1,0 % p/p Aditivo: Glucosa 5,0 % p/p
Emulsión doble ($W_1/O/W_2$) (b)	Aceite de soya 0,1% p/p agua 30% p/p glucosa	1% p/p LPC 1% p/p Glucosa Agua destilada

Fuente: Mine y otros (1996).

En la preparación de la emulsión doble $W_1/O/W_2$ (a), inicialmente prepararon la emulsión interna W_1/O , con un tamaño de gota $d_g=0,54\mu m$, utilizando un microfluidizador. Luego esta emulsión, fue pasada a través de una membrana hidrófila y una fase continua (W_2), en flujo cruzado, para obtener la emulsión doble.

Por otro lado, en la emulsión $W_1/O/W_2$ (b), la emulsión interna W_1/O , con un tamaño de gota $d_g=0,52\mu m$ y con un contenido de 30 % p/p en glucosa y 30 % p/p en agua destilada, fue preparada a través del método descrito anteriormente. Seguidamente, la misma fue diluida con aceite de soya hasta obtener una composición del 1 % v/v en agua destilada y 30 % p/p de glucosa, luego esta emulsión fue pasada a través de una membrana porosa para obtener la emulsión doble. El cambio en el tamaño de las gotas W_1/O , fue producto de la influencia de la presión osmótica.

Obtuvieron emulsiones $W_1/O/W_2$ con un tamaño de gota promedio de $4,8\mu m$, cuando utilizaron una membrana hidrófila ($d_m=1,0\mu m$). Además, observaron que el tamaño de las gotas en la emulsión interna W_1/O aumentaba con el incremento de la presión osmótica entre las gotas internas de agua (30% p/p de glucosa) y la fase de agua continua externa (1% p/p de glucosa).

Tanto en las emulsiones simples como en las dobles, no ocurrió el fenómeno de coalescencia entre las gotas, durante el desarrollo del proceso y se mantuvieron estables por un periodo de 6 semanas, mientras fueron almacenadas a una temperatura de $5^\circ C$.

Mine y otros, reportaron que es posible generar emulsiones $W_1/O/W_2$ empleando membranas de vidrio porosas Shirasu (SPG por sus siglas en inglés), además resaltaron que para el segundo paso se debía utilizar una membrana hidrófila con un diámetro de poro promedio, al menos dos veces mayor, que el diámetro promedio de las gotas presentes en la emulsión interna W_1/O , ya que de no ser así, las gotas serían rechazadas por la membrana. Preferiblemente, la concentración de las gotas de agua de la fase interna en la emulsión $W_1/O/W_2$ debe estar entre (30 y 50) % p/p para obtener emulsiones estables.

Vladislavljević, Tesch y Schubert (2002), aplicaron la técnica EMFC, para la preparación de emulsiones (W/O), utilizando 40 fibras porosas de polipropileno

hidrófobas, con $d_p = 0,4 \mu\text{m}$ y $1,7 \text{ mm}$ de diámetro interno. Lograron preparar satisfactoriamente emulsiones W/O, hasta alcanzar un contenido de fase interna (agua desmineralizada) de 25% v/v, con una fase oleosa de aceite mineral Velocite N° 3 y un surfactante PGPR 90 (7,5-10) % p/p. Obtuvieron emulsiones con un $d_{g50} = 0,3 \mu\text{m}$ y un valor de Span entre 1,1 y 1,6. Cabe destacar que se mantuvo constante el caudal de la fase continua en $Q_{FC} = 0,130 \text{ m}^3/\text{h}$.

Vladislavjević y otros, encontraron que el diámetro y la distribución del tamaño de gotas, dependen en gran medida del tratamiento previo realizado a la membrana, ΔP_{tm} aplicada, composición de la fase dispersa y la concentración del surfactante.

A continuación se presenta la

Figura 3, que muestra la distribución del tamaño de gotas para cada una de las emulsiones preparadas:

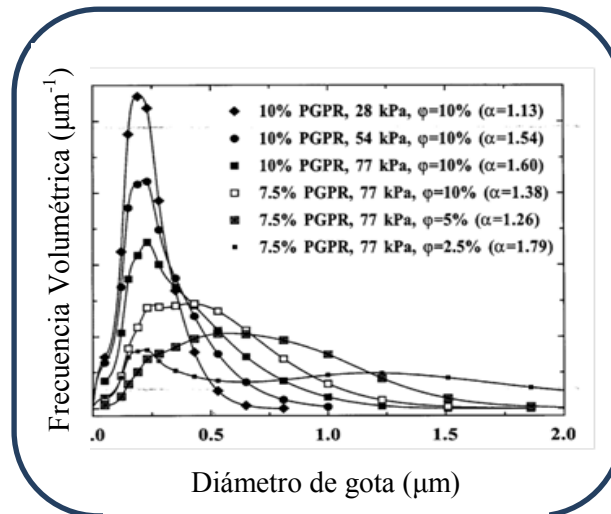


Figura 3. Efecto del contenido de la fase dispersa, ΔP_{tm} y concentración PGPR sobre la curva de distribución, para las membranas humedecidas previamente con la fase oleosa. Nota: $\alpha = \text{Span}$. Fuente: Vladislavjević y otros (2002)

La uniformidad de las gotas presentes en cada una de las emulsiones preparadas se incrementó al emplear 10% p/p de PGPR y al reducir la ΔP_{tm} desde 77 kPa a 28 kPa. Si ΔP_{tm} disminuye entonces el proceso de formación de las gotas se hace más lento, por lo que una mayor cantidad de surfactante adsorbido sobre las pequeñas gotas en formación, permite obtener gotas más pequeñas.

Las condiciones apropiadas para la producción de pequeñas gotas uniformes, estuvo representada por un contenido de la fase dispersa (5-10) % v/v, ΔP_{tm} menor a 50 kPa y 10 % p/p de PGPR. Bajo estas condiciones el diámetro promedio de las gotas (d_{g50}), se encontró entre (0,26-0,32) μm , siendo estos valores aproximadamente 1/3 menor al diámetro promedio del poro, operando con un flujo volumétrico de la fase dispersa extremadamente pequeño J_d ($3,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$), a causa de una reducción del tamaño de poro, producto del mojado por parte de la fase oleosa, en la parte interna de la membrana.

Vladisaljević y Schubert (2003), utilizaron membranas tubulares SPG con 8,7 mm de diámetro interno y 0,65 mm de espesor, para preparar emulsiones monodispersas O/W, aplicando la técnica EMFC y emulsiones dobles $W_1/O/W_2$ con EMPMFC. Emplearon un τ comprendido entre (0,37-40) Pa, un contenido de la fase dispersa de (1-20) %v/v y ΔP_{tm} (1,2-5,7 veces mayor que la presión crítica). Investigaron la influencia de las variables como, ΔP_{tm} , τ y contenido de la fase dispersa (ϕ), sobre el d_{g50} y la distribución del tamaño de gotas. Además estudiaron la estabilidad de las emulsiones O/W, para un tiempo no mayor a 159 días.

Las emulsiones O/W preparadas contenían aceite de colza, como fase dispersa, con un contenido de 2 % p/p de Tween 80 (polioxietileno sorbitán monooleato 20) y agua desmineralizada como fase continua. Sus resultados fueron: $d_{g50}=5,2 \mu\text{m}$ ($d_p=1,4 \mu\text{m}$), $d_{g50}=9,1 \mu\text{m}$ ($d_p=2,5 \mu\text{m}$), $d_{g50}=15,3 \mu\text{m}$ ($d_p=5,0 \mu\text{m}$), $d_{g50}=24 \mu\text{m}$ ($d_p=6,6 \mu\text{m}$), obteniendo valores de Span comprendidos entre (0,3 -0,56).

La preparación de las emulsiones dobles $W_1/O/W_2$, se basó en dos etapas, primero fue obtenida una emulsión fina W_1/O , al hacer pasar previamente la emulsión polidispersa W_1/O , a través de un microfluidador. Esta emulsión contenía un 10% v/v, de la fase dispersa acuosa W_1 (solución buffer de fosfato), con un 5% p/p de ortofosfato disódico de hidrógeno y orto fosfato disódico de potasio, en una relación 4:1 y 10% p/p de PGPR 90 en la fase oleosa. Luego esta emulsión con un d_{g50} menor a 0,2 μm , fue pasada a través de una membrana SPG ($d_p=5 \mu\text{m}$), para lograr dispersar la misma dentro de la fase continua (W_2), que contenía 2% p/p de Tween 80 y

0,5 % p/p de cloruro de sodio como aditivo osmótico. El valor de Span de la emulsión doble se encontró entre (0,35-0,42).

Scherze, Knöfel y Muschiolik (2005), desarrollaron un método de análisis de imágenes automatizado de emulsiones $W_1/O/W_2$, para visualizar las gotas de aceite, así como la distribución de la fase acuosa interna (W_1), con el fin de obtener diferentes propiedades en las emulsiones preparadas con membranas, variaron las condiciones de operación hasta alcanzar un tamaño de las gotas de aceite entre (5-50) μm .

Las emulsiones dobles se prepararon aplicando un método de dos etapas: (1) rotor/estator para la emulsión interna y (2) flujo cruzado para la emulsión final. La emulsión interna contenía como fase acuosa agua destilada (W_1) (con cloruro de sodio (0,1 M), gelatina (5%) y un colorante Poly R-478 (0,5 %)), y la fase oleosa compuesta por el aceite de girasol con 4% de PGPR. Posteriormente, dicha emulsión W_1/O (20% v/v de la fase acuosa), se pasó a través de una membrana microporosa (hidrófoba con un diámetro de poro de 4 μm), hacia el flujo de fase continua (W_2), que contenía una proteína aislada del suero (WPI).

Dependiendo de la formulación empleada y las condiciones de operación, en el proceso de emulsionar con membranas, se obtuvo un rendimiento de encapsulación de la fase interna W_1 cercano al 100%. La proteína aislada de suero (WPI) fue un buen aditivo para estabilizar la emulsión doble. La medición de la distribución del tamaño de las gotas de aceite, por difracción de rayos láser, se confirmó a través de los resultados obtenidos con un analizador de imágenes automatizado.

Espinoza y Russian (2010), prepararon emulsiones O/W y W/O, con un tamaño de gotas uniforme, aplicando la técnica de EMPM con múltiples pasos por la membrana. Utilizaron el equipo Filtratec con membranas PTFE (Politetrafluoroetileno) hidrófilas e hidrófobas ($d_m=0,2\mu\text{m}$), PVDF (fluoruro de polivinilideno) hidrófilas ($d_m=0,22\mu\text{m}$ y $0,45\mu\text{m}$) e hidrófobas ($d_m=0,22\mu\text{m}$) y un filtro de cerámica poroso.

La formulación empleada en la preparación de las emulsiones O/W, consistió en (10-25) % p/p de queroseno como fase oleosa; agua destilada como fase acuosa y un contenido de (0,5-2) % p/p de surfactante. Luego para las emulsiones W/O, la fase

acuosa estaba compuesta por un (10-20) % p/p de agua destilada; queroseno o aceite vegetal como fase oleosa, y de (1-5) % p/p de surfactante. Los surfactantes utilizados para las emulsiones O/W fueron el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) aniónico, y los no-iónicos NFE-10 y NFE-15 (Nonil Fenol Etoxilado). Para las emulsiones W/O se usaron surfactantes no-iónicos como NFE-4 y NFE-6, y un surfactante de origen natural como el PGPR. La ΔP_{tm} aplicada fue constante para la producción de cada una de las emulsiones, encontrándose sus valores desde (40 hasta 140) kPa.

Para la preparación de las pre-emulsiones, se utilizaron agitadores de hélice marina y turbina de aspas planas. El menor diámetro de gota y valor de Span, se obtuvo empleando el agitador de hélice marina con una velocidad de agitación de 1150 rpm y con un tiempo de agitación de 15 min.

Se obtuvieron emulsiones O/W, con una distribución del tamaño de gotas estrecha (Span=0,679-0,757) y con un (d_{g50}) desde (1,02 hasta 2,326) μm , aplicando de 2 a 6 pasos por la membrana. Espinoza y Russian, observaron, la reducción significativa del tamaño de las gotas, desde la pre-emulsión W/O, hasta el tercer paso por la membrana. Resaltaron que en ambos tipos de emulsiones, el (J), aumentó desde (0,07 hasta 3,89) $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, debido a la reducción del tamaño de gotas.

Hidalgo (2011). Preparó emulsiones O/W diluidas y concentradas, empleando la técnica EMFC y el equipo Emulmemb. Las formulaciones empleadas para la preparación de las emulsiones diluidas O/W se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Formulaciones de las emulsiones diluidas O/W.

Formulación N°	Fase oleosa (% p/p)	Fase acuosa (% p/p)		
	Queroseno	Agua Destilada	Surfactante	Electrolito (NaCl)
1	7,7	90	2,3 de NFE-10	0
2	20	78	2 de NFE-10	0
3	20	78	2 de SDS	0,6

Fuente: Hidalgo (2011). Nota: En la emulsión O/W diluida, se empleó una membrana de PVDF hidrófila de 0,45 μm y para las emulsiones concentradas O/W, se utilizaron membranas de éster de celulosa, PVDF y de nylon, todas con un tamaño de poro de 0,22 μm .

Los mejores resultado fueron conseguidos utilizando la formulación 2, para la cual se obtuvo un valor de Span entre (0,89-1,49), con un d_{g50} entre (0,903-2,27) μm , con V_{FC} mayor a 0,42 m/s. Además obtuvo de forma experimental, el valor de la presión crítica, el cual fue de 0,24 kPa, y aplicó una ΔP_{tm} comprendida entre (42,5-200) kPa. Los valores del flujo volumétrico superficial de la fase dispersa (J_d), se encontraron entre (2-188) $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana})$. Además al concentrar la emulsiones diluidas, se logró remover hasta un 60 % p/p de la fase externa acuosa.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la técnica de emulsionar con membranas y pre-mezclado, empleando flujo cruzado, para la obtención de emulsiones simples y dobles, utilizando la planta Emulmemb-EIQUCV.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Seleccionar la formulación a emplear para producir emulsiones simples O/W y dobles, empleando la técnica de pre-mezclado y flujo cruzado.
2. Seleccionar el tipo de membrana a utilizar, que permita un buen desempeño en la preparación de las emulsiones simples y dobles.
3. Preparar pre-emulsiones O/W por medio de un agitador mecánico, considerando los principales parámetros como: tipo de agitador, dimensiones del recipiente de agitación, velocidad y tiempo de agitación.
4. Obtener emulsiones O/W con una distribución de tamaño gota estrecha, al emulsionar con membranas, empleando la técnica EMPMFC.
5. Generar emulsiones O/W con un tamaño de gotas controlado, aplicando la técnica EMFC.
6. Generar emulsiones dobles, a partir de las emulsiones simples obtenidas por la técnica EMPMFC y EMFC.
7. Analizar el efecto del flujo volumétrico superficial de la fase dispersa (o pre-emulsión) y la velocidad de flujo cruzado de la fase continua, sobre las propiedades de las emulsiones resultantes como la distribución del tamaño de gotas, Span, viscosidad, estabilidad y conductividad.
8. Comparar con los resultados de trabajos previos publicados en el área de investigación.

CAPÍTULO II.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. EMULSIONES

Una emulsión, es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, en la cual, uno de los líquidos se encuentra en forma de gotas dispersas (fase interna o discontinua) dentro del otro líquido (fase externa o continua), gracias a la estabilidad generada por la presencia de un surfactante, que disminuye la tensión interfacial (ver Figura 4) (Salager, 1999).

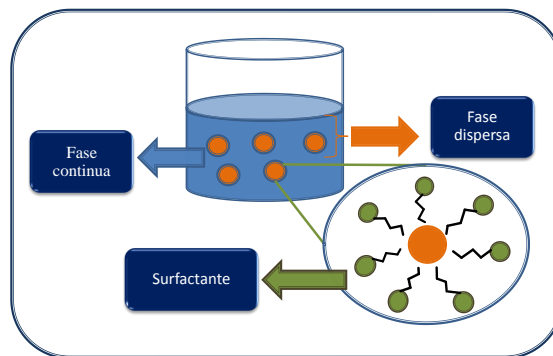


Figura 4. Representación de una emulsión agua en parafina (W/O).

2.1.1. TIPOS DE EMULSIONES

Los dos líquidos inmiscibles que forman una emulsión simple típicamente se denominan “aceite” (oil, O) y “agua” (water, W). Las emulsiones simples se catalogan como emulsiones aceite en agua (O/W), en las cuales la fase oleosa se encuentra dispersa dentro de la fase continua acuosa. Por otro lado, las emulsiones agua en aceite (W/O), la fase dispersa acuosa está contenida dentro la fase oleosa continua (Rijiiin, 2004).

Una emulsión doble (también conocida como emulsión múltiple), es una emulsión dentro de otra emulsión. Se tienen dos tipos principales de emulsiones dobles tales como, agua-aceite-agua ($W_1/O/W_2$), en la cual la emulsión interna W_1/O esta dispersada en forma de gotas dentro de una fase externa acuosa (W_2), y las emulsiones aceite-agua-aceite ($O_1/W/O_2$), donde la emulsión interna O_1/W esta dispersada dentro de una fase externa oleosa (O_2). Cabe destacar que las emulsiones

dobles, contienen una interfase adicional y son termodinámicamente más inestables que las emulsiones simples. En la Figura 5, se muestran las emulsiones simples y dobles (Van der Graaf, 2005).

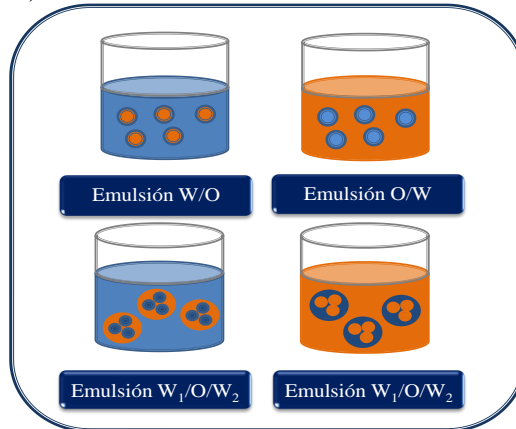


Figura 5. Tipos de emulsiones simples y dobles

Una emulsión pueden ser identificada por los siguientes métodos (Schramm, 2005):

- 1. Mezclado:** Consiste en tomar una pequeña muestra de la emulsión con un gotero, luego parte de la misma se vierte dentro de un recipiente con una solución acuosa y la otra dentro de un recipiente con una solución oleosa. Donde se observe, que la emulsión puede ser mezclada, entonces se tendrá que la fase externa de la emulsión es afín con la solución contenida dentro del recipiente, por ejemplo: la leche que es una emulsión (O/W) puede ser diluida con agua; mientras que la mayonesa (W/O) se diluye en aceite.
- 2. Colorante:** Muchas de las emulsiones son fácilmente coloreadas por un tinte que es soluble en la fase continua, como pueden ser el azul de metileno para el agua y fucsia para el aceite.
- 3. Conductancia:** Las emulsiones O/W tienen un valor elevado de la conductancia específica o conductividad (k), que puede ser comparado con el obtenido, para la fase acuosa pura con el surfactante; mientras que las emulsiones W/O tienen un menor valor de la conductancia específica (ver valores en la Tabla 6).

4. **Inversión:** Si una emulsión es muy concentrada, pudiera existir la probabilidad de llevarse a cabo una inversión de fase, cuando se diluye la misma con una cantidad adicional de fase interna.
5. **Fluorescencia:** Si la fase oleosa posee la capacidad de emitir fluorescencia, se puede utilizar un microscopio fluorescente para determinar el tipo de emulsión, así como también el tamaño de las gotas, siempre y cuando las mismas sean mayores a la resolución del microscopio ($>0,5\mu\text{m}$).

2.1.2. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

A continuación se presentan las propiedades de las emulsiones que son de gran importancia dentro del área de emulsionar con membrana:

2.1.2.1. Conductividad

La conductividad (k) es una medida de la capacidad de una solución acuosa, para transmitir una corriente eléctrica y es igual al recíproco de la resistividad de la solución. Dicha capacidad depende de la presencia de iones; de su concentración, movilidad, y de la temperatura de la muestra. Las soluciones de la mayoría de los compuestos inorgánicos (ej. aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato) son relativamente buenas conductoras. Por el contrario, moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas (ej. aceites, fenoles, alcoholes y azúcares) son pobres conductoras de corriente eléctrica. Dicha propiedad, se expresa en unidades de Ω/cm , S/cm , $\mu\text{S}/\text{cm}$ o mS/cm .

En general, las dos fases que conforman una emulsión, presentan diferentes conductividades, debido a que la fase acuosa contiene algo de electrolitos disueltos. La conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, dado que esta es la que transporta las cargas. Por lo tanto, esta característica permite deducir el tipo de emulsión, es decir una emulsión de fase continua acuosa (con electrolitos) O/W posee una alta conductividad (ver Tabla 6); mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad (Salager, 1999).

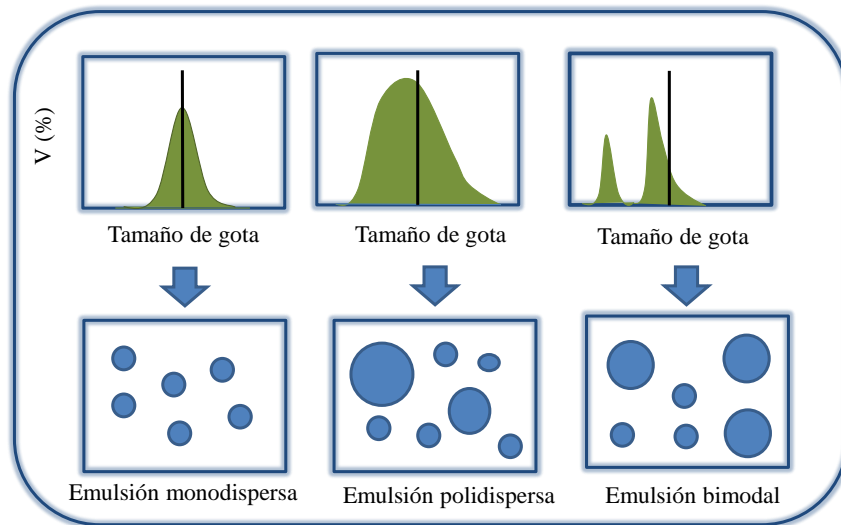
Tabla 6. Valores típicos de conductividad en algunos líquidos

Líquido	Conductividad (k) ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Hidrocarburos altamente purificados	10^{-11}
Destilados ligeros	10^{-11} a 10^{-7}
Crudo	10^{-5} a 10^{-3}
Agua destilada	1

Fuente: Morrison, 2002

2.1.2.2. Distribución del tamaño de gotas

La distribución del tamaño de gotas, es la manera de describir la geometría de una emulsión y depende principalmente de la forma de su preparación. Esta propiedad tiene una influencia importante en la viscosidad de la emulsión, es decir, este valor tiende a aumentar, cuando se tiene una distribución de tamaño de gotas estrecha (Scharamm, 2005). En la Figura 6, se muestran los diversos tipos de emulsiones según su distribución del tamaño de gotas, las cuales pueden ser: monodispersas, polidispersas o bimodales.

**Figura 6.** Distribución del tamaño de gotas

La dispersión de las gotas para una distribución de tamaño específica, se expresa normalmente en términos del coeficiente de variación (Ecuación 1) o del factor Span relativo (ver Ecuación 2 y Figura 7). Mientras más uniforme es el diámetro de gota más cercano a cero será el valor del Span (Pérez, Cardenas y Bullon, 2010).

$$CV = \left(\frac{\sigma}{d_{gnum}} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

CV: Coeficiente de variación (adim)

σ : Desviación estándar del diámetro de gota (μm)

d_{gnum} : Diámetro de gota promedio en base numérica (μm)

$$span = \frac{d_{g90} - d_{g10}}{d_{g50}} * 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

d_{g90} : Diámetro de gota que corresponde al 90 % v/v, de la curva de densidad de una distribución (μm).

d_{g10} : Diámetro de gota que corresponde al 10 % v/v (μm).

d_{g50} : Diámetro de gota que corresponde al 50 % v/v (μm).

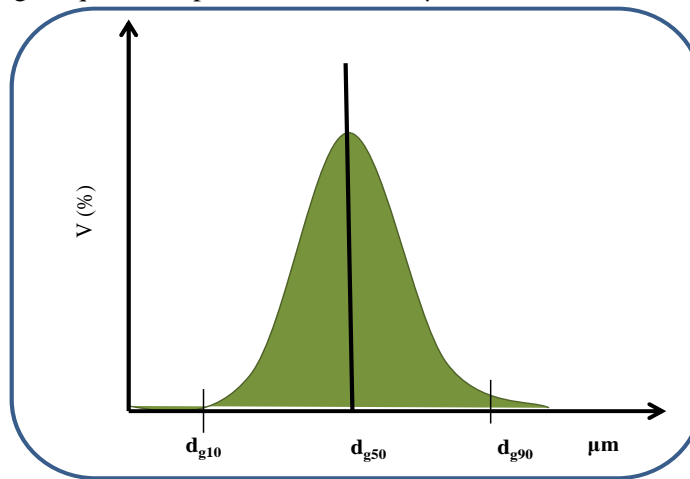


Figura 7. Representación de los parámetros utilizados en la expresión del Span.

2.1.2.3. Tensión interfacial

La tensión interfacial, es la energía libre existente en la zona de contacto (interfase) de dos líquidos inmiscibles, esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los dos líquidos. Cuando dos líquidos inmiscibles están en contacto, las moléculas en el interior de cada líquido, se atraen unas a otras en todas las direcciones provocando un desbalance de fuerzas en la interfase de los fluidos. La unidad normalmente empleada para la tensión interfacial (γ) es N/m (Farn, 2006). En consecuencia, la tensión interfacial cuando es elevada, tenderá a unir las gotas y

reducir el área de contacto, y en caso contrario, las gotas conservarían su estabilidad dentro de la emulsión.

2.1.2.4. Viscosidad

Se habla de viscosidad (μ) para hacer referencia a la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Esta propiedad se caracteriza por la resistencia a fluir, que se genera por el rozamiento entre las moléculas (Mott, 2006). La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores como: la viscosidad de la fase externa, fracción volumétrica de la fase interna, tamaño de las gotas de la fase interna, viscosidad de la fase interna, efectos electro-viscosos y efectos de la formulación (Salager, 1999).

Los fluidos en función de su viscosidad se dividen en fluidos newtonianos o no newtonianos (ver Figura 8). Los fluidos newtonianos son aquellos en los que la viscosidad depende de la presión y la temperatura, pero no del gradiente de velocidad. En los fluidos newtonianos el esfuerzo de corte (τ), es directamente proporcional al gradiente de velocidad. En cambio, los fluidos no newtonianos son aquellos cuya viscosidad varía con la temperatura y con el esfuerzo de corte aplicado. Este tipo de fluido no posee un valor de viscosidad definido o constante, a diferencia de un fluido newtoniano (Perry, 1996).

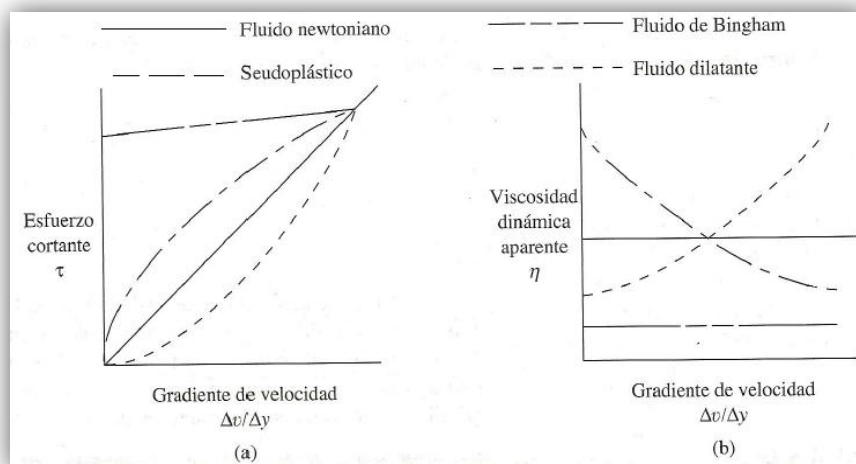


Figura 8. Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos (Mott, 2006)

Dentro de los fluidos no newtonianos, independientes del tiempo, se encuentran: los fluidos plásticos de Bingham, los fluidos pseudoplásticos y fluidos dilatantes. Por otro lado, entre los dependientes del tiempo se encuentran: los fluidos tixotrópicos y fluidos reopéticos.

2.1.2.5. Estabilidad

La emulsión es estable, cuando mantiene sus propiedades a lo largo del tiempo, según el propósito que motivó su preparación. Debido a esto, la formación de emulsiones estables, que puedan ser almacenadas durante largos períodos de tiempo, sin presentar algún cambio en sus propiedades fisicoquímicas, es una cuestión importante en muchos procesos industriales.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, debido a una variedad de mecanismos, tales como: separación gravitacional, coalescencia, floculación, inversión de fases, maduración, entre otros. Estos efectos desestabilizadores, causan cambios en el diámetro promedio de gotas y en la distribución del tamaño de gotas, lo cual puede causar alteraciones importantes en el comportamiento reológico. Por lo tanto, una formulación adecuada es de vital importancia, para lograr la estabilización a largo plazo de las emulsiones y para la conservación de sus propiedades (Van Hecke y otros, 2003).

Para determinar la estabilidad de una emulsión O/W, se habla de los porcentajes de clarificado de la emulsión en intervalos de tiempos, la cual indica el porcentaje de separación volumétrica que presenta una emulsión en el transcurso del tiempo. Una muestra de emulsión O/W, presenta a partir de un determinado tiempo, tres (3) zonas visibles: la zona de clarificado (en el fondo del recipiente), la zona de cremado (concentración de la emulsión en el medio de la muestra) y finalmente la zona de aceite coalescido (en la parte superior y no siempre está presente).

2.2. SURFACTANTES

El surfactante es una molécula que contiene una parte polar (hidrófila) y otra parte apolar (hidrófoba) (ver Figura 9). La parte polar posee afinidad por solventes con las

mismas características de la fase acuosa, y por el contrario, existe una afinidad del grupo apolar hacia la fase oleosa (Salager, 2002).

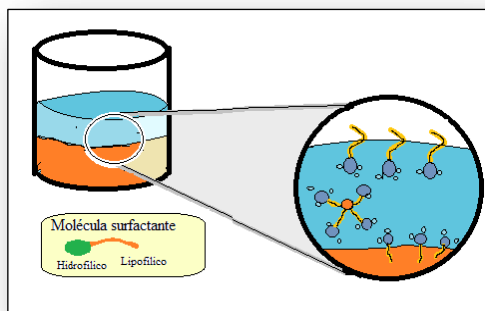


Figura 9. Acción de un Surfactante.

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la estructura de su molécula o disociación en el agua, tal como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Clasificación de los surfactantes

Surfactante	Descripción
Surfactantes aniónicos	Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino. Ejemplo: jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato, etc.
Surfactantes no iónicos	En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófobos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos).
Surfactantes catiónicos	Son aquellos que 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.
Surfactantes anfotéricos	Es la combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de uno con tendencia catiónica produce un surfactante anfotérico, como por ejemplo los aminoácidos, las betainas o los fosfolípidos. Los anfóteros son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares.
Surfactantes poliméricos	Son surfactantes producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrófilas o hidrófobas, en forma de bloques o de injertos.

Fuente: Salager, 2002.

2.2.1. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

El HLB, se basa en un método experimental que consiste en asignarle un cierto número HLB, a un surfactante a partir de datos relativos a la estabilidad de la emulsión (Salager, 1998). El HLB es una escala (adimensional), que va de 1-20 para surfactantes noiónicos, en donde valores de HLB <9, están relacionados con surfactantes que son solubles en la fase oleosa; por otro lado valores de HLB >11, se asocian con surfactantes solubles en fase acuosa. Muchos surfactantes iónicos tienen valores de HLB mayores a 20, por ejemplo, el SDS tiene un HLB=40, por lo tanto son solubles en la fase acuosa (Schramm, 2005).

Para preparar una emulsión aceite en agua (O/W), se utiliza un surfactante soluble en la fase acuosa, es decir, que tenga un valor de HLB alrededor de (8-18); mientras que para preparar una emulsión (W/O), se emplea un agente emulsionante soluble en aceite con un valor de HLB (4-6). El HLB no determina la eficiencia del surfactante sino más bien lo clasifica según su estructura química y la facilidad con la que puede ser mezclado con una sustancia química (Schramm, 2005).

En el caso de las emulsiones múltiples pueden necesitarse dos surfactantes, de los cuales uno será hidrófobo (bajo HLB) y otro será hidrófilo (alto HLB), sin embargo en algunas aplicaciones se puede emplear un solo surfactante para estabilizar las dos interfases. Se debe tener en cuenta que la concentración del (o los) surfactantes en cada una de las fases, por ejemplo, Kawashima y otros, al trabajar con emulsiones W/O/W encontraron que una alta concentración de surfactante hidrófobo en la fase oleosa y una baja concentración de surfactante hidrófilo en la fase externa acuosa, tiene efectos beneficiosos en la estabilidad de emulsiones W/O/W (Pérez, 2010). Por el contrario, una alta concentración de surfactante hidrófilo en la fase externa acuosa conduce a una menor capacidad de atrapamiento de la emulsión ya que se puede producir la ruptura de la película oleosa y la liberación de la fase interna acuosa (Van der Graaf y otros, 2005).

2.3. EMULSIONAR CON MEMBRANAS

La producción de emulsiones empleando membranas, es una técnica relativamente nueva, que se ha venido estudiando a partir de la década de los 80, la cual permite la producción de gotas uniformes con un tamaño controlado, para aplicaciones específicas (Gijisbertsen-Abrahamse y otros, 2004). Además, cabe destacar que se requieren presiones diez veces menores (1000-3000 kPa) que en los homogeneizadores de alta presión, disminuyéndose así el consumo energético requerido (Vladislavljević y otros, 2002). La Figura 10 muestra el esquema de un proceso de emulsionar con membranas con flujo cruzado.

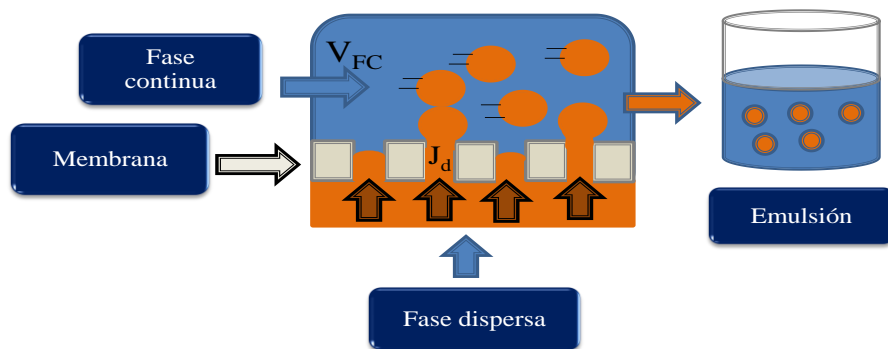


Figura 10. Proceso de emulsionar con membranas (Hidalgo, 2011).

La Figura 11 (A), representa el método para generar una emulsión doble con membranas partiendo de una emulsión obtenida por métodos tradicionales, otro método novedoso se presenta en la Figura (B), donde se emplean dos membranas con diferentes formas, tamaños de poro y propiedades superficiales, para generar, en un solo paso, la emulsión doble (Rijjin, 2004).

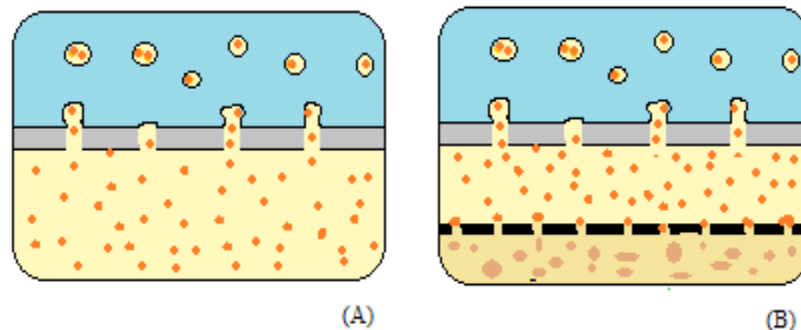


Figura 11. Esquemas de producción de emulsiones dobles con membranas; (A) a partir de una pre-emulsión y (B) en un solo paso empleando dos tipos de membranas. (Rijjin, 2004).

2.3.1. Características de las membranas

Al emulsionar con membranas, es importante tomar en cuenta las propiedades superficiales de la misma, es decir, conocer si son hidrófilas o hidrófobas. De esta forma, se podrá establecer la fase continua que tenga afinidad por este tipo de membrana. Las membranas hidrófilas, pueden ser convertidas en hidrófobas, por una modificación de la superficie de las mismas. Por ejemplo cuando un surfactante posee una carga en su grupo hidrófilo, opuesta a la presente en la membrana, este se adsorbe sobre la misma, logrando cambiar sus propiedades superficiales hidrófilas.

Como una regla, se podría decir que la fase dispersa no debe humedecer los poros de la membrana, ya que se ha demostrado que al preparar emulsiones O/W utilizando membranas hidrófobas, se obtienen emulsiones polidispersas en comparación con aquellas emulsiones que se prepararon utilizando membranas hidrófilas (Joscelyne y Trägårdh, 2000).

Por otro lado, la porosidad de la membrana es un parámetro importante que determina la distancia entre cada uno de los poros adyacentes. Mientras más cercanos se encuentren los poros (altos valores de porosidad), mayor es la probabilidad del fenómeno de coalescencia de las gotas presentes en la superficie de la membrana, antes de que sean arrastradas por el flujo de la fase continua. Schröder y otros (1998). Además, si la porosidad es muy baja, el flujo volumétrico superficial de la fase dispersa, pudiera ser insuficiente, para la producción adecuada de la emulsión.

2.3.2. Diferencia de presión transmembrana y presión crítica

La diferencia de presión de transmembrana (ΔP_{tm}), es la presión resultante que permite el movimiento de la fase dispersa a través de la membrana porosa (Vladislavjević y otros, 2002).

La diferencia de presión transmembrana se define como:

$$\Delta P_{tm} = P_d - \frac{(P_{c,1} + P_{c,2})}{2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

Δp_{tm} : Diferencia de presión transmembrana (Pa)

P_d : Presión de la fase dispersa a la entrada de la membrana (Pa)

$P_{c,1}$ y $P_{c,2}$: Presión de entrada y salida de la fase continua, respectivamente (Pa)

Por otro lado, la presión mínima para emulsionar, es decir, la presión a la cual la fase dispersa es capaz de permear a través de la membrana, puede ser calculada por medio de la siguiente expresión:

$$P_c = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d_p} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

P_c : Presión crítica (Pa)

d_p : Diámetro del poro de la membrana (μm)

γ : Tensión interfacial entre la fase dispersa y continua (Nm^{-1}).

θ : Ángulo que se forma en la zona de contacto sólido-fase continua-fase dispersa. (Adimensional)

La diferencia de presión transmembrana, controla el flujo de la fase dispersa a través de la membrana. Se necesitan altas presiones son, cuando se utilizan membranas con un pequeño tamaño de poro nominal. Un incremento de la diferencia de presión transmembrana, incrementa el flujo de la fase dispersa a través de la membrana de acuerdo con la ley de Darcy (Joscelyne y Trägårdh, 2000).

Joscelyne y Trägårdh (2000), observaron que los flujos de la fase oleosa, para la producción de emulsiones O/W, se encuentran en un rango de 0,002-0,02 $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana})$, utilizando membranas hidrófilas, que poseen un tamaño promedio de poro de 0,2 μm . Flujos para membranas de 0,8 μm , se encuentran por encima de 0,04 $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana})$. En contraste flujos de 0,2 y 2,3 $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana})$, se han observado en la preparación de emulsiones W/O, empleando membranas hidrófilas de 0,5 y 1 μm , respectivamente.

2.3.3. Efecto de la velocidad del flujo cruzado

Uno de los factores que influyen en la preparación de las emulsiones empleando membranas, es la velocidad de flujo cruzado (V_{FC}), con la que circula la fase continua del sistema. Esta velocidad se encuentra comprendida entre los valores (0,8-8) m/s y

puede se puede expresar también, en términos del esfuerzo de corte τ (Pa). Schubert y Schröder (1997), emplearon membranas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para la preparación de emulsiones O/W, y encontraron que a menor d_p , menor era el esfuerzo de corte requerido para alcanzar un determinado diámetro de gota, es decir, $\tau > 2$ Pa para las membranas de 0,1 y 0,5 μm ; y $\tau > 20$ Pa para la membrana de 0,8 μm .

La Figura 12, muestra los cambios en el proceso de formación de las gotas, al incrementar la velocidad de flujo cruzado de la fase continua, y manteniendo una diferencia de presión transmembrana constante.

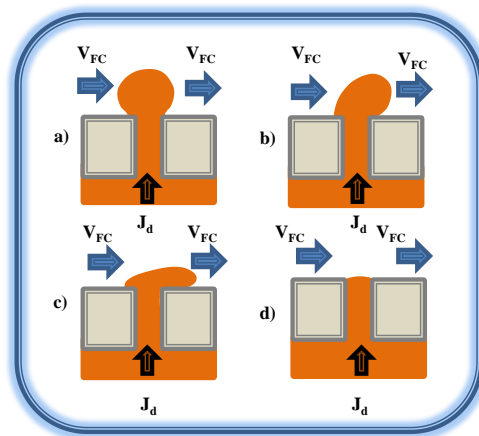


Figura 12. Efectos de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas

El proceso se divide en dos grandes etapas: el crecimiento de la gota (cuando la gota se infla en el poro de la membrana) y la separación de la gota (cuando la gota se rompe y se desprende del poro de la membrana).

En el caso de emulsionar con membranas empleando un flujo cruzado, pueden ocurrir algunas distorsiones debido a la hidrodinámica del flujo cruzado, formándose cambios en la gota. En el caso a) de la Figura 12, la gota tiene forma esférica, lo que implica que la velocidad de flujo cruzado, es pequeña en comparación con la tensión interfacial. En b), al aumentar la velocidad de flujo cruzado, se observa que la gota se deforma. Si el ángulo de contacto de la gota en formación con la superficie de la membrana, es demasiado pequeño o la superficie de la membrana es humedecida por la fase dispersa, la gota adopta formas similares a las Figuras c) o d). En general, se debe mantener un control sobre las gotas en formación, para poder asegurar la

productividad del proceso, además de asegurar que la fase dispersa pueda atravesar los poros de la membrana (Figura d) (Peng y Williams, 1998).

A continuación se presenta la Figura 13, donde se puede observar el efecto del esfuerzo de corte, generado por la velocidad de flujo cruzado de la fase continua, sobre el tamaño de las gotas. En la Figura se aprecia que el tamaño de las gotas, decrece pronunciadamente a medida que el esfuerzo de corte tangencial se va incrementando, hasta alcanzar un punto en el cual, el tamaño de las gotas formadas, es independiente del valor de la velocidad de flujo cruzado. Además se conoce que a través de ciertas ecuaciones (ver apéndice 8.12), se puede estimar de forma teórica, el valor del esfuerzo de corte.

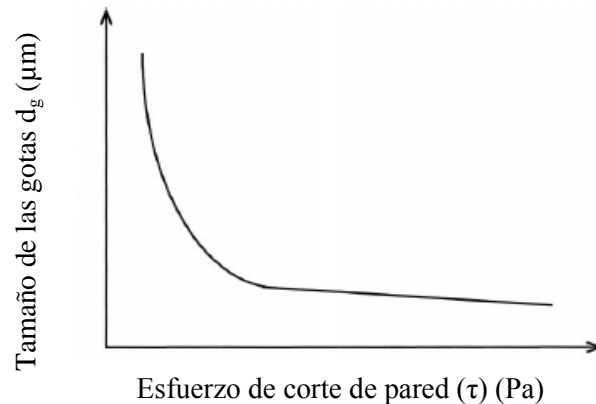


Figura 13. Efecto del esfuerzo de corte en la pared, sobre el tamaño de las gotas, para emulsiones O/W, producidas por el método de emulsionar con membranas (Joscelyne y Trägårdh, 2000).

Muschiolik y Dräger (1995) junto con Muschiolik y otros (1997), descubrieron que el tamaño de gota fue reducido a la mitad, con el aumento del valor de τ desde (0,3 a 1,5 Pa), utilizando un membrana MPG con un tamaño de poro nominal de 0,5 μm . Katoh y otros (1996), encontraron que el valor mínimo de esfuerzo de corte, necesario para la obtención de gotas de aceite monodispersas, empleando membranas MPG, resultó de 48 Pa.

En una emulsión doble, la emulsión primaria (W_1/O), es preparada con elevados esfuerzo de corte, con la finalidad de obtener pequeñas gotas, mientras que el segundo paso para la preparación de las emulsiones dobles ($W_1/O/W_2$), es llevado a

cabo con bajos esfuerzos de corte para evitar la ruptura de las gotas internas (Van der Graaf y otros, 2005).

2.3.4. Efecto de la temperatura y viscosidad

La temperatura es un parámetro importante al emulsionar con membranas, ya que puede afectar la viscosidad de la fase continua (μ_c) y dispersa (μ_d). Por otro lado, se tiene que al aumentar la temperatura, la solubilidad de los surfactantes iónicos tiende a aumentar, lo que favorece la estabilización de la emulsión preparada. Lo antes mencionado no ocurre para los surfactantes no iónicos, los cuales pierden su identidad química con el aumento de la temperatura, provocando la desestabilización de la emulsión.

2.4. EMULSIONAR CON PRE-MEZCLADO Y FLUJO CRUZADO

Esta técnica consiste en la preparación preliminar de una emulsión gruesa (pre-emulsión), con ayuda de un agitador mecánico, para luego hacerla pasar a través de una membrana microporosa, con la finalidad de afinar el tamaño de gotas, al aplicar un flujo cruzado de fase continua por el otro lado de la membrana, como se muestra en la Figura 14.

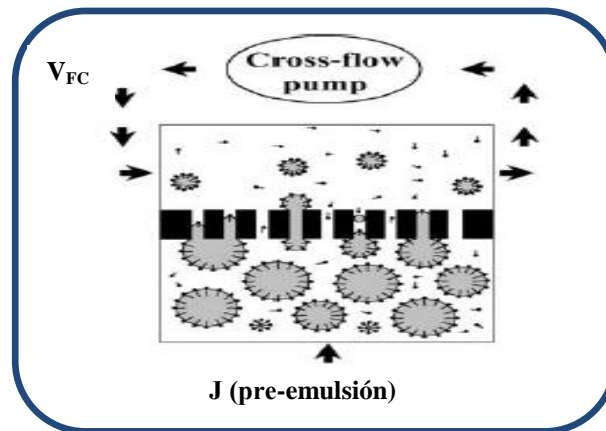


Figura 14. Esquema representativo de la técnica EMPMFC (Salager, 1999).

Es importante resaltar que cuando se aplica la técnica EMPMFC, se esperaría tener una disminución del d_{g50} y el Span, a medida que se incrementa el valor de ΔP_{tm} , (Pérez, 2010).

Se debe considerar a la hora de realizar el pre-mezclado, el tipo de agitador así como también el tiempo de mezclado, que será aplicado en el proceso, con la finalidad de poder controlar el tamaño de gota de la emulsión gruesa.

Otro aspecto importante a resaltar, es que cuando se produce la agitación dentro del recipiente, existe una zona de fuerte cizallamiento, que es donde ocurre la ruptura de las gotas, la cual está ubicada en las cercanías del agitador mecánico y otra zona llamada de bajo cizallamiento que es donde ocurre la coalescencia de las gota (Ver Figura 15). Por lo que al evitar que parte del surfactante quede atrapado en la espuma, permite que el mismo estabilice de forma rápida y efectiva las gotas que se forman en la zona de agitación, lográndose disminuir la formación de gotas de mayor tamaño producto de la coalescencia.

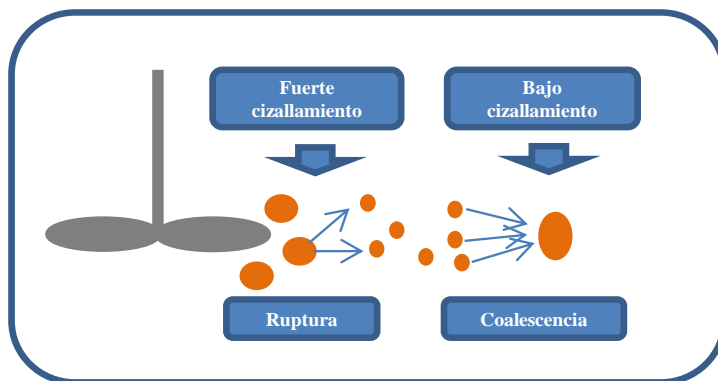


Figura 15. Zona de fuerte cizallamiento y bajo cizallamiento presentes en la formación de gotas de una emulsión (Salager, 1999).

CAPÍTULO III**METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A fin de cumplir con los objetivos propuestos en el presente trabajo especial de grado, se describe a continuación la metodología aplicada para llevar a cabo, cada una de las metas planteadas:

3.1. SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN

La selección de la formulación a utilizar, consistió en identificar cada uno de los componentes (fase acuosa, fase oleosa, surfactante y todos los aditivos necesarios como: alcoholes, electrolitos, entre otros), necesarios para preparar tanto emulsiones simples como emulsiones dobles. Además la misma, se realizó en función de la disponibilidad de los componentes, costos asociados y sistemas empleados en estudios anteriores, dentro de la línea de investigación.

3.2. SELECCIÓN DE LA MEMBRANA

Una vez establecida la formulación a emplear, se consideraron los siguientes criterios para la selección de las membranas a utilizar:

- Evaluar el desempeño de las membranas empleadas en trabajos anteriores.
- Emplear membranas afines con la fase continua, con el fin de evitar la inversión de las emulsiones preparadas.
- Tipo de membrana y tamaño promedio de poro, en función del tipo de emulsión.
- Disponibilidad y costo de las membranas.

3.3. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES Y DOBLES

Existen varias técnicas para emulsionar con membranas, que comprenden la producción de las emulsiones simples y dobles. A continuación se presenta la Figura 16, que muestra de forma resumida, la descripción de los procesos experimentales, que se aplicaron en el desarrollo de este trabajo. En ella se observan las dos técnicas

empleadas: EMPMFC (sección del lado izquierdo del dibujo, vía 1) y la técnica de EMFC (sección del lado derecho, vía 2).

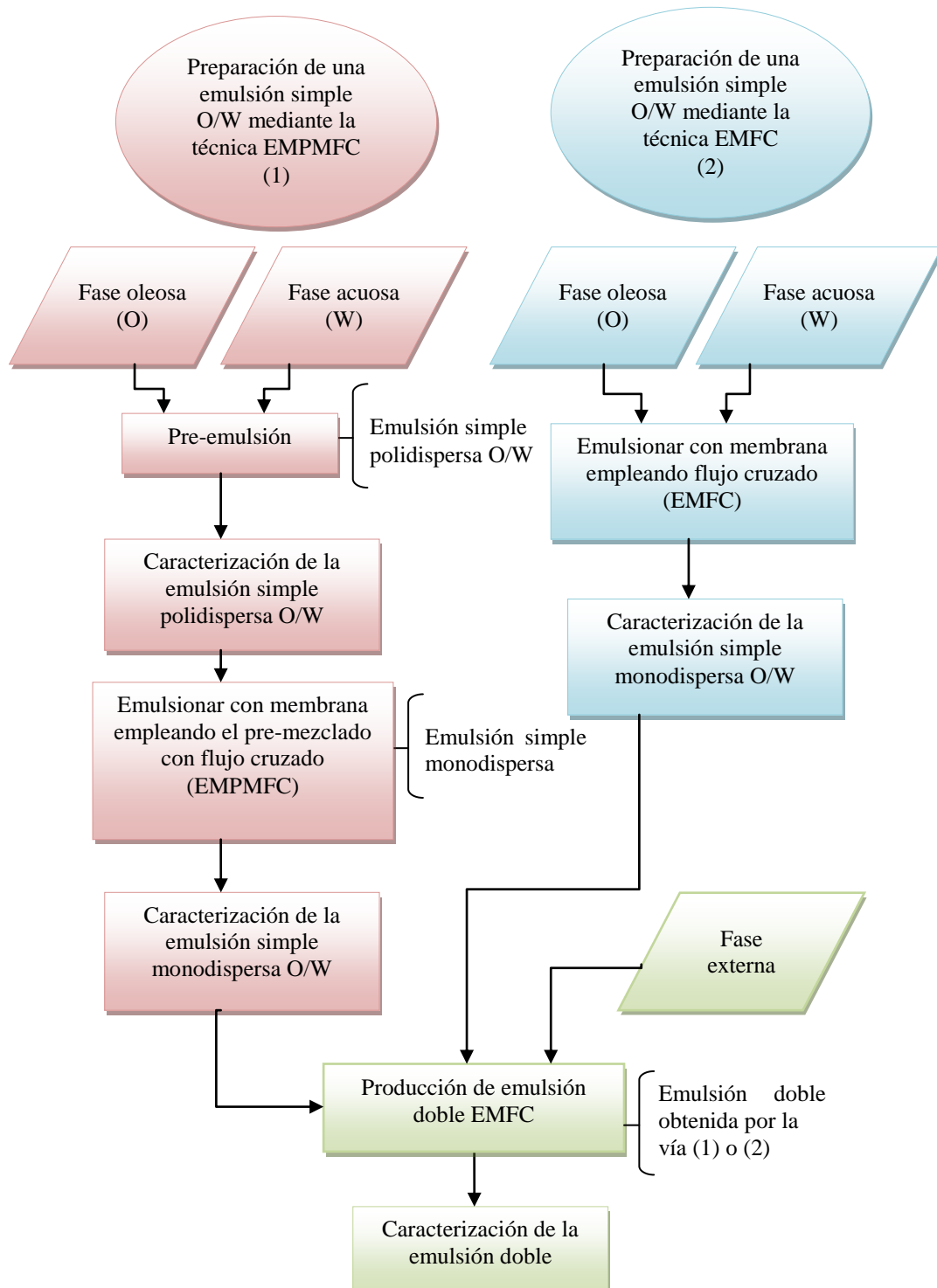


Figura 16: Diagrama demostrativo de las técnicas aplicadas en la producción de las emulsiones.

3.3.1. Emulsiones simples empleando la técnica pre-mezclado.

Como paso preliminar, en la preparación de emulsiones simples O/W utilizando la técnica del pre-mezclado (emulsión gruesa), se aplicó la agitación mecánica, considerando como punto de partida las siguientes condiciones de operación establecidas en el trabajo de Espinoza y Russian (2010):

- Tiempo de agitación de 15 min.
- Velocidad de agitación de 1150 RPM.
- Uso de un agitador mecánico, de tipo hélice marina.
- Utilizar un aspa con un diámetro igual a la mitad del diámetro del recipiente (Walas, 1990), de manera de evitar zonas de estancamiento y provocar una mezcla uniforme.
- Colocar el aspa en la interfase de los fluidos al momento de realizar la agitación, para inducir la emulsión deseada.
- Colocar la hélice en la interfase de los fluidos, de manera de producir la emulsión deseada (Salager, 1997).

Además se diseñó y empleó, un deflector adaptado al tamaño del recipiente, con la finalidad de mejorar el mezclado global en la pre-emulsión.

Por otro lado, se prepararon pre-emulsiones con un volumen de mezcla comprendido entre 250 y 300 mL, en función del volumen máximo que podía contener el tanque del Filtratest (F-101).

3.3.2. Preparación de emulsiones con el equipo Emulmemb-EIUCV

La producción de emulsiones simples y dobles, se realizó utilizando el equipo Emulmemb ubicado en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas (módulo V), el cual fue diseñado en principio, para obtener cuatro tipos de emulsiones: simples, diluidas, concentradas y dobles. A continuación se presenta la Figura 17, donde se observan las partes más importantes del equipo antes mencionado.

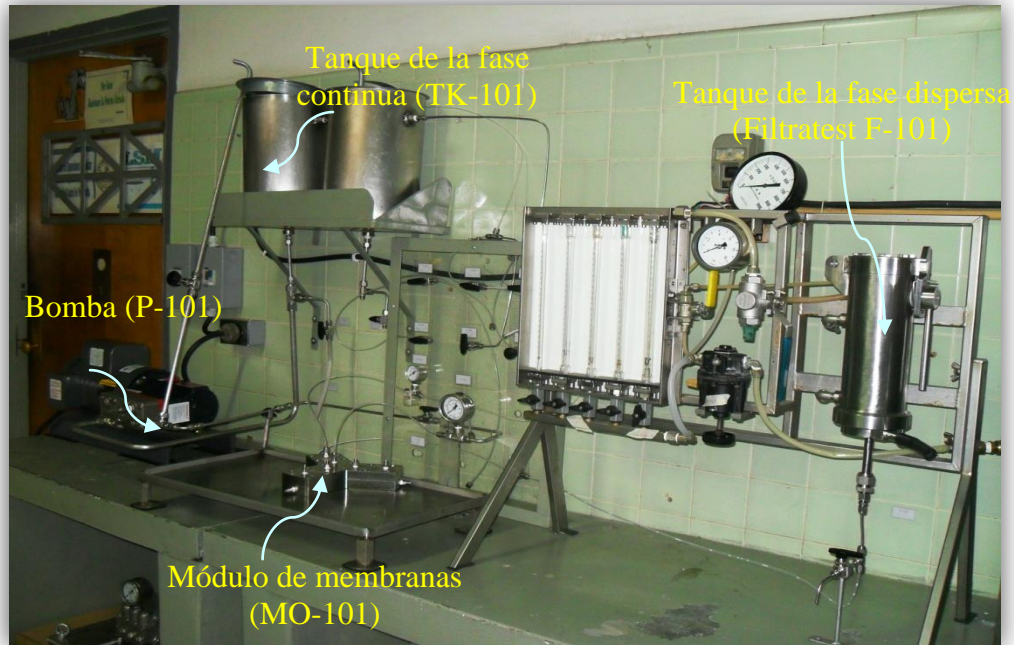


Figura 17: Ilustración esquemática de las partes más importantes del equipo Emulmemb.

Para utilizar el equipo, se requirió previamente definir el tipo de emulsión a preparar (O/W, W/O, $W_1/O/W_2$ o $O_1/W/O_2$), la formulación, membrana(s) a emplear y las condiciones del proceso como la presión de entrada al módulo MO-101 y la presión en F-101. Seguidamente se presenta de forma detallada la descripción del proceso, para obtener la emulsión deseada:

- a) **Producción de emulsiones simples:** la fase continua almacenada en TK-101 es bombeada por medio de la bomba P-101, hacia la sección del módulo (MO-101B) que contiene la membrana (Ver anexo 8.11), y fluye paralelamente a la misma. Por otro lado, la fase a dispersar almacenada en F-101, se presuriza para hacerla fluir hacia la entrada de la parte inferior del módulo (MO-101B), entrando frontalmente a través de la membrana formando las gotas, que serán arrastradas por la fase continua del otro lado de la membrana (vía (2) de la Figura 16). La emulsión que se va formando, se almacena en TK-101, para su continua recirculación. El proceso finaliza cuando se vacía el contenido de fase dispersa en F-101.
- b) **Preparación de una emulsión monodispersa a partir de una emulsión gruesa (EMPMFC).** Las emulsión gruesa O/W, se pasó a través de una membrana o

soporte del módulo, con la finalidad de obtener una emulsión monodispersa, con un tamaño de gota controlado (vía (1) de la Figura 16), Este proceso, tal como se muestra en la Figura 18, empleó un flujo cruzado de la fase continua, la cual imprime un esfuerzo de corte apropiado, sobre las gotas formadas en la membrana o soporte, y a su vez produce la dilución de la emulsión gruesa de partida.

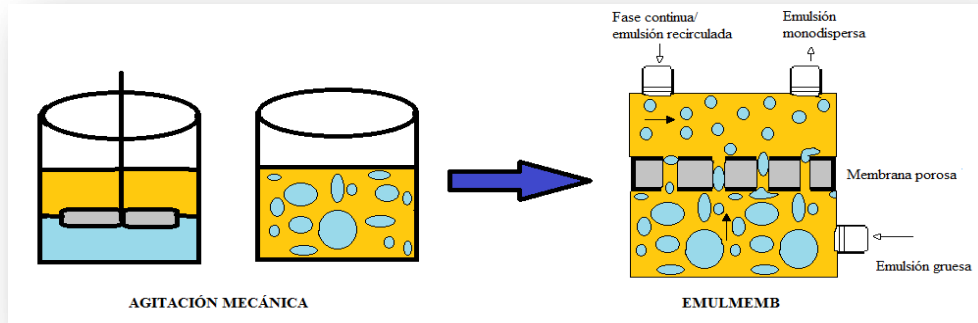


Figura 18: Ilustración de la producción de una emulsión simple monodispersa, a partir de una emulsión polidispersa, utilizando el equipo Emulmemb.

c) **Producción de Emulsiones Dobles.** Una vez obtenida la emulsión interna O_1/W por los métodos descritos anteriormente (continuación de la vía (1) ó (2) de la Figura 16), la misma fue almacenada en F-101, para luego ser presurizada con nitrógeno y enviarla hasta el módulo de membrana (MO-101B), en donde se hizo circular un flujo cruzado, de la fase continua externa, con la finalidad de producir la emulsión doble $O_1/W/O_2$ (ver EMPMFC para emulsión doble en la Figura 19).

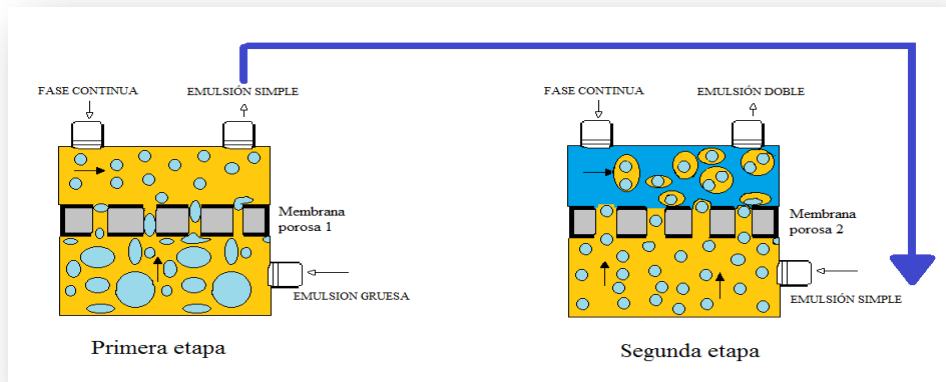


Figura 19: Esquema de producción de una emulsión doble a partir de una emulsión simple.

3.4. MODIFICACIONES Y AJUSTES DEL EQUIPO EMULMEMB

Inicialmente, el equipo Emulmemb poseía una bomba de pistones que trabajaba a altas presiones (100×10^2 kPa), la cual era manejada con un controlador de velocidad para regular las revoluciones (RPM) del motor. Pero debido a fallas con la presión de descarga (por desgastes de los sellos), se cambió por otra bomba de pistones que se encontraba disponible en el laboratorio.

A dicha bomba, no se le podía colocar el mismo controlador de velocidad que tenía la bomba original, y no se disponía de otro controlador, así que se controló la presión de descarga, con una válvula colocada en la línea del reciclo de la bomba.

Durante la producción de emulsiones, se realizaron cambios en el tamaño de las tuberías que permitieron mejorar el control de la presión en la entrada y salida del módulo. A continuación se enumeran los cambios realizados:

- 1) Diámetro de tubería de descarga (de 1/4" a 3/8") (ver Figura 20).

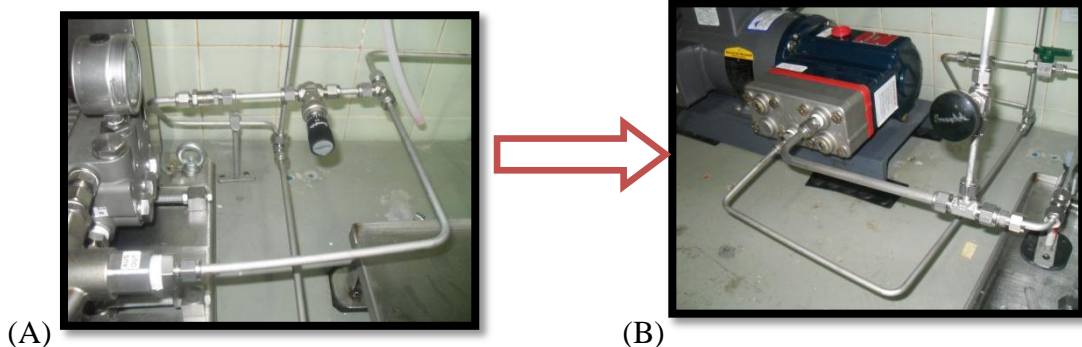


Figura 20. Imagen de la tubería de succión y descarga de la bomba de pistones Speak Triplex (A) y la bomba de pistones Hydra-cell (B) del equipo Emulmemb

- 2) Eliminación de accesorios (válvulas de paso, válvulas check, etc.) que se encontraban en las líneas de alimentación al módulo de membranas.
- 3) Cambio en el diámetro de tubería de succión de la bomba de 1/4" a 1/2", igual que en la línea de recirculación (de 1/4" a 3/8") (ver Figura 21).

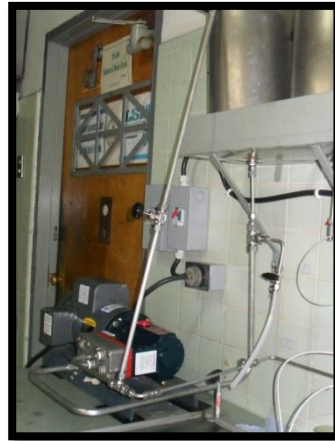


Figura 21. Foto de la línea de recirculación al TK-101 del equipo Emulmemb.

- 4) Cambio en la tubería de alimentación al TK-101 proveniente del módulo, de 1/8" de tubería de acero inoxidable a 1/4" de manguera de PFA.

Debido a que la bomba Hydra-cell requería utilizar un mayor caudal, esto dio origen a una mayor inyección de aire en las líneas del sistema, trayendo como consecuencia la presencia de un vórtice en el tanque durante el proceso. Por lo que se diseñó y se colocó un rompe vórtice en el TK-101, para evitar posteriores daños en el sistema por la entrada de aire (ver Figura 22).

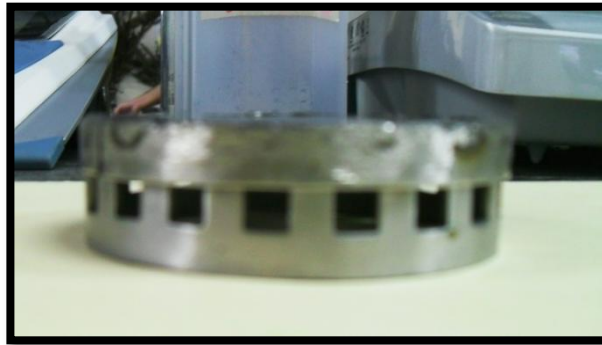


Figura 22. Imagen del rompe vórtice diseñado para el TK-101 del equipo Emulmemb.

3.5. PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO EMULMEMB

A continuación se describen brevemente los pasos a seguir en el equipo Emulmemb, para la preparación de emulsiones (ver diagrama del proceso en la Figura 23):

1. Realizar la limpieza de las tuberías antes y después de cada prueba realizada en el equipo, para comprobar que no existan obstrucciones en el sistema.
2. Colocar en el módulo MO-101B la membrana a utilizar sobre la empacadura.
3. Cerrar el módulo MO-101B, colocando los tornillos y fijando las tuberías por las cuales circularán las fases involucradas.
4. Verificar que la válvula V-101 se encuentre cerrada.
5. Agregar la fase continua en el tanque de recirculación de la fase continua TK-101.
6. Verificar que la válvula V-110 se encuentre cerrada.
7. Colocar la cantidad determinada de la fase a dispersar o emulsión en F-101 y cerrar herméticamente.
8. Manipular las válvulas V-102 (completamente abierta), V-103 (completamente abierta), V-111 (completamente cerrada) y V-107 (completamente abierta con dirección a TK-101).
9. Encender la bomba P-101 presionando el botón verde del guarda motor.
10. Controlar la presión de salida de la bomba P-101, con la válvula V-102 y observando el manómetro M-102.
11. Determinar el flujo volumétrico de la fase continua, de la siguiente manera:
 - a. Tomar una cantidad del flujo que ingresa al tanque de almacenamiento proveniente del módulo de membranas, en un cilindro graduado, considerando el tiempo en que esto ocurre.
 - b. Realizar seis (6) veces la experiencia, de modo que el valor promedio reportado, contenga un menor error asociado.
12. Abrir la válvula V-116 para permitir el paso del gas inerte nitrógeno, al sistema del Filtratest. Al momento de abrir esta válvula, se debe asegurar que las válvulas V-117 y V-118 estén cerradas.
13. Abrir las válvulas V-118 (válvula de diafragma) que permitirá el paso de un mayor caudal del gas inerte hacia la celda Filtratest (F-101), para lograr la presurización de la misma. No “superar” la presión de 10×10^2 kPa en el

manómetro (M-103), ubicado en la línea de salida del gas inerte, ya que a partir de esta presión se estaría trabajando en el límite de operación.

14. Abrir la válvula V-111 para que circule la fase a dispersar al sistema.
15. Registrar el tiempo de inicio de la prueba.
16. Verificar constantemente el nivel de la fase dispersa a través del visor del tanque F-101, de tal manera de no permitir la entrada de nitrógeno al sistema (utilizar para ello una linterna).
17. Cerrar las válvulas V-111 y luego V-116, una vez finalizado el contenido de fase a dispersar.
18. Registrar el tiempo de finalización de la prueba.
19. Desalojar el gas de nitrógeno contenido en el sistema de Filtratest, abriendo la válvula V-117.
20. Medir el caudal de la emulsión producida, tal como se explica en el punto 11.
21. Apagar la bomba.
22. Abrir la válvula V-101 y desalojar la emulsión en recipientes destinados a ello.
23. Limpiar el equipo haciendo pasar la fase continua según corresponda (agua o aceite).

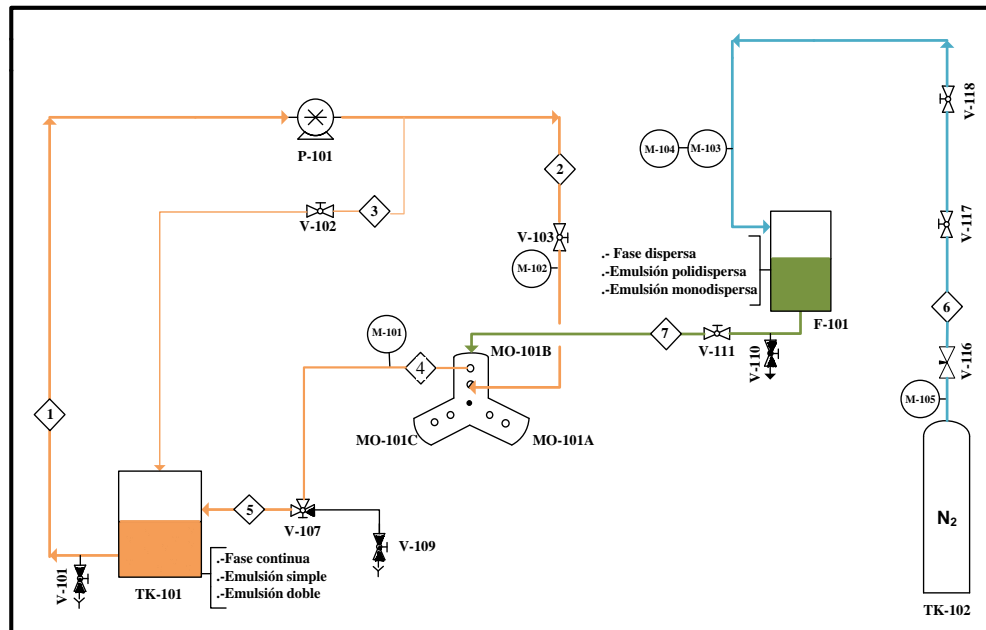


Figura 23. Diagrama del equipo Emulmemb para el proceso de EMPMFC o EMFC.

3.6. ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES PRODUCIDAS

Se realizaron las siguientes pruebas, a fin de determinar las propiedades de las emulsiones preparadas:

- Distribución del tamaño de gotas de cada emulsión, con el equipo Mastersizer 2000 (Apéndice 8.1).
- Estudio reológico de cada una de las emulsiones producidas, utilizando el Reómetro Digital Brookfield DV-III Ultra (Apéndice 8.2).
- Estabilidad de las emulsiones empleando el Turbiscan M.A 2000 (Apéndice 8.3).
- Conductividad de las emulsiones utilizando: el Conductímetro Orion 3 Star (Apéndice 8.4).
- Microscopio Óptico NIKON MW-600, para visualizar la forma y el tamaño de las emulsiones (Apéndice 8.5)

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la producción de emulsiones simples O₁/W y emulsiones dobles, así como también cada uno de los análisis relacionados con los objetivos planteados en este trabajo especial de grado.

4.1. SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN

Inicialmente, se realizó un análisis de las formulaciones que formaban parte de cada uno de los antecedentes presentados. En donde se observó que la fase acuosa empleada en la mayoría de los trabajos era el agua destilada, la cual podía ser obtenida en el laboratorio de Química Sanitaria (Escuela de Civil). En el caso de los surfactantes, tales como el PGPR, PGCR, Tween 80, NFE-15, NFE-10, NFE-6 y NFE-4, se encontraban a disposición en el laboratorio de Separaciones Mecánicas, para ser utilizados en las distintas pruebas. Por lo tanto, la mayoría de los costos asociados en la preparación de las emulsiones, estuvieron relacionados principalmente con el consumo del queroseno (fase oleosa de la formulación), el cual fue escogido por su bajo costo y gran disponibilidad en el mercado.

4.1.1. Formulación para emulsiones simples O/W

Tal como se explicó en los antecedentes mostrados, en el trabajo realizado por Espinoza y Russian en el 2010, se obtuvieron buenos resultados con la técnica EMPM, al producir emulsiones O/W con 78 % p/p de agua, 20% p/p de queroseno y 2 % p/p de NFE-10. Luego, con la misma formulación Hidalgo en 2011, produjo emulsiones simples O/W con la técnica EMFC, obteniendo resultados favorables utilizando la planta Emulmemb.

Para la selección de la formulación a emplear, se consideró trabajar con la formulación mostrada en el párrafo anterior, la cual arrojó los mejores resultados en los trabajos realizados por Espinoza y Russian en el 2010, y por Hidalgo en el 2011. Todo esto con la finalidad de poder comparar sus resultados, con los obtenidos en el presente trabajo, y así poder concluir la técnica que mostraba una mejor distribución del tamaño de gota en la producción de las emulsiones simples.

Una vez tomada la decisión de cuál sería la formulación a emplear en la emulsión final O/W, al aplicar la técnica EMPMFC, se consideró que la formulación de la pre-emulsión debía ser más concentrada, ya que posteriormente la misma sería diluida en el tanque TK-101, por la fase continua. Además se presentó la siguiente interrogante: ¿Debía la fase continua tener o no surfactante?, por esta razón se consideraron las dos alternativas siguientes: 1) que la fase continua tuviese parte del surfactante total de la emulsión final, y 2) que la fase continua no tuviese surfactante. Por lo que se decidió trabajar con ambos casos, y de acuerdo a los resultados, dar respuesta a la interrogante antes planteada.

Se realizaron varios cálculos para estimar la formulación de la pre-emulsión inicial (ver modelo de cálculo en el anexo 8.6), que al mezclarse con la fase continua en el tanque TK-101, diera como resultado la formulación final seleccionada en la emulsión.

En la Tabla 8 se observan las formulaciones utilizadas para generar las pre-emulsiones O/W.

Tabla 8. Formulaciones utilizadas para la producción de las pre-emulsiones O/W.

Emulsión N°	Formulación N°	Fase continua (TK-101)		Fase dispersa, Pre-emulsión (F-101)		
		% p/p Surfactante	% p/p Agua	% p/p Surfactante	% p/p Agua	% p/p queroseno
E-198 E-201 a E-232	1	2,5	97,5	1,3	51,7	46,97
E-199 y E-200	2	-	100	10	48	42
E-215 a E-239	3*	2,5	97,5	1,0	38	61

Nota: *E-215 – E-231 utilizando NFE-15.

Obsérvese de la tabla anterior, que las formulaciones 1 y 3, muestran las composiciones de las pre-emulsiones, en donde el surfactante total de la emulsión, se encontraba repartido, tanto en la fase continua como en la pre-emulsión, y que la formulación 2 era aquella en donde no estaba contenido el surfactante en la fase continua.

4.1.2. Formulación para emulsión doble $O_1/W/O_2$

Para seleccionar la formulación de la emulsión doble, se consideró inicialmente trabajar con los surfactante NFE-4 o NFE-6 en la fase oleosa externa O_2 , debido a la disponibilidad que se tenía de los mismos en el laboratorio.

Adicionalmente, se consideró como segunda opción utilizar la parafina como fase externa oleosa, en función de su disponibilidad y bajos costos. Esta opción se descartó, debido a que la misma era muy viscosa, y podía generar dificultades en la operación de la planta Emulmemb, al momento de realizar la limpieza de la misma, después de cada prueba. Por lo que al final, se escogió el queroseno como fase oleosa externa.

Se realizaron pruebas de dilución con los surfactantes NFE-4 y NFE-6, dando como resultado que ambos se disuelven por completo, sin necesidad de calentar la solución. Para realizar las pruebas se seleccionó, el NFE-4 debido a su baja afinidad hacia la fase acuosa, de tal manera de asegurar que la emulsión interna O_1/W , quedará encapsulada dentro de la fase oleosa externa O_2 , y así poder producir la emulsión doble deseada.

Se seleccionó una composición de 2% p/p de surfactante (NFE-4), en la fase oleosa externa, para mantener la misma concentración de surfactante que se tenía en la fase acuosa de la emulsión simple (2% p/p NFE-10 ó NFE-15).

Finalmente, considerando el trabajo realizado por (Mine y colaboradores, 1996), se consideró producir emulsiones dobles $O_1/W/O_2$, con una formulación del: 33 % p/p de la emulsión interna O_1/W (78 % p/p de agua destilada, 20 % p/p de queroseno y 2 % p/p de NFE-10/15), y 67 % p/p de fase oleosa externa O_2 (98 % p/p de queroseno y 2% p/p de NFE-4).

4.2. SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Para la selección de las membranas a utilizar en cada tipo de emulsión, se consideraron los criterios expuestos anteriormente en la metodología.

4.2.1. Emulsiones simples O/W

En el caso de la producción de emulsiones simples O/W, se seleccionó la membrana PVDF (floruro de polivinilideno) hidrófila con $d_p = 0,45 \mu\text{m}$, empleada por Espinoza y Russian (2010) e Hidalgo (2011), con la idea de poder comparar sus resultados con los obtenidos en el presente trabajo. Se debe mencionar que en el trabajo de Espinoza y Russian (2010), las membranas empleadas, fueron utilizadas solamente una vez para cada paso por la membrana, debido al desgaste y la poca resistencia que mostraron, para ser reutilizadas.

Debido a que este tipo de membranas, se deforman por la presión ejercida por la fase dispersa, durante la producción de las emulsiones en la planta Emulmemb, se observó que no existía una distribución homogénea de la fase dispersa en toda el área de la membrana, lo cual acarreó dificultades en el control de la presión de salida del módulo y la generación de resultados, no deseados con respecto al diámetro de gota (d_{g50}), lo antes mencionado se puede observar en la Figura 24.

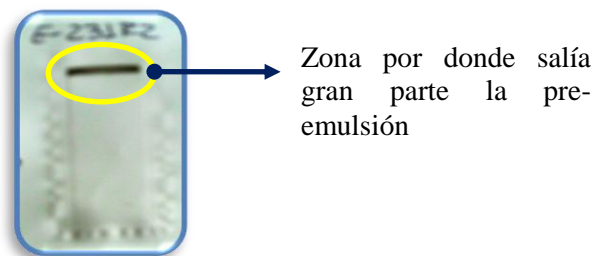


Figura 24. Imagen de una membrana PVDF utilizada en la producción de una emulsión simple O/W (E-231R2), sin rejilla metálica.

Debido a lo antes mencionado se decidió utilizar una rejilla metálica (ver Figura 25), que al ser más rígida que la membrana, evitaba el estancamiento de la fase dispersa en una zona determinada, mejorando así el flujo volumétrico superficial sobre toda el área efectiva de la membrana. La rejilla metálica utilizada contaba con poros rectangulares promedios de $16,45 \mu\text{m}$, la misma se adecuó al tamaño del módulo de membrana, y se realizaron pruebas con membrana y rejilla metálica (emulsiones E-232 a E-236, E-239, E-245 a E-249) y solo rejilla (E-237 a E-238). Las pruebas donde se utilizó la rejilla metálica con la membrana hidrófila, dieron resultados

favorables en la distribución de la fase dispersa a través de la membrana y en el control de la presión de salida del módulo (ver anexo 8.9). Cabe mencionar, que la rejilla metálica mostrada a continuación, se reutilizó en todas las pruebas donde fue necesario, sin verse alterada su estructura, lo cual indica que el empleo de la misma, representa un bajo costo asociado.

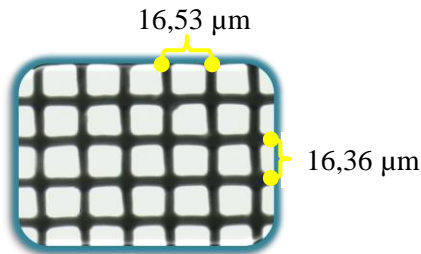


Figura 25. Imagen de la rejilla metálica a través del microscopio óptico a 5X.

En la Figura 26, se puede observar que al emplear la rejilla metálica conjuntamente con la membrana, el flujo de la fase dispersa pasó a través de toda el área de permeado de la membrana, lo cual indica que se favorece la distribución homogénea de la pre-emulsión en toda el área de la membrana.

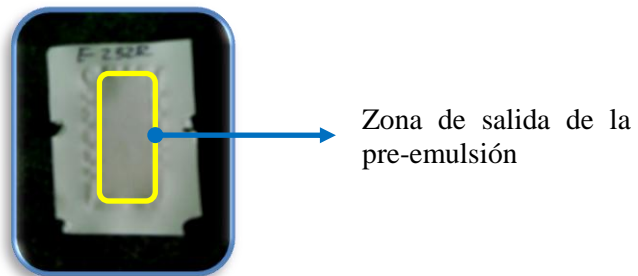


Figura 26 Efecto de la rejilla, sobre la distribución de la fase dispersa a través de la membrana.

4.2.2. Selección de la membrana para la producción de emulsiones dobles.

Para la selección de la membrana a emplear en la producción de emulsiones dobles, se consideró que la misma fuese afín a la fase externa y que el tamaño promedio de los poros fuese al menos 2 veces, el diámetro promedio de las gotas de la emulsión simple, tomando como referencia los resultados presentados por (Mine y colaboradores, 1996). Se debe resaltar que membranas con tales características no se

disponían en el laboratorio, pero se tenían medios filtrantes, los cuales fueron empleados.

- **Membrana de polivinilo (hidrófoba)**

Se encontró una membrana de polivinilo hidrófoba resistente a los compuestos de la emulsión doble. Posteriormente, se realizaron pruebas para ver su afinidad con la fase oleosa (queroseno), demostrándose que la misma era una membrana hidrófoba, dado que repelía las gotas de agua destilada colocadas en su superficie (ver la Figura 27).



Figura 27. Imagen de la membrana hidrófoba con una gota de agua en la superficie.

Adicionalmente, se midió el diámetro de los poros con el microscopio óptico Nikon 600, y se observó que la membrana presentaba dos tipos de poros rectangulares de $2,75\ \mu\text{m}$ y $0,5\ \mu\text{m}$, tal como se observa en la Figura 28. Esta membrana fue utilizada para la preparación de las emulsiones dobles E-243, E-244, E-253 y E-255.

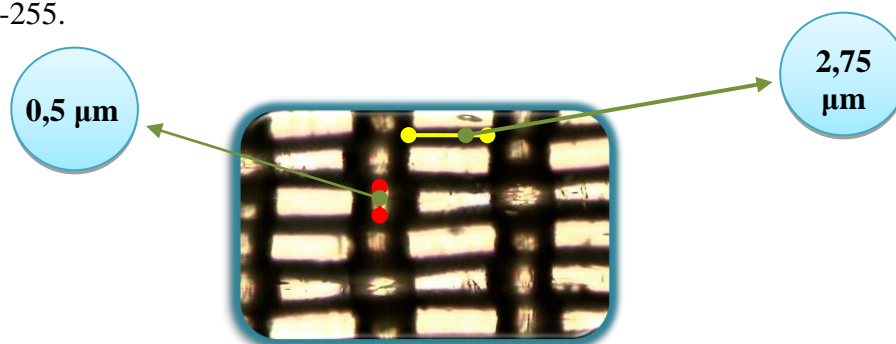


Figura 28. Imagen de la membrana de polivinilo (hidrófoba) a través del microscopio óptico Nikon 600, con un zoom de 5X.

- **Membrana (Millipore)**

Esta membrana hidrófoba (DURAPOR MEMBRANE FILTERS), modelo (GVHP04700), de poros circulares, con $dp=0,22 \mu\text{m}$, se empleó en la preparación de la emulsión doble E-244. Debido a que esta membrana no cumplía con la condición de $dp=2d_{g50}$ (emulsión simple), se utilizó la misma con la finalidad de conocer el efecto obtenido, al emplear una membrana de poros circulares en la preparación de las emulsiones dobles. Cabe destacar, que se utilizaron dos membranas de este tipo, para poder cubrir toda la superficie del soporte, ya que una sola no era suficiente para cubrir todo el soporte del módulo.

- **Membrana PVDF (fluoruro de polivinilideno)**

Esta membrana hidrófila de poros circulares, con $dp=0,45 \mu\text{m}$, se empleó en la preparación de las emulsiones dobles. Debido a que las membranas utilizadas, en el segundo paso de la preparación de este tipo de emulsiones, deben ser afines a la fase oleosa, la membrana se sumergió en queroseno por 24 horas, con la finalidad de convertirla en hidrófoba.

4.3. PRODUCCIÓN DE LAS PRE- EMULSIONES SIMPLES O/W.

4.3.1. Condiciones de operación

Para producir las emulsiones gruesas (pre-emulsiones), se establecieron las condiciones de operación en el mezclado de los componentes, tales como el tiempo de agitación, volumen del recipiente, volumen de la mezcla a trabajar y la velocidad de agitación; de tal manera de obtener reproducibilidad y repetitividad de los resultados.

Como se explicó en el capítulo anterior, se tomaron como punto de partida las condiciones de operación, de las pre-emulsiones preparadas por Espinoza y Russian (2010). Para ello se empleó un recipiente de 600 mL, un tiempo de agitación de 15 min, velocidad de agitación de 1150 RPM, y un agitador mecánico de tipo hélice marina. Sin embargo, en dicho trabajo se manejó un volumen de mezcla de

aproximadamente 150 mL de pre-emulsión, el cual fue menor al utilizado en el presente trabajo, el cual se encontró entre 250 a 300 mL.

Se realizaron varias pre-emulsiones tal como se observa en la Tabla 9, variando el tiempo de agitación y el volumen de la mezcla, con la finalidad de determinar el tiempo óptimo de mezclado, así como también el volumen mínimo de pre-emulsión.

Tabla 9. Resultados de las primeras pre-emulsiones para determinar las condiciones de operación aplicando el pre-mezclado.

Formulación N°	Pre-emulsión N°	Tiempo de agitación ($t_{\text{agitación}}$)(min)	Volumen de mezcla (V_{mezcla}) (mL)	Diámetro promedio de gotas (dg_{50}) (μm)	Span
1	198-A	15	300	30,380	1,529
1	198-B	20	300	21,989	1,571
1	198-C	20	300	21,879	1,479
1	198-AR	15	300	23,460	1,589
1	198-BR	20	300	22,228	1,584
1	198-CR	20	300	21,761	1,585
2	199-B	20	220	8,685	1,541
2	199-C	25	220	8,329	1,521
2	200-A	15	300	4,022	1,446
2	200-B	20	300	4,022	1,436
2	200-C	20	300	3,908	1,411
3	223	15	300	17,554	1,590
3	223-R	15	300	18,683	1,510
3	224	15	300	19,180	1,507
3	224-R	15	300	17,976	1,591
3	227	15	300	17,762	1,586
3	227-R	15	300	17,527	1,590
3	228	15	300	20,914	1,599
3	228-R	15	300	20,234	1,601

Se puede apreciar de la tabla anterior, que las pre-emulsiones preparadas empleando un volumen de 300 mL, mostraron una distribución del tamaño de gota, similar a los valores obtenidos de las pre-emulsiones preparadas empleando un volumen de 220 mL, tal y como se aprecia en las emulsiones E-199 y E-200, empleando la formulación 2. A partir de estas pruebas, se decidió trabajar con un volumen 300 mL,

ya que esto nos permitía disminuir los errores asociados, con las pérdidas de pre-emulsión cuando se trasvasaba la misma de un recipiente a otro, afectando de esta forma los resultados de pruebas posteriores.

Otro parámetro importante estudiado, fue el tiempo de agitación, que se varió entre 15, 20 y 25 min, con el propósito de observar los cambios generados sobre la distribución del tamaño de gotas. Pero tal como se observa en la Tabla 9, los resultados no variaron significativamente entre un tiempo y otro, para cada una de las experiencias realizadas, por lo que se escogió un tiempo mínimo de agitación de 15 min, al utilizar un volumen 300 mL. Cabe destacar que al emplear el menor tiempo de agitación, aseguramos un mejor aprovechamiento de la energía y una reducción en el tiempo de preparación de las emulsiones.

Se observa en la Tabla 9, que la diferencia del d_{g50} entre la Formulaci3n N° 2 y la Formulaci3n N° 1, fue de aproximadamente 18 μm , lo cual se debió a la alta concentraci3n de surfactante presente en la pre-emulsi3n preparada con la Formulaci3n N° 2, que permiti3o estabilizar r3pidamente las peque1as gotas que se formaba en el proceso (Salager, 1999). Por lo que al analizar la tabla, pareciera que la Formulaci3n N° 2, pudo haberse tomado como la 3ptima en la realizaci3n del pre-mezclado, pero se debe resaltar que al emplear las pre-emulsiones obtenidas de esta formulaci3n en la planta Emulmemb, el control de la presi3n de entrada al m3dulo (MO-101B), se hizo muy dificultoso, por lo que se decidi3o, tomar la Formulaci3n N°1, para la preparaci3n de las pre-emulsiones, ya que a trav3s de la misma se obtenía un mejor control de la presi3n en el m3dulo.

4.3.2. Uso del deflector durante el pre-mezclado

Luego de determinar los parámetros operacionales para la preparaci3n de las pre-emulsiones, se estudi3o la posibilidad de colocar un deflector dentro del recipiente de agitaci3n, con la finalidad de conseguir una mejor distribuci3n del tama1o de gotas, as3 como tambi3n la repetitividad de los resultados. El deflector se dise1o de un material de acero inoxidable, con tres (3) l3minas laterales separadas en un 3ngulo de 120° entre s3, tal como se observa en la Figura 29.



Figura 29. Imagen del deflector diseñado, superior (A) y dentro del recipiente de agitación (B).

Las pre-emulsiones O/W, se obtuvieron al agitar el sistema compuesto por queroseno, agua y surfactante, por un tiempo de 15 min, a una velocidad de 1150 RPM, colocando inicialmente el agitador de tipo hélice marina en la interfase agua-queroseno, ya que dependiendo de la ubicación del mismo, se induce a un tipo de emulsión en específico (Russian y Espinoza, 2010). Además se conoce que el mezclado global puede mejorarse mediante la ubicación excéntrica del agitador, así como también por la colocación de deflectores que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida (Salager, 1999).

A continuación se presenta la Tabla 10, que muestra el efecto obtenido sobre el diámetro de gota promedio y el Span, de algunas pre-emulsiones preparadas con la Formulación N°1, con o sin deflector.

Tabla 10. Efectos obtenidos sobre las pre-emulsiones preparadas con o sin deflector.

Pre-emulsión N°	¿Se empleó deflector?	Diámetro promedio de gotas dg50 (μm)	Span (adimensional)
E-198-A	No	30,380	1,929
E-208	Si	20,863	1,634
E-208-R	No	27,442	1,534
E-209	Si	20,904	1,624
E-209-R	No	20,651	1,612
E-210	No	24,118	1,724
E-210-R	Si	21,455	1,630

Tabla 10. Efectos obtenidos sobre las pre-emulsiones preparadas con o sin deflector (Continuación).

Pre-emulsión N°	¿Se empleó deflector?	Diámetro promedio de gotas d_{g50} (μm)	Span (adimensional)
E-211	No	23,658	1,751
E-211-R	Si	21,005	1,618
E-212	Si	22,891	1,409
E-214	Si	19,818	1,641
E-217	No	26,391	1,505

Por medio de la tabla anterior, se puede visualizar que las pre-emulsiones preparadas empleando el deflector (filas de color verde), presentan en su mayoría un menor valor del d_{g50} y un Span similar, en comparación con aquéllas preparadas sin el deflector (filas de color azul). Además se observó que el uso del mismo, permitió obtener pre-emulsiones con un d_{g50} prácticamente constante. Otro aspecto importante a resaltar en esta experiencia, fue que al emplear el deflector, se evitó considerablemente la formación de espuma (ver Figura 30), que provocaba que una gran cantidad de surfactante quedara atrapado en la misma, evitando que el mismo pudiera estabilizar las gotas de queroseno formadas durante la preparación de la pre-emulsiones.

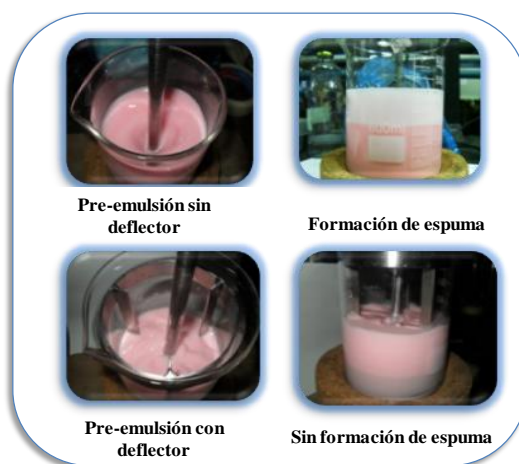


Figura 30. Efecto del deflector en la formación de espuma.

Por medio de la figura anterior, se puede visualizar que cuando se utilizó el deflector, se evitó la formación de un vórtice en el sistema, que provocaba la inyección de aire durante la producción de la pre-emulsión, causando así el incremento de espuma en el sistema.

4.4. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES O/W AL APLICAR LA TÉCNICA EMPMFC.

Para las emulsiones O/W, que se muestran a continuación, se aplicó la técnica EMPMFC, donde una pre-emulsión se hizo pasar a través de una membrana o por el soporte (sin membrana), teniendo a su vez por el otro lado de la membrana o soporte, un flujo cruzado de la fase continua. El estudio se realizó con la finalidad de observar la influencia de los parámetros operacionales tales como la velocidad de flujo cruzado, diferencia de presión transmembrana y flujo volumétrico superficial de la emulsión gruesa, sobre las propiedades físico-químicas, como la conductividad, viscosidad, distribución del tamaño de gotas y la estabilidad de las emulsiones obtenidas.

A continuación se presenta el Gráfico 1, donde se puede apreciar el efecto de la velocidad de flujo cruzado en el Span de las emulsiones O/W, preparadas con y sin membrana.

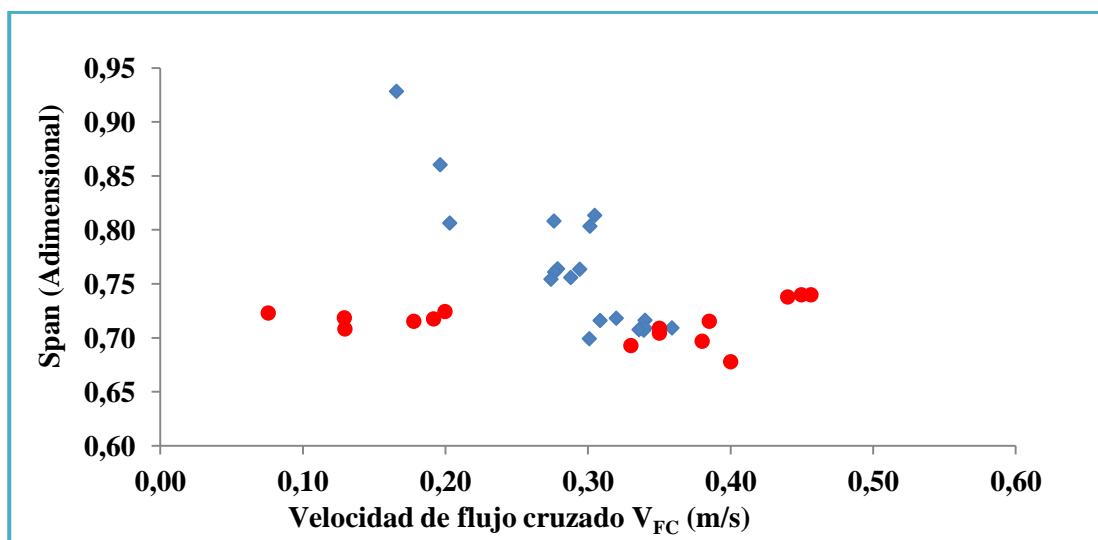


Gráfico 1. Efecto de la velocidad de flujo cruzado en el Span de las emulsiones O/W obtenidas con y sin membranas (Sin membrana (◆); Con membrana (●)).

Se observa a través del gráfico anterior, que tanto las emulsiones O/W, preparadas empleando membranas, así como también con el soporte contenido en el módulo (sin membrana), fueron monodispersas con un $\text{Span} < 1$. Para el caso de las experiencias sin membranas, existe una clara tendencia a la disminución del Span , con el aumento de V_{FC} . Esto se puede explicar debido a que al existir un valor mayor de la velocidad de flujo cruzado, se imprime un esfuerzo de corte apropiado, sobre las gotas de la pre-emulsión que pasan a través del soporte, logrando de esta forma que sean expulsadas de la membrana con un diámetro menor y uniforme (Pérez, 2010).

Por medio del mismo gráfico, se puede visualizar que para el rango de estudio, existe una menor dispersión en los puntos que representan las emulsiones O/W preparadas empleando membranas, así como también, una tendencia a permanecer prácticamente constante, el valor del Span , cuando se incrementa el valor de V_{FC} , con algunas desviaciones. Esto último podría estar relacionado con una deformación intensiva de las gotas antes de salir de los poros (Pérez, 2010).

Es importante resaltar que al aplicar la técnica EMPMFC, se obtuvo una reducción importante en el Span de todas las pre-emulsiones preparadas empleando esta técnica, de aproximadamente un 55 %. Lo antes mencionado puede visualizarse a través del Gráfico 2, que muestra la distribución del tamaño de gotas, obtenida antes y después de realizar la emulsión E-235, aplicando una $\Delta P_{\text{tm}} = 1 \times 10^2$ kPa.

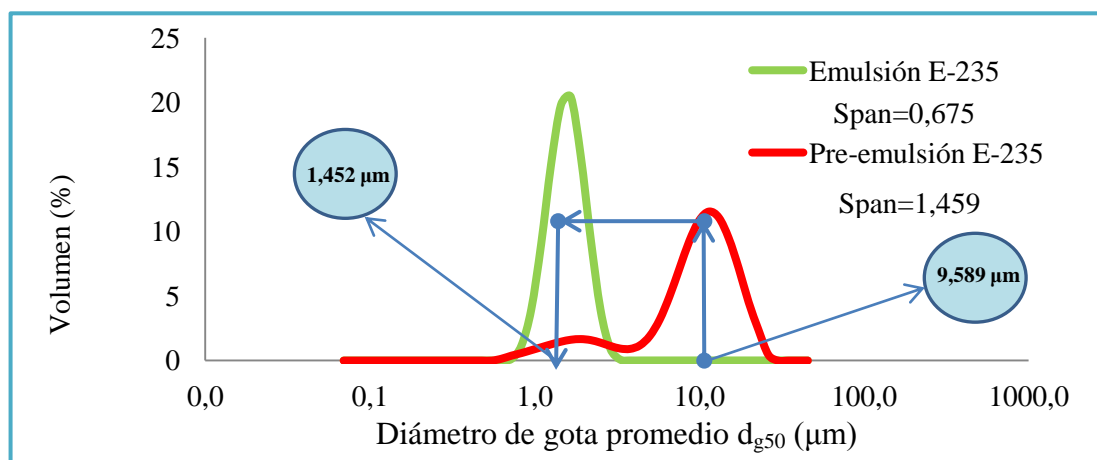


Gráfico 2. Variación de la distribución del tamaño de gotas, en una pre-emulsión pasada a través de una membrana aplicando la técnica EMPMFC (E-235).

A continuación se presenta el Gráfico 3, en donde se puede apreciar el efecto de la diferencia de presión transmembrana sobre el Span, en las emulsiones O/W preparadas con o sin membranas, aplicando la técnica EMPMFC.

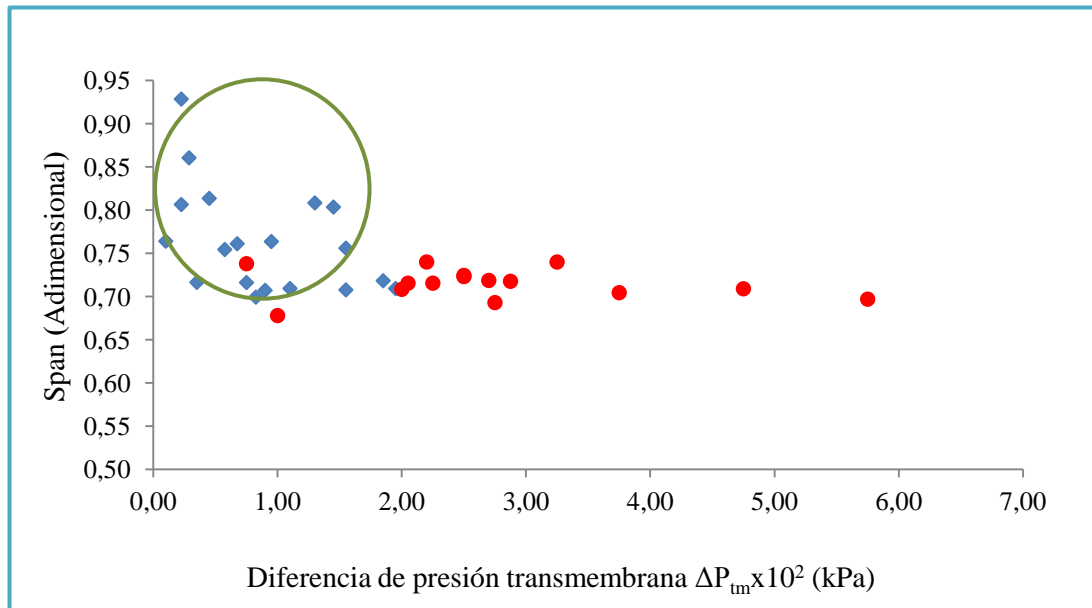


Gráfico 3. Variación del Span con respecto a la diferencia presión transmembrana ΔP_{tm} aplicada. (Sin membrana \blacklozenge); Con membrana (\bullet)).

Se puede observar a través del Gráfico 3, que para todas las emulsiones “sin membranas”, se obtuvo un valor de $\text{Span} < 1$, siendo esto un resultado muy interesante, ya que se pudo comprobar que al emplear el módulo sin membrana, se pueden producir emulsiones monodispersas con una distribución estrecha del tamaño de gotas. Sin embargo, al comparar con los resultados obtenidos con membranas, se observa que los puntos que representan las pruebas realizadas “sin membranas” tienen una mayor dispersión (rombos azules). Se podría inferir, que debido a que el soporte ubicado en el módulo no tiene una forma de poro establecida, esto hace que una gota que se genera en la superficie, forme una radio de gota mayor que el menor radio interno del poro. Esto trae como consecuencia una diferencia de presión negativa, debido a la presión de Laplace entre la fase dispersa en el poro y la gota que está siendo formada, lo cual puede conducir al desprendimiento espontáneo de algunas gotas con diferentes tamaños (Pérez, 2010).

Es importante destacar que para algunas de las pruebas realizadas, se utilizó una membrana conjuntamente con una rejilla metálica, lo cual permitió disminuir las pérdidas por presión dentro del módulo, así como también mejorar el control de la presión de entrada al mismo.

Para el caso de las experiencias con membranas, se obtuvieron emulsiones monodispersas, que mostraron una menor dispersión en los datos representados, además de una ligera disminución del Span con el incremento de ΔP_{tm} , lo cual coincidió en gran medida, con los resultados reportados en el trabajo de (Suzuki y otros, 1995), en donde se prepararon emulsiones simples O/W, aplicando la técnica EMPMFC. (Ver capítulo I, del trabajo).

Seguido de lo anterior se presenta la Tabla 11, que muestra el incremento de V_{FC} , en las emulsiones obtenidas empleando una membrana conjuntamente con la rejilla metálica.

Tabla 11. Valores de V_{FC} para las emulsiones preparadas con la técnica de EMPMFC, así como la presión de salida de módulo.

	Emulsión	Tiempo de la prueba (min)	Presión de salida del módulo 10^2 (kPa)	V_{FC} (m/s)
Con membrana	E-223	29	0,0	0,08
	E-224	33	0,0	0,13
	E-227	13	0,0	0,13
	E-228	12	0,5	0,18
	E-229	11	0,5	0,2
	E-230	10	0,25	0,19
	E-231	7	0,5	0,46
Con membrana y rejilla	E-232	15	1,0	0,45
	E-233	8	0,5	0,35
	E-234	5	0,5	0,35
	E-235	20	1,5	0,40
	E-236	56	1,0	0,44
	E-239	16	1,0	0,39
	E-256	4	0,5	0,38
	E-257	23	0,5	0,33

En la Tabla 11, se muestra como las emulsiones preparadas con membrana y rejilla metálica (filas de color verde), muestran un mayor promedio de $\overline{V_{FC}} = 0,39$ m/s, así

como también un incremento de la presión de salida del módulo, en comparación con las pruebas realizadas solamente utilizando membrana (filas de color morado) ($V_{FC}=0,15$ m/s). Esto último, demuestra que se lograron disminuir las pérdidas en el módulo, al mejorar el paso de la fase continua, con el empleo de la membrana con la rejilla metálica.

Además se debe resaltar, que a partir de la emulsión E-231, se logró observar un aumento en el caudal de la emulsión, lo cual se consiguió al cambiar la línea de acero inoxidable de 1/8", con un dobléz de aproximadamente 90°, que permitía el paso de la emulsión hacia el tanque TK-101, por una tubería flexible de plástico (tubing de PFA) de 1/8", que permitió disminuir las pérdidas por fricción en el sistema, trayendo como consecuencia, un aumento de la velocidad del fluido que circulaba a través de esta línea.

A continuación se presenta el Gráfico 4, en donde se puede apreciar la influencia de la diferencia de presión transmembrana, sobre el flujo volumétrico superficial y el diámetro promedio de gota, en algunas de las emulsiones preparadas aplicando la técnica EMPMFC.

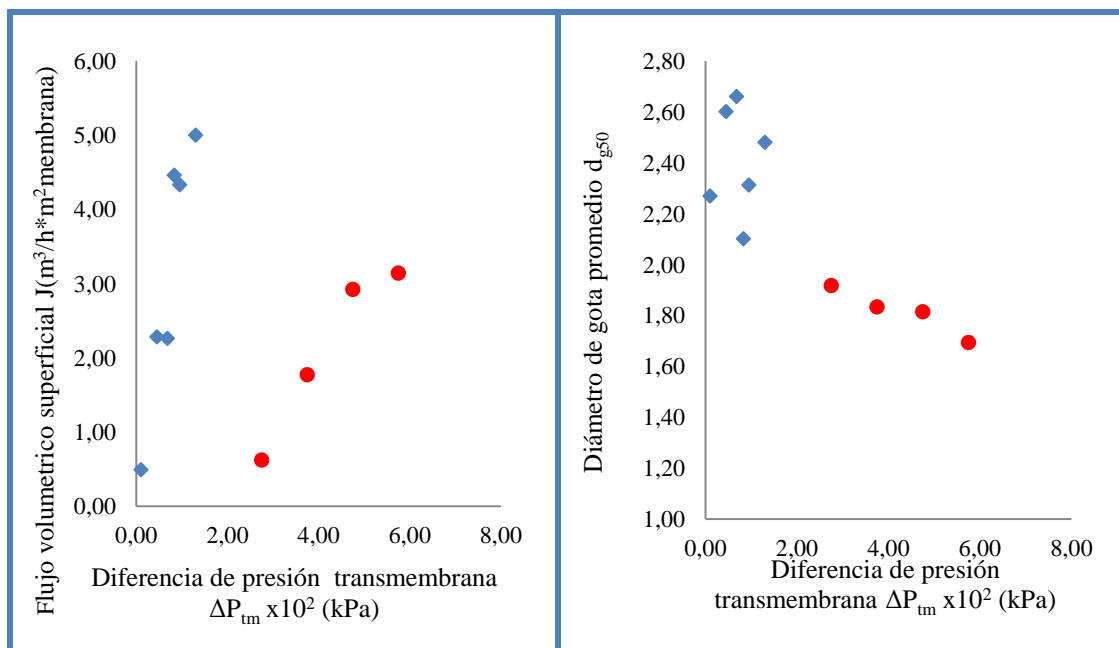


Gráfico 4. Influencia de la diferencia de presión transmembrana sobre J y d_{g50}
((Sin membrana ◆); Con membrana ●)

Cabe destacar que los puntos con membranas representados en el gráfico anterior, se realizaron manteniendo constante la presión de entrada al módulo en 2×10^2 kPa y variando la presión del Filtratest entre $(2-6) \times 10^2$ kPa. Se puede observar a través del gráfico anterior, que efectivamente al incrementar el valor de la diferencia de presión transmembrana, se tiene un aumento del flujo volumétrico superficial de la pre-emulsión, a través de la membrana o el soporte lo cual coincide con los resultados del trabajo de (Suzuki y otros, 1995). Para el caso de las experiencias sin membranas, se obtuvieron mayores valores de J (0-5) ($\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana}$), en comparación a los alcanzados con membranas J (0,3-2) ($\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2\text{-membrana}$), debido a que se presenta una menor resistencia al paso del flujo. Por otro lado, se visualiza que al aplicar una mayor ΔP_{tm} , se obtiene una disminución en el valor del d_{g50} , que coincide con los resultados de (Suzuki y otros, 1995). En este caso se confirma que a una mayor ΔP_{tm} , la pre-emulsión pasa rápidamente a través de la membrana, formando gotas de menor tamaño, gracias al diámetro de poro presente en la membrana, así como también a la velocidad de flujo cruzado aplicada. Cabe destacar que para las experiencias sin membrana no se obtuvo una tendencia clara, por lo que se comprueba que efectivamente el tamaño del poro tiene un efecto importante sobre el d_{g50} .

A continuación se presenta el Gráfico 5, donde se puede apreciar la variación del d_{g50} , con respecto a V_{FC} , en las emulsiones O/W preparadas con o sin membranas.

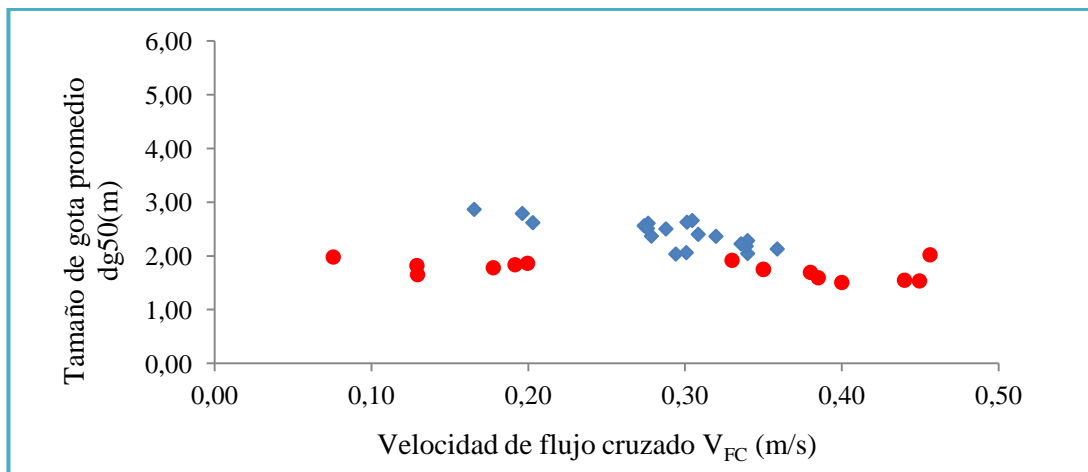
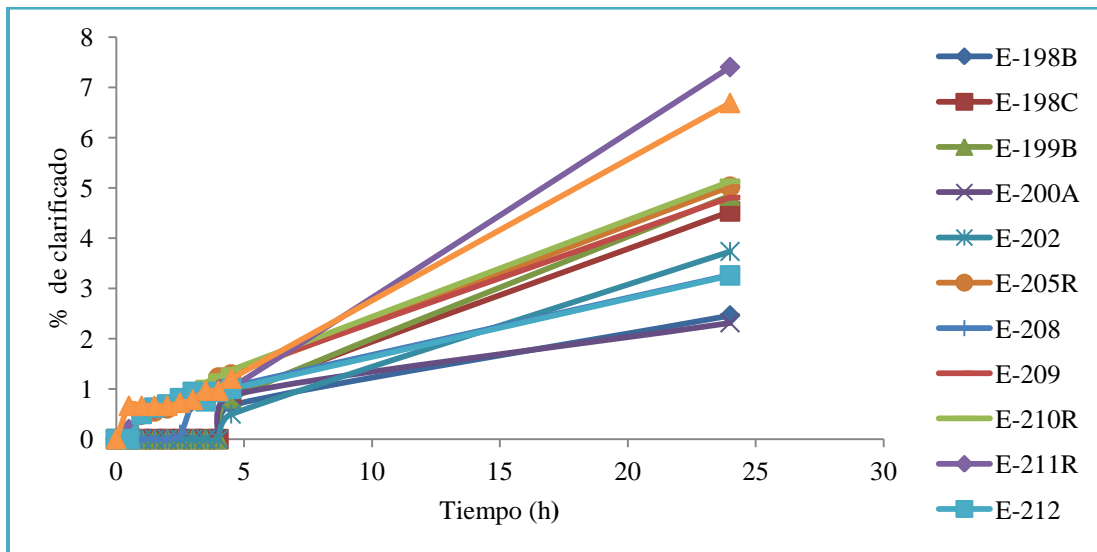


Gráfico 5. Variación del tamaño de gota promedio d_{g50} (μm) con respecto a la velocidad de flujo cruzado (m/s) (Sin membrana (◆); Con membrana (●))

A través del Gráfico 5, se puede visualizar que efectivamente la velocidad de flujo cruzado aplicada en el proceso, no afecta el diámetro de gota promedio de la emulsión resultante, en el intervalo de velocidad estudiado (Joscelyne y Trägårdh, 2000). Por otro lado, se confirma a través de las experiencias realizadas, que efectivamente el tamaño y la forma del poro de la membrana, influyen en el d_{g50} de la emulsión, ya que el tamaño de las gotas obtenidas empleando membranas con o sin rejilla metálica ($d_{g50}=1,75\mu\text{m}$), fue menor al obtenido utilizando solamente el soporte ($d_{g50}=2,45\mu\text{m}$). Otro aspecto importante a resaltar es que al emplear membranas con y sin rejilla (emulsiones E-232-E-257), se obtuvo un diámetro de gota menor, al conseguido cuando se utilizó el soporte (E-232-E-257), aún empleando $V_{FC} < 0,20 \text{ m/s}$.

- **Estabilidad de las emulsiones producidas con la técnica EMPMFC**

En el Gráfica 6, se observa el resultado de los análisis de este tipo de emulsiones, sin utilizar membrana ni rejilla metálica. Obsérvese que en las primeras 5 horas no hay variación significativa en las emulsiones (menor a 1% de clarificado), lo que indica que se tienen emulsiones estables en las primeras horas de producción.



Gráfica 6. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas sin membranas con la técnica EMPMFC.

Se observa que las emulsiones E-211 y E-214, son menos estables que la E-198B o E-200A, debido a que la formulación E-200 contiene una mayor cantidad de surfactante, que estabiliza la emulsión en el tiempo. Además, el análisis de las emulsiones después de transcurridas 24 h, contenían un porcentaje de clarificado menor al 8 %. En general, las distintas formulaciones de las pre-emulsiones y los cambios en el proceso, hicieron que disminuyera el d_{g50} y el Span, mejorando la estabilidad de las emulsiones en el tiempo.

En el Gráfico 7, se observa la estabilidad de las emulsiones producidas empleando membranas. En dicha gráfica, se observa que el porcentaje clarificado fue menor al 4 %, en todos los casos, luego de transcurridas 24 horas. Adicionalmente se observa que al emplear la rejilla metálica, el máximo porcentaje clarificado disminuyó a 2,5 %.

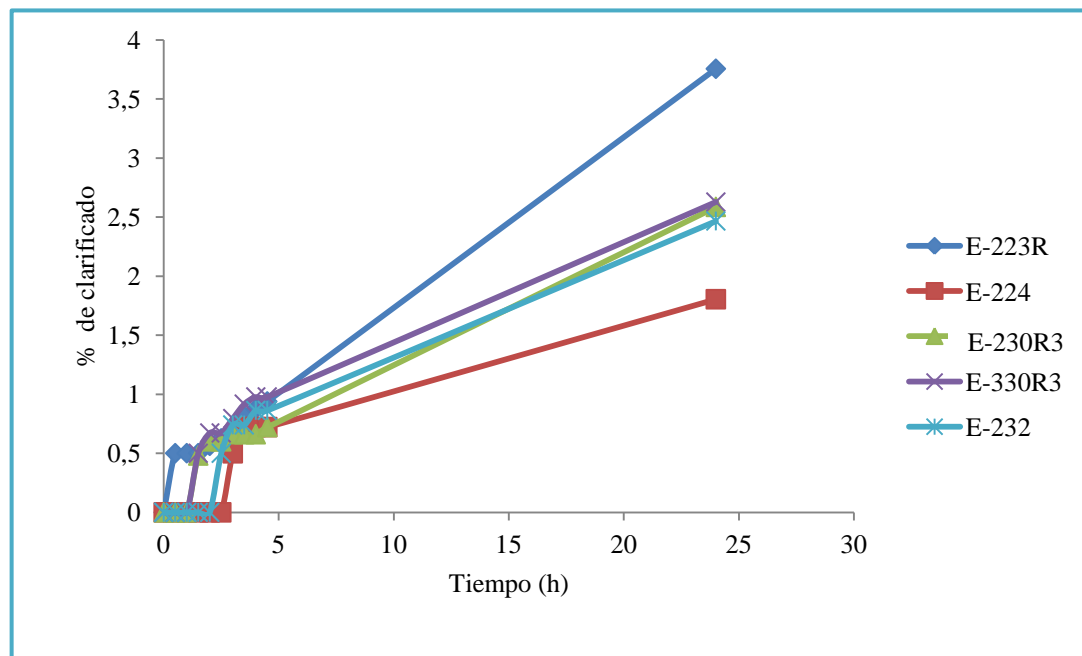


Gráfico 7. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas con membrana con la técnica EMPMFC.

- **Estudio reológico**

Para cada una de las emulsiones simples y dobles preparadas, se realizó un estudio reológico, empleando el viscosímetro de Brookfield (ver Anexo 8.2), con la finalidad de conocer el comportamiento de las emulsiones preparadas. Es importante resaltar

que en los procesos de producción de emulsiones, el comportamiento reológico, influye en varios aspectos, como en la energía requerida para el bombeo y transporte, contenido de fase interna y polidispersidad de las mismas (Salager, 1999).

El Gráfico 8, muestra los resultados del estudio reológico de la emulsión E-214.

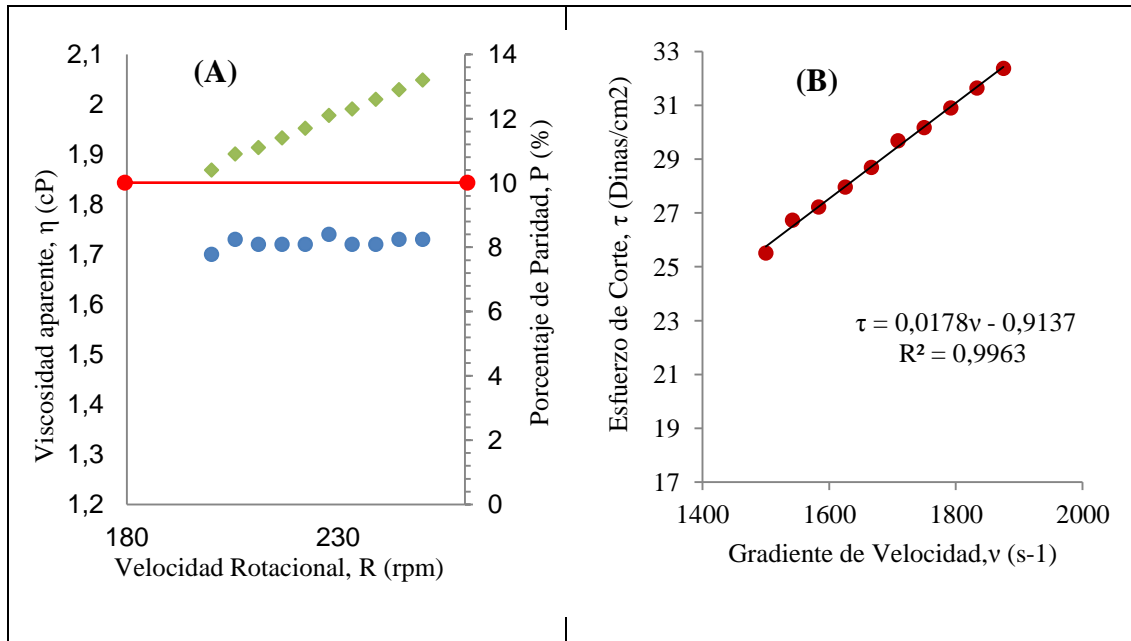


Gráfico 8. Estudio reológico de la emulsión O/W E-214 (Viscosidad aparente (●) y Porcentaje de paridad (%P) (◆)).

El Gráfico 8 (B), muestra el ajuste lineal de los datos obtenidos, para la emulsión E-214, el cual es una línea recta que pasa por el origen, mostrando que el fluido en estudio presenta un comportamiento Newtoniano. Luego por medio del Gráfico 8 (A), se puede verificar lo antes mencionado, al observar que los datos de la viscosidad aparente, se acoplan aproximadamente a una línea horizontal o poseen una altura prácticamente constante con respecto al eje de las abscisas, lo cual muestra que la viscosidad permanece invariable ante los cambios de velocidad rotacional del sistema, comportamiento propio de los fluidos Newtonianos.

A continuación se presenta la Tabla 12, que muestra el resultado del estudio reológico, realizado para las emulsiones O/W, preparadas empleando el soporte del módulo (sin membrana).

Tabla 12. Resultados del comportamiento reológico de las emulsiones O/W, sin membrana, aplicando la técnica EMPMFC.

	Emulsión N°	Viscosidad aparente μ (cP)	Promedio del porcentaje de paridad, P (%)	Tipo de fluido
Emulsiones O/W, sin membranas	E-199-B	1,91	12,12	Newtoniano
	E-198-C	1,88	11,84	
	E-200	1,58	11,05	
	E-205-R	1,70	11,13	
	E-208-R	1,60	10,67	
	E-209	1,63	11,24	
	E-210-R	1,63	11,02	
	E-211-R	1,68	11,29	
	E-212	1,74	11,24	
	E-213-R	1,84	12,14	
	E-214	1,78	11,86	
	E-215-R	1,73	11,75	
	E-216-R	1,80	11,87	
	E-217-R	1,49	10,74	
	E-218-R	1,60	10,55	
	E-219-R	1,67	11,52	
	E-220-R	1,66	10,92	
E-221	1,57	10,67		

Como se puede observar a través de la tabla anterior, las emulsiones analizadas en el viscosímetro, mostraron un comportamiento de un fluido newtoniano, es decir, que independientemente de la velocidad rotacional, se tiene un valor constante de la viscosidad aparente (Salager, 1999). Cabe destacar que en la Tabla 12, los datos relacionados con la viscosidad, presentan un porcentaje de paridad P (%) mayor al 10 %, lo que garantiza la confiabilidad de los resultados, ya que el intervalo del mismo debe encontrarse entre (10-100) %.

A continuación se presenta la Tabla 13, que muestra el resultado del estudio reológico, realizado a las emulsiones O/W, obtenidas utilizando membrana con o sin rejilla metálica.

Tabla 13. Resultados del comportamiento reológico de las emulsiones O/W, preparadas empleando una membrana con y sin rejilla metálica con EMPMFC.

	Emulsión N°	Viscosidad o viscosidad aparente, μ (cP)	Porcentaje de paridad, P (%)	Tipo de fluido
Con membrana	E-223	1,40	9,7	Newtoniano
	E-224	1,23	8,5	
	E-227	1,36	10,1	
	E-228-R	(1,49-1,44)	10,5	No newtoniano
	E-229	1,48	9,05	Newtoniano
	E-231-R-3	1,38	9,49	
Con membrana y rejilla	E-232-R	1,37	9,46	Newtoniano
	E-233-R	1,43	9,65	
	E-235	(2,49-2,43)	17,66	No newtoniano
	E-236	(3,01-2,86)	19,97	
	E-239	(3,01-2,57)	18,86	
Rejilla	E-237	0,93	18,1	No newtoniano
	E-238	2,71	19,54	Newtoniano

*Nota: los valores de la viscosidad de los fluidos no newtonianos, se encuentran dentro del intervalo, que corresponde a una velocidad rotacional comprendida entre (200-250) RPM.

Se puede observar a través de la tabla anterior, que cuando se utilizó una membrana con y sin rejilla metálica, se obtuvieron comportamientos reológicos distintos de las emulsiones. Por otro lado, cabe destacar que algunas de las viscosidades de las emulsiones analizadas, presentan una porcentaje de paridad menor o igual al 10 % (fila de color azul), lo que podría estar relacionado con un error asociado de la medida, ya que cuando se opera en el equipo tan cerca del límite inferior de su capacidad de respuesta (1,5 cP), se generan lecturas con una elevada incertidumbre. A continuación se presenta el Gráfico 9, que corresponde al estudio reológico de la emulsión simple O/W E-237.

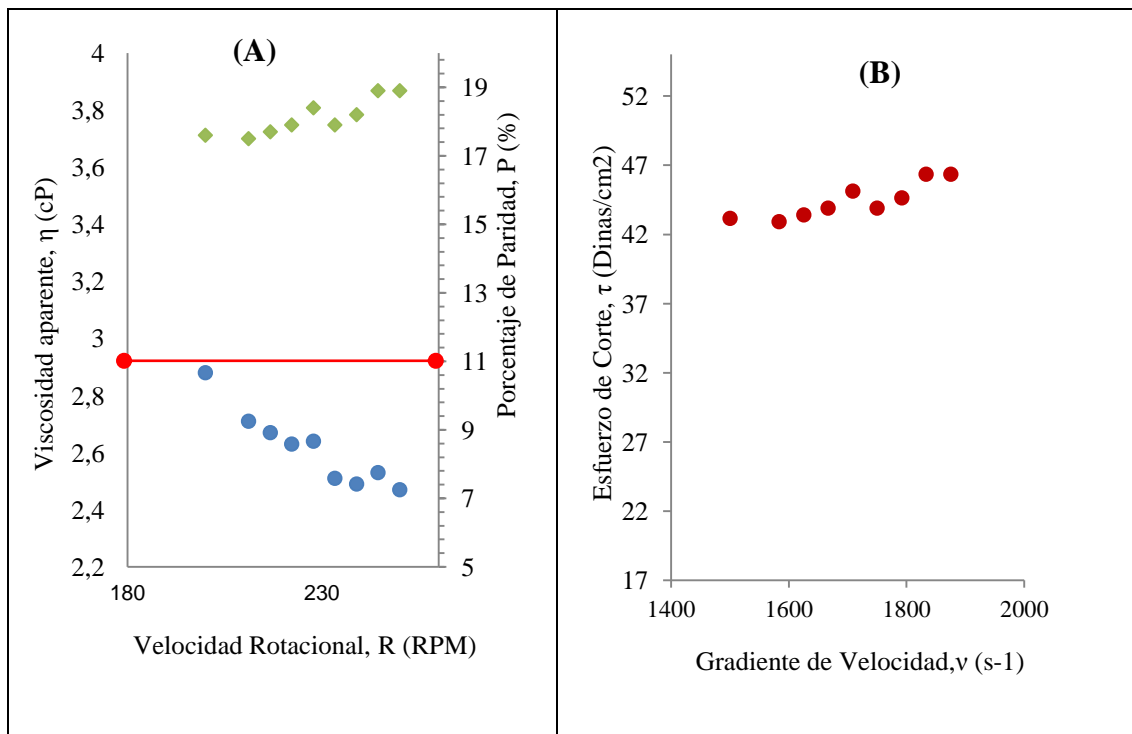


Gráfico 9. Estudio reológico de la emulsión O/W E-237 (Viscosidad aparente (●) y Porcentaje de paridad (%P) (◆)).

Por medio del Gráfico 9 (A), se observa el comportamiento no newtoniano de la emulsión E-237, en donde se visualiza que la tendencia de los puntos relacionados con la viscosidad, no es una línea constante, paralela al eje de las abscisas, es decir, la viscosidad aparente disminuye desde 2,88 cP hasta 2,47 cP, a medida que cambia la velocidad rotacional, lo que comprueba un comportamiento pseudoplástico, característico de las emulsiones, pinturas y dispersiones de varios tipos, en donde se presenta una disminución de la viscosidad a medida que el cizallamiento aumenta (Salager,1999).

Por otro lado, al realizar el ajuste lineal de los datos mostrados en la Gráfica 9-B, se observó que la misma no pasaba por el origen, lo que confirmaba el comportamiento no newtoniano, obteniéndose un ajuste lineal de ($R^2=0,77$), por lo que tampoco es un fluido del tipo plástico de Bingham, sino más bien un pseudoplástico, ya que los puntos mostrados en el Gráfico 9 (B), se adaptan mejor a una curva de tipo potencial. A continuación se presenta la Tabla 14, que muestra el estudio reológico de la pre-emulsión O/W (emulsión gruesa), E-235, agua destilada y surfactante, y queroseno.

Tabla 14. Estudio reológico, de la pre-emulsión E-235, agua destilada con surfactante y el queroseno puro.

Tipo de fluido	Viscosidad o viscosidad aparente, μ (cP)	Porcentaje de paridad, P (%)	Tipo de fluido
Pre- emulsión E-235	(7,1-6,88)	48,05	No newtoniano
Agua destilada y surfactante	1,15	7,59	Newtoniano
Queroseno	1,46	10,47	Newtoniano

*Nota: los valores de viscosidad de los fluidos no newtonianos, se encuentran dentro del intervalo mostrado, para una velocidad rotacional comprendida entre (200-250) RPM.

Se conoce que la viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico más o menos determinado y otros de tipo físico-químico. Se pudo comprobar, que la proporción de la fase interna es obviamente un factor de importancia en la viscosidad de los sistemas dispersados, ya que al medir la viscosidad de una pre-emulsión O/W (emulsión gruesa), concentrada en queroseno, se obtuvo un valor de viscosidad de 6,00 cP, mayor a la de la emulsión diluida E-235, obtenida aplicando la técnica EMPMFC. Tomando como referencia el valor de la viscosidad del agua con surfactante (1,15 cP), se tiene que las emulsiones obtenidas tienen una viscosidad mayor (ver tabla 13), por lo que se comprueba que el contenido de fase interna, en este caso el queroseno (1,46 cP), influye en la viscosidad de la emulsión resultante (Salager, 1999).

4.5. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES SIMPLES O/W AL APLICAR LA TÉCNICA EMFC.

Las emulsiones O/W, preparadas con la técnica EMFC, empleando la planta Emulmemb, después de realizar varias modificaciones importantes tales como el cambio de la bomba, tuberías y eliminación de accesorios, se realizaron con la finalidad de poder comparar los resultados obtenidos, con los reportados previamente en estudios anteriores para la misma planta, y así poder confirmar si existieron mejoras en la preparación de las emulsiones. Para la realización de estas experiencias, se tomaron las condiciones de operación de los mejores resultados obtenidos por la técnica EMPMFC y EMFC por Hidalgo (2011).

A continuación se presenta la Tabla 15, que muestra las condiciones de operación empleadas en la preparación de las emulsiones O/W, empleando la técnica EMFC.

Tabla 15. Condiciones de operación utilizadas en la técnica EMFC.

	Emulsión simple	Tiempo de la prueba (min)	Entrada módulo $10^2(\text{kPa})$	Salida módulo $10^2(\text{kPa})$	Pfiltratest $10^2(\text{kPa})$	ΔP_{tm} $10^2(\text{kPa})$
Con membrana y rejilla metálica	E-245	11,68	2	1	2,2	0,70
	E-246	5,26	3,5	1,5	3,5	1,00
	E-247	15,43	2	1	1,9	0,4
	E-248	6,82	2,5	1	2,5	0,75
	E-249	3,78	1,5	0,25	2	1,13

A través de la tabla anterior se visualiza, que al emplear la técnica EMFC, se obtienen emulsiones en un menor tiempo de producción, en comparación al necesario en la técnica EMPMFC (ver Tabla 11), ya que en este caso, la fase dispersa está compuesta por un fluido menos viscoso que una pre-emulsión (7,1-6,88 cP), como el queroseno (1,46 cP), el cual puede atravesar la membrana rápidamente, dependiendo de la diferencia de presión aplicada en el proceso. Por otro lado, se observa que al aplicar la técnica EMFC, se emplearon valores de ΔP_{tm} , menores a los empleados en la técnica EMPMFC, debido a que en esta última, se necesitaba una mayor presión, para que la emulsión pudiera pasar a través de la membrana con y sin rejilla o soporte.

A continuación se presenta el Gráfico 10, en donde se puede visualizar, como influye la diferencia de presión transmembrana en el Span de las emulsiones simples preparadas empleando la técnica EMFC.

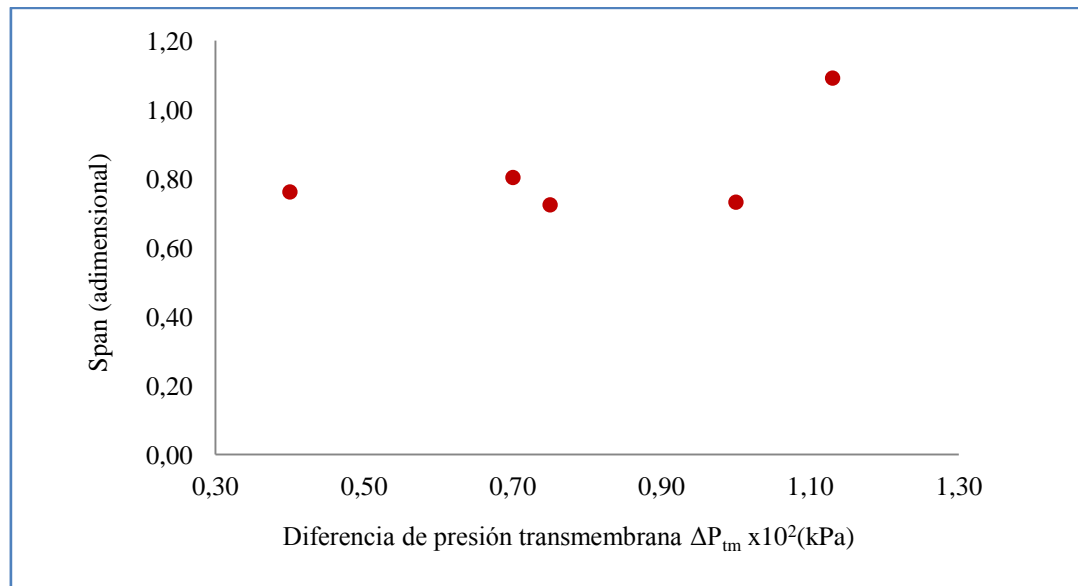


Gráfico 10. Variación del Span con respecto a la diferencia presión transmembrana ΔP_{tm} aplicada.

Por medio de la gráfica anterior se puede visualizar que al aplicar la técnica EMFC, cuando se incrementa ΔP_{tm} , se tiene un aumento del Span en la emulsión final, lo cual se debe a que típicamente un incremento ΔP_{tm} , trae consigo una mayor polidispersidad de las gotas formadas, lo cual se traduce en un incremento del Span (Pérez, 2010). Además de acuerdo a la gráfica presentada, se podría inferir que a valores de $\Delta P_{tm} > 1 \times 10^2$ kPa, se obtienen emulsiones con un valor de Span > 1 , y por debajo de este valor, se pueden preparar emulsiones monodispersas con una distribución estrecha del tamaño de gotas.

Seguido de lo anterior, se presenta el Gráfico 11, en donde se puede apreciar la influencia de la diferencia de presión transmembrana, sobre el flujo volumétrico superficial y el diámetro promedio de gota, en las emulsiones simples preparadas aplicando la técnica EMFC.

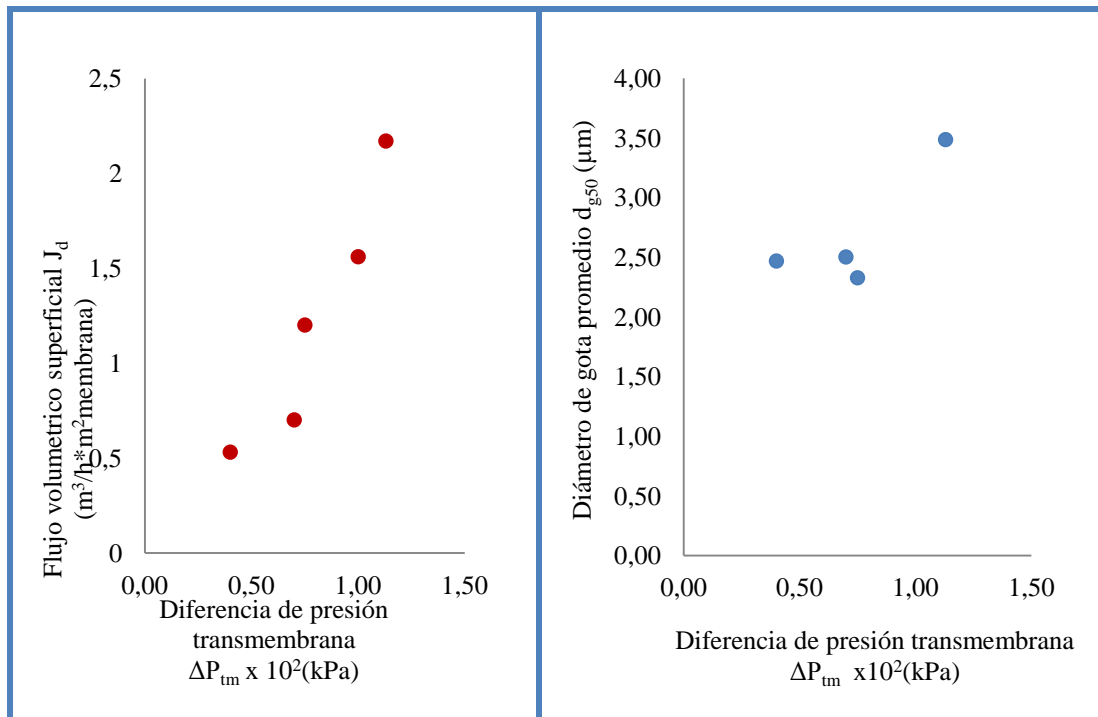


Gráfico 11. Influencia de la diferencia de presión transmembrana sobre J y d_{g50} .

Se conoce que el flujo de la fase dispersa a través de los poros de la membrana puede variarse controlando la diferencia de presión aplicada a través de la membrana, es decir, a medida que se incrementa ΔP_{tm} , se tiene un mayor flujo volumétrico superficial de la fase dispersa (queroseno). Además se debe tomar en cuenta que un incremento de ΔP_{tm} , trae consigo la formación de mayores diámetros de gota, debido a que cuando la fase dispersa pasa rápidamente a través de la membrana, no le da tiempo suficiente a la fase continua para que pueda imprimir el esfuerzo de corte apropiado para formar gotas pequeñas (Pérez, 2010).

A continuación se presente el Gráfico 12, donde se puede apreciar la variación del d_{g50} , con respecto a V_{FC} , en las emulsiones O/W preparadas empleando la técnica EMFC.

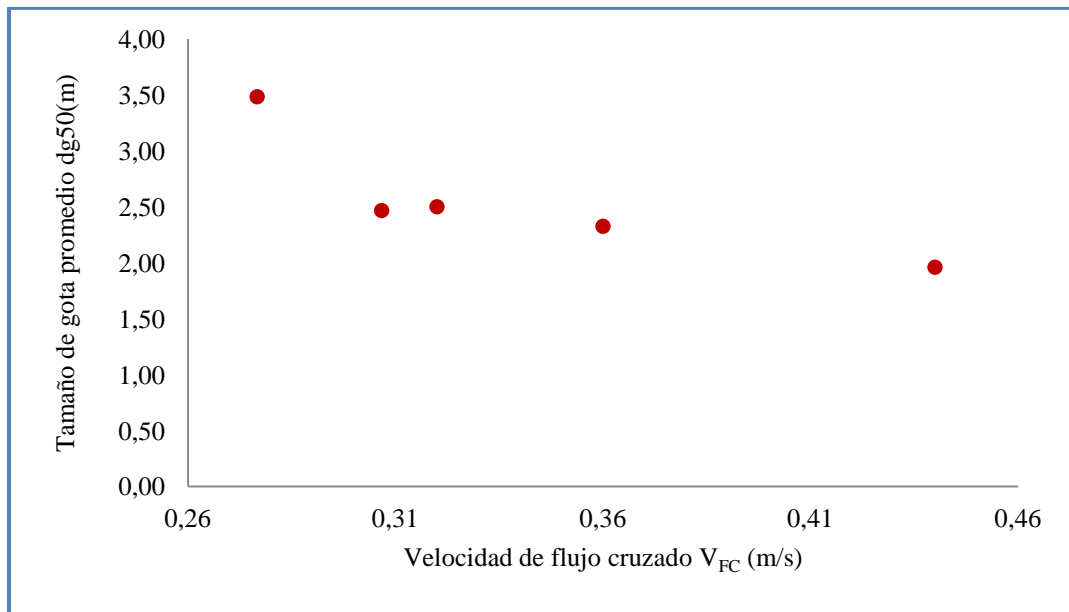


Gráfico 12. Variación del tamaño de gota promedio d_{g50} (μm) con respecto a la velocidad de flujo cruzado (m/s).

A través del gráfico anterior, se verifica que para el caso de la técnica EMFC, se tiene una clara tendencia a reducir el tamaño promedio de gota, cuando se aumenta la velocidad de flujo cruzado. Por lo que se comprueba que efectivamente, para el rango de estudio, el esfuerzo de corte aplicado por la fase continua tuvo, una influencia importante sobre el tamaño final de las gotas de fase interna de la emulsión simple, lo cual no sucedió para el caso de la técnica EMPMFC, en donde se encontró que el d_{g50} , era independiente de la V_{FC} aplicada.

En el Gráfico 13, se comprueba que las emulsiones producidas con la técnica EMFC, son estables a las 24 h, teniendo un porcentaje de clarificado aproximadamente menor del 3 %, lo que indica que las emulsiones producidas con dicha técnica, son igual de estables que las producidas con la técnica de EMPMFC.

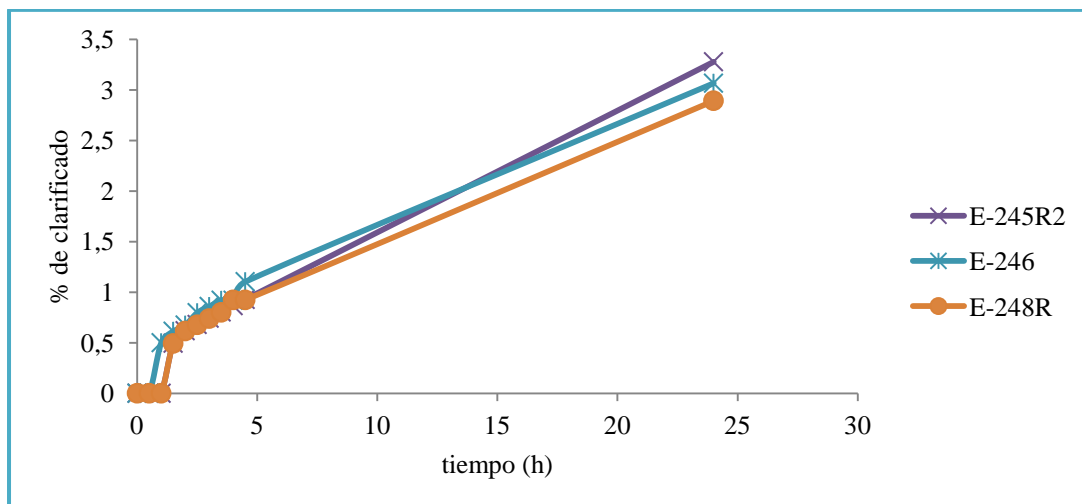


Gráfico 13. Variación de la estabilidad de las emulsiones simples O/W producidas con membrana con la técnica EMFC.

4.6. PRODUCCIÓN DE EMULSIONES DOBLES

4.6.1. Emulsiones dobles utilizando las emulsiones simples de la técnica EMPMFC

Para el caso de las emulsiones dobles, obtenidas a partir de una emulsión simple, preparada por la técnica EMPMFC, se operó bajo las condiciones de operación, mostradas en la Tabla 16.

Tabla 16. Condiciones de operación aplicadas, en la preparación de las emulsiones dobles, aplicando la técnica EMPMFC.

Emulsión doble	Observación	k emulsión interna ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tiempo de la prueba (min)	ΔP_{tm} (10^2 kPa)	V_{FC} (m/s)	k emulsión doble ($\mu\text{m}/\text{cm}$)
E-240	Solo se utilizó el soporte	43,85	0,5	1,5	0,052	22,27
E-241	Solamente con rejilla	39,37	2,07	0,5	0,1	33,8
E-242	Solamente con rejilla	39,9	4,12	0,5	0,057	34,45
E-243	Membrana hidrófoba (*)	43,5	5,12	0,5	0,077	33,6
E-244	Membrana hidrófoba (*)	41,25	19,97	0,35	0,071	32,8

(*) Cabe destacar que debido a que no se encontró suficiente información sobre esta membrana, se decidió llevar la misma al microscopio Nikon, para determinar el tamaño del poro, observándose tanto poros circulares (0,5 μm) como rectangulares (2,75 μm).

Para la preparación de las emulsiones dobles, se tomó la emulsión simple O_1/W , preparada aplicando la técnica EMPMFC. Se realizaron varias pruebas, cada una con sus duplicados, empleando inicialmente el soporte de la membrana, luego la rejilla metálica y finalmente una membrana hidrófoba, con la finalidad de obtener una distribución del tamaño de gotas uniforme, en la emulsión doble resultante.

Por otro lado, es importante resaltar que la variación de la conductividad, permitió verificar la disminución del contenido de fase acuosa externa, con relación a la emulsión simple de partida O_1/W ; pero como se puede apreciar en la Tabla 16, existe una gran diferencia entre el valor de la conductividad final de la emulsión doble, y el valor de la conductividad de la fase oleosa de queroseno con surfactante, el cual es $k=0 \mu\text{S}/\text{cm}$, por lo que en este caso, no es suficiente conocer la conductividad de la emulsión doble, para poder asegurar que la emulsión interna O_1/W , estaba contenida dentro de la fase oleosa de queroseno (O_2), formando la emulsión doble del tipo $O_1/W/O_2$, como se quería. Una vez medida la conductividad de la emulsión, se llevó una muestra de la misma al microscopio óptico Nikon 600, en donde se pudieron observar dichas emulsiones, utilizando un zoom de 20X y 50X.

A continuación se presentan algunas de las fotos obtenidas, durante las experiencias realizadas, las cuales permiten visualizar la emulsión interna O_1/W y la emulsión doble resultante.

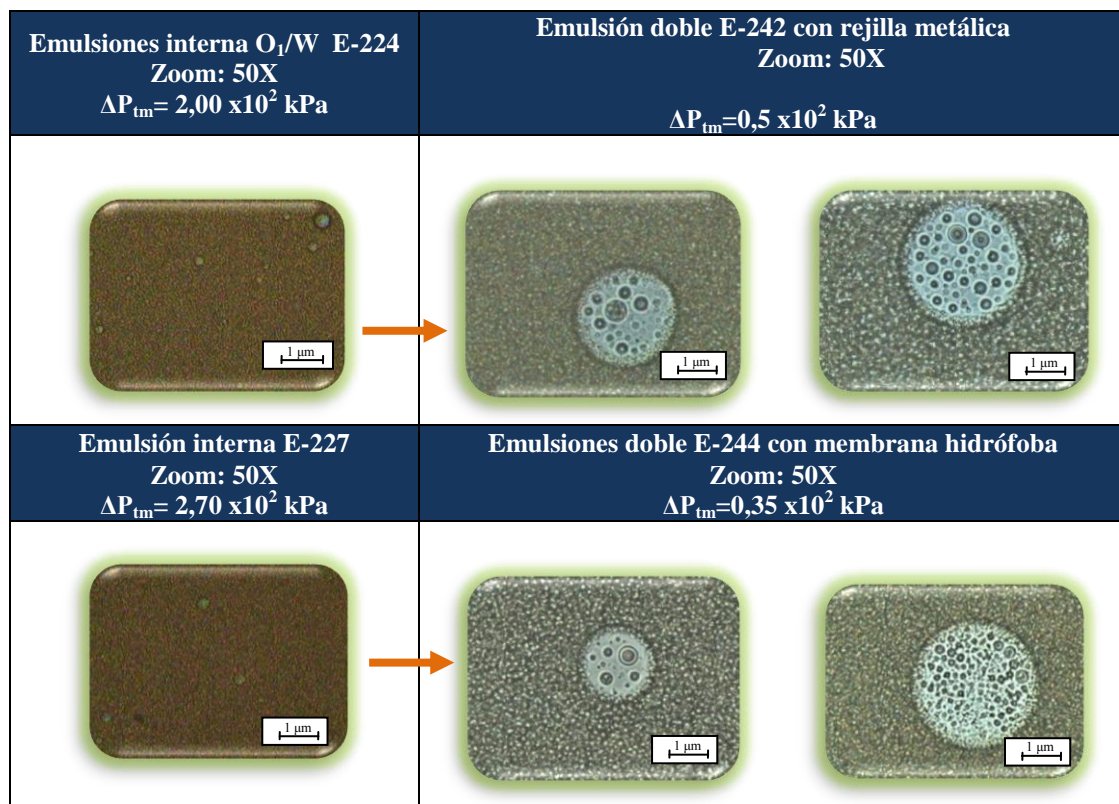


Figura 31. Emulsiones dobles obtenidas a partir de una emulsión interna, aplicando la técnica EMPMFC.

Se puede observar a través de las fotos de la Figura 31, que cuando se parte de una emulsión simple O/W, se tiene una matriz de agua destilada con surfactante, de color anaranjado oscuro, que contiene las gotas de queroseno, de color claro. Luego al observar las fotos de las emulsiones dobles, se puede decir que estaban conformadas, por una fase externa acuosa con surfactante (W_2), en la que se encontraban dispersas pequeñas gotas de queroseno (O), en donde en algunos casos, las mismas contenían pequeñas gotas de fase acuosa interna (W_1). Es decir, que para la realización de estas pruebas se formó la emulsión doble $W_1/O/W_2$, y no $O_1/W/O_2$, que era la que se esperaba obtener.

4.6.2. Emulsiones dobles utilizando las emulsiones simples de la técnica EMFC

Para el caso de las emulsiones dobles, obtenidas a partir de una emulsión, preparada por la técnica EMFC, se operó bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 17.

Tabla 17. Condiciones de operación aplicadas, en la preparación de las emulsiones dobles, aplicando la técnica EMFC.

Emulsión doble	Observación	k emulsión interna ($\mu\text{S/cm}$)	Tiempo de la prueba (min)	ΔP_{tm} 10^2 kPa	V_{FC} (m/s)	k emulsión doble ($\mu\text{S/cm}$)
E-250	Solo se utilizó el soporte	39,85	1,79	1,5	0,072	32,4
E-251	Solamente con rejilla	36,7	9,2	0,5	0,120	33,6
E-252	Solamente con rejilla	38,45	26	0,6	0,098	37,0
E-253	Membrana hidrófoba	36,45	12,25	0,5	0,125	35,1
E-255	Membrana hidrófoba	35,9	56,39	0,45	0,524	33

Se puede apreciar en la Tabla 17, que para el caso de las emulsiones E-253 y E-255, el tiempo que tardó en pasar la emulsión interna a través de la membrana, aplicando la técnica EMFC, fue mayor al obtenido en las emulsiones (E-243 y E-244), aplicando la técnica EMPMFC, lo cual pudo estar influenciado a que el d_{g50} promedio de las emulsiones obtenidas por esta última técnica ($d_{g50}=1,766\mu\text{m}$), fue menor al obtenido por la técnica EMFC ($d_{g50}=2,623\mu\text{m}$).

A continuación se presenta la Figura 32, que muestra algunas de las fotos obtenidas, durante las experiencias realizadas, las cuales permiten visualizar la emulsión simple de partida O_1/W y la emulsión doble resultante.

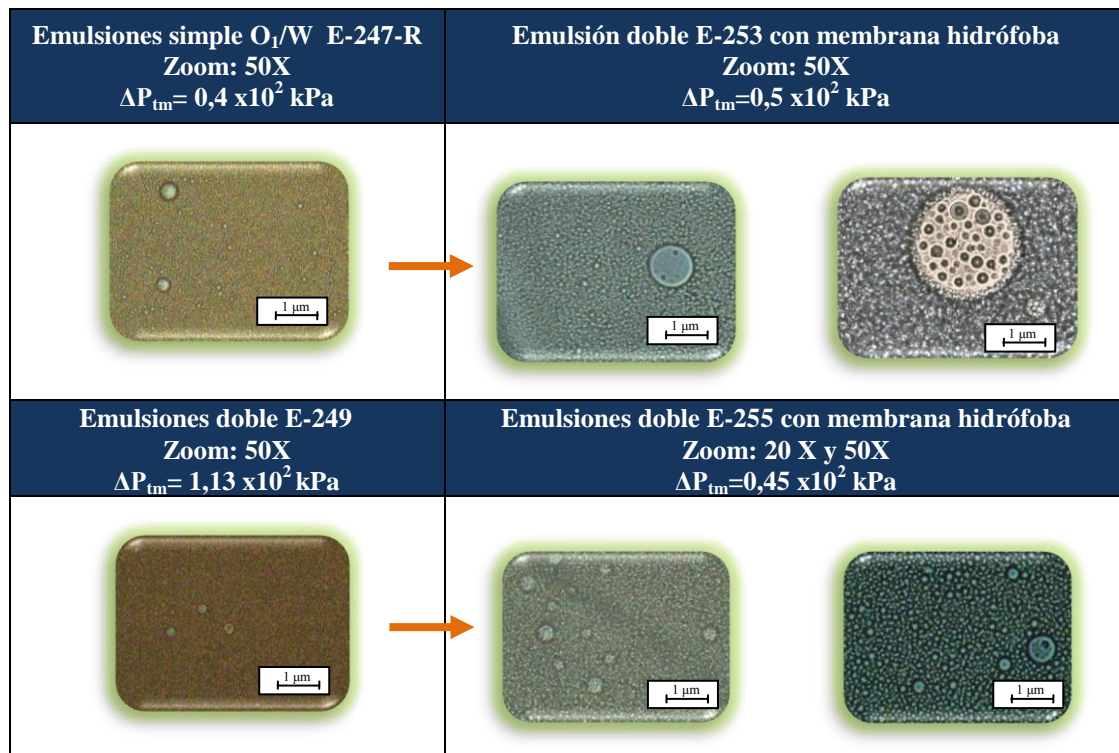


Figura 32. Emulsiones simples y dobles obtenidas aplicando la técnica EMFC. Nota: las gotas claras observadas en la emulsión simple, representan gotas de queroseno de mayor tamaño.

Como se puede apreciar en la Figura 32, cuando se hizo pasar lentamente la emulsión interna a través de la membrana (E-255), se logró observar una mayor cantidad de gotas de emulsión interna.

Como una prueba adicional, se decidió preparar una emulsión doble, empleando para tal fin, dos tipo de membranas, de poros circulares, que se tenían a disposición, en el laboratorio de Separaciones Mecánicas, una hidrófoba de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore), y otra hidrófila de $0,45 \mu\text{m}$ (PVDF), con las condiciones de operación mostradas en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones de las emulsiones dobles E-254 y E-258 al utilizar membrana.

Emulsión doble	Observación	k emulsión interna ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tiempo de la prueba (min)	ΔP_{tm} 10^2 kPa	V_{FC} (m/s)	k emulsión doble ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
E-254	Membrana hidrófoba ($0,22\mu\text{m}$)	38,5	33	1,16	0,11	33
E-258	Membrana hidrófila ($0,45\mu\text{m}$)	38,5	24	0,75	0,09	33

Aunque se sabe que en el segundo paso para la preparación de una emulsión doble, se debe emplear una membrana afín a la fase externa, la cual además, debe tener un diámetro de poro promedio dos veces mayor al diámetro de gotas de la emulsión interna (Knöfel y otros, 2005). Se decidió realizar pruebas, con una membrana de poros circulares, que aunque no cumplía con la condición antes mencionada, se podía visualizar el efecto que tenía el emplear una membrana con poros circulares.

Es importante resaltar que para el caso de la membrana hidrófila PVDF, esta se dejó sumergida en queroseno por 24 horas, antes de realizar la prueba, con la finalidad de tornarla hidrófoba, y afín a la fase externa a utilizar. Los resultados obtenidos se presentan en las fotos mostradas en la Figura 33.



Figura 33. Imagen en el microscopio de las emulsiones dobles E-254 y E-258 con un zoom de 50X.

Como se puede observar en la figura anterior, se comprueba que al emplear una membrana con poros circulares, se logró obtener una mejor distribución del tamaño de gota en la emulsión doble. Por lo que se demuestra que efectivamente, la forma del poro de la membrana, influye en la emulsión doble resultante.

Una vez medida la conductividad de las emulsiones dobles, y visto muchas muestras en el microscopio, se decidió realizar la dilución de un colorante soluble en la fase acuosa, con la finalidad de comprobar, que se había obtenido una emulsión doble del tipo $W_1/O/W_2$. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 34.

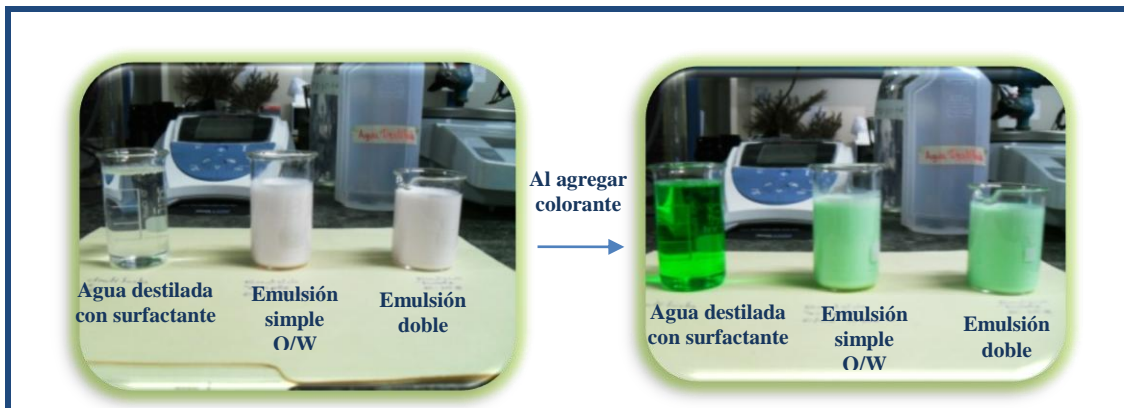


Figura 34. Resultado de la prueba del colorante soluble en fase acuosa.

A través de las figuras mostradas, se asegura prácticamente, que la emulsión doble obtenida fue del tipo $W_1/O/W_2$.

Cabe destacar que se realizó la misma prueba, pero utilizando un colorante soluble en fase oleosa, en donde no se apreció la dilución del mismo, en la emulsión simple o doble resultante.

Después de haber comprobado, que la fase externa de la emulsión doble, era acuosa, se decidió medir la distribución del tamaño de gota en el Mastersizer 2000, así como también el valor de la conductividad después de varios días de su preparación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Propiedades de las emulsiones dobles obtenidas.

Emulsión	Span (adimensional)	d_{g50} (μm) emulsión interna de partida	d_{g50} (μm) emulsión doble final	k ($\mu\text{S/cm}$) después de varios días
E-240	0,841	1,767	2,617	32,3
E-241	0,729	1,962	2,217	33,9
E-242	0,952	1,599	2,936	36,0
E-243	0,738	1,463	2,375	35,0
E-244	0,741	1,796	2,383	33,0
E-250	0,993	2,421	3,018	31,8
E-251	0,695	1,963	2,135	34,4

Tabla 19. Propiedades de las emulsiones dobles obtenidas. (Continuación)

Emulsión	Span (adimensional)	d_{g50} (μm) emulsión interna de partida	d_{g50} (μm) emulsión doble final	k ($\mu\text{S/cm}$) después de varios días
E-252	1,368	2,311	3,282	38,0
E-253	0,706	2,561	2,237	35,9
E-254	1,295	1,693	3,593	34,0
E-255	0,705	3,408	2,224	34,0
E-258	1,008	1,693	3,057	34,0

Por medio de la tabla anterior, se puede visualizar que en la mayoría de los casos, existe un incremento del 30 % para el d_{g50} de la emulsión simple con respecto a la emulsión interna de la emulsión doble, lo cual no coincide, con lo observado al microscopio, ya que a través de las fotografías observadas (ver anexo 8.10), se infiere que este porcentaje de aumento en el d_{g50} debería ser mayor. Se podría decir que el incremento observado en los análisis realizados, se debió a cambios en el tamaño de las gotas de la emulsión inicial. Por lo que la información mostrada en la Tabla 19, no es suficiente para comprobar que la misma representan la distribución del tamaño de gota de la emulsión doble $W_1/O/W_2$. Para este caso se deberían realizar dichas mediciones con la ayuda de otro equipo.

Finalmente, una vez comprobado, la existencia de la emulsión doble $W_1/O/W_2$, a través de los valores de conductividad, prueba del colorante y fotos del microscopio, se podrían inferir varias hipótesis con respecto a los resultados obtenidos:

- a) Es posible que la cantidad de surfactante presente en la fase oleosa, haya sido inadecuada para encapsular la emulsión interna. Lo antes mencionado se fundamenta en el trabajo realizado por Kawashima y otros, (2005), quienes al trabajar con emulsiones $W_1/O/W_2$, encontraron que una alta concentración de surfactante hidrófilo en la fase externa acuosa conduce a una menor capacidad de entrapamiento de la emulsión, ya que se puede producir la ruptura de la

película oleosa y la liberación de la fase interna acuosa (Van der Graaf y otros, 2005).

- b) Es posible que se haya presentado la inversión de la emulsión simple de partida, dando origen a la formación de la emulsión doble, tal y como se muestra en el mapa bidimensional mostrado en la Figura 35.

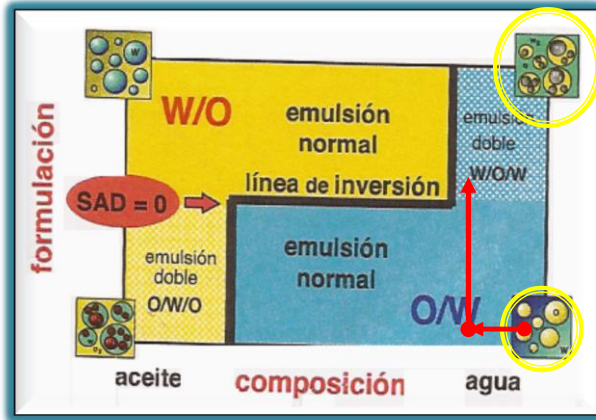


Figura 35. Mapa bidimensional de formulación vs composición (Salager y otros, 1983). A través de la figura anterior se puede visualizar, que de acuerdo a la relación agua/aceite presente en una emulsión, así como la formulación empleada se puede obtener una emulsión doble del tipo $W_1/O/W_2$, a partir de una emulsión simple O_1/W , como se muestra en el camino mostrado por las flechas de color rojo. Además se conoce que la línea de inversión puede ser desplazada en función de la energía de agitación (círculo de color rojo), como se muestra en la Figura 36.

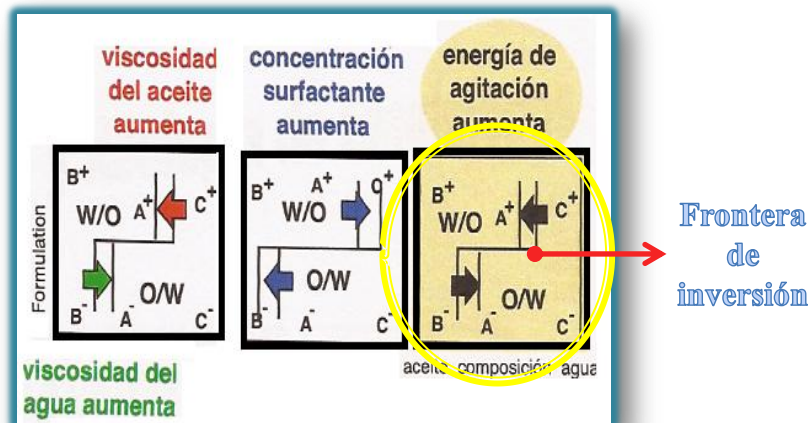


Figura 36. Mapa bidimensional de formulación Vs composición (Salager y otros, 1983).

Al observar la figura anterior, se podría confirmar el hecho, de que al originarse una alta agitación en el tanque TK-101, producto del reciclo de la emulsión que llega al mismo, se pudieron haber reducido las zonas de emulsión simple (O/W), aumentando de esta forma la frontera de inversión (flecha de color rojo), que diera origen a la formación de la emulsión doble $W_1/O/W_2$, para una determinada formulación y relación agua/aceite, (Salger,1999).

- Estabilidad de las emulsiones dobles producidas por ambas técnicas. Igualmente, se determinó el porcentaje clarificado de las emulsiones dobles, pero debido a la alta estabilidad que presentaron las primeras emulsiones dobles, se decidió realizar solamente la lectura de dos emulsiones: una emulsión doble producida, por una emulsión simple preparada con la técnica de EMPMFC (E-243) y otra emulsión doble proveniente de una emulsión simple obtenida por la técnica de EMFC (E-252).

En la Tabla 20, se observan los resultados del porcentaje de clarificado en ambas emulsiones, en distintos tiempos (4,5 h y a las 24h). Debido a la alta estabilidad que presentaron, se amplió el tiempo de la medición hasta 48 h en uno de los casos, lo que al final alcanzó un máximo porcentaje de clarificado de 1,1 %.

Tabla 20. Porcentaje de clarificado de las emulsiones dobles E-243 y E-252, para diferentes tiempos.

Tiempo (min)	% clarificado E-252	% clarificado E-243
4,5	0,5	0,0
24	1,1	no se midió
48	no se midió	0,2

- Estudio reológico de las emulsiones dobles

El estudio reológico de algunas de las emulsiones dobles obtenidas, se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Estudio reológico de las emulsiones dobles.

Tipo de fluido	Viscosidad aparente, μ (cP)	Porcentaje de paridad, P (%)	Tipo de fluido
E-240-R	(44,58-40,79)	95,29	No newtoniano
E-241-R-2	(19,25-18,11)	53,34	
E-242	(21,21-19,37)	57,51	
E-243	(14,1-13,33)	38,62	
E-244-R	(9,56-8,89)	26,32	

Como se puede apreciar en la tabla anterior, se tiene que las emulsiones dobles presenta un comportamiento no newtoniano, del tipo pseudoplástico, debido a que ninguno de los ajustes lineales realizado para los datos de cada emulsión, pasaban por el origen. De acuerdo al porcentaje de paridad (P (%)) obtenido, se tiene una gran confiabilidad de las medidas realizadas. Las emulsiones dobles mostraron ser más viscosas que las emulsiones simples ($0,93 \text{ cP} < \mu < 3,01 \text{ cP}$), producto de la gran cantidad de fase oleosa contenida en las gotas de queroseno presentes en la emulsión doble obtenida del tipo $W_1/O/W_2$.

4.7. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LAS TÉCNICAS DE EMPPM Y EMFC

Con el objetivo de comparar los resultados de las emulsiones simples O/W obtenidas en este trabajo especial de grado, se seleccionaron los resultados de Espinoza y Russian en el 2010 e Hidalgo 2011, para comparar cada resultado por técnica aplicada.

- **Comparación con la técnica de EMPPM**

Espinoza y Russian en el 2010, aplicaron la técnica de EMPPM. Entre sus resultados con la formulación N°1 y membranas PVDF de $0,45 \mu\text{m}$, obtuvieron:

- 1) Pre-emulsiones con $\overline{d_{g50}}$ alrededor de $37,7 \mu\text{m}$ y un \overline{Span} de 1,696.

- 2) Emulsiones simples finales: $\overline{d_{g50}}$ de 1,88 μm y un \overline{Span} de 0,68, luego de realizar entre 3 a 5 pasos por la membrana.

Lo que dio como resultado un 95 % de reducción del tamaño de gota con respecto a la emulsión gruesa y una reducción del 58 % en el Span (ver cálculo del porcentaje de reducción en la Tabla 25 de la sección de anexos).

En el caso de la técnica aplicada EMPMFC, se obtuvieron resultados favorables con la aplicación del deflector en la producción de pre-emulsiones, tal como se explicó anteriormente. Además, de otros factores como el volumen de mezclado y el volumen del recipiente, que incidieron en la marcada diferencia, en ambas producciones. En la Tabla 22, se puede apreciar el porcentaje de reducción que se obtuvo respecto a los promedios del $\overline{d_{g50}}$ y el \overline{Span} entre cada técnica.

Tabla 22. Cálculo del porcentaje de reducción al producir pre-emulsiones entre la técnica aplicada con Espinoza y Russian en el 2010, y la técnica aplicada en el presente trabajo.

	$\overline{d_{g50}}$ promedio de la pre-emulsión (μm)	\overline{Span} promedio (adim)
Espinoza y Russian, 2010	37,716	1,696
Morantes y Henao, 2012	17,572	1,538
% de reducción	53,41	9,33

Esto indica que las pre-emulsiones realizadas presentaron menor $\overline{d_{g50}}$ (53 % de reducción) y un \overline{Span} similar (se redujo solo un 9 %), en comparación con los resultados obtenidos con la técnica EMPM. Esto ayudo a favorecer, a que las pre-emulsiones preparadas fueran estables, ya que al producirse gota pequeñas, el surfactante podía estabilizarlas mucho más rápido disminuyéndose además el esfuerzo necesario, para producir emulsiones simples monodispersas con la técnica de EMPMFC.

Para comparar los resultados obtenidos con la técnica de EMPM (por Espinoza y Russian en el 2010) y la técnica EMPMFC, se realizaron los cálculos del porcentaje de reducción d_{g50} y el Span de la pre-emulsión al aplicar flujo cruzado, tal como se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Resultados del d_{g50} y el Span de las emulsiones simples O/W, producidas al aplicar la técnica de EMPMFC para obtener el porcentaje (%) de reducción del d_{g50} y el Span con respecto a la pre-emulsión original.

Emulsión N°	Pre-emulsión		Emulsión final		% de reducción	
	d_{g50} (μm)	Span	d_{g50} (μm)	Span	d_{g50} (μm)	Span
E-202	38,855	1,3620	2,369	0,7641	93,9	43,9
E-205	32,317	1,4320	2,658	0,8136	91,8	43,2
E-208	24,143	1,5840	2,044	0,7164	91,5	54,8
E-209	20,778	1,6184	2,607	0,7611	87,5	53,0
E-210	22,787	1,6769	2,561	0,7545	88,8	55,0
E-211	20,490	1,6262	2,402	0,7162	88,3	56,0
E-212	21,363	1,5141	2,061	0,6994	90,4	53,8
E-213	21,164	1,4944	2,181	0,7072	89,7	52,7
E-214	20,517	1,5687	2,128	0,7093	89,6	54,8
E-215	20,223	1,5761	2,034	0,7637	89,9	51,5
E-216	19,825	1,5910	2,509	0,8084	87,3	49,2
E-217	26,549	1,4157	2,627	0,8035	90,1	43,2
E-218	18,302	1,5035	2,502	0,7560	86,3	49,7
E-219	18,448	1,4719	2,284	0,7093	87,6	51,8
E-220	17,601	1,5282	2,225	0,7077	87,4	53,7
E-221	17,698	1,5664	2,365	0,7183	86,6	54,1
E-222	18,272	1,5118	1,920	0,8281	89,5	45,2
E-223	17,908	1,5616	1,979	0,7231	89,0	53,7
E-224	18,578	1,5487	1,651	0,7084	91,1	54,3
E-225	17,578	1,5821	1,348	0,8450	92,3	46,6
E-226	19,201	1,6020	2,134	0,7010	88,9	56,2
E-227	18,933	1,5938	1,820	0,7187	90,4	54,9
E-228	20,574	1,6003	1,779	0,7155	91,4	55,3
E-229	20,250	1,6037	1,862	0,7245	90,8	54,8
E-230	20,287	1,5920	1,835	0,7177	91,0	54,9
E-231	19,509	1,5057	2,020	0,7418	89,6	50,7
E-232	13,359	1,5366	1,534	0,7412	88,5	51,8
E-233	16,276	1,4584	1,748	0,7045	89,3	51,7
E-234	13,927	1,5283	1,751	0,7655	87,4	49,9

Tabla 23. Resultados del d_{g50} y el Span de las emulsiones simples O/W, producidas al aplicar la técnica de EMPMFC para obtener el porcentaje (%) de reducción del d_{g50} y el Span con respecto a la pre-emulsión original.(continuación)

Emulsión N°	Pre-emulsión		Emulsión final		% de reducción	
	d_{g50} (μm)	Span	d_{g50} (μm)	Span	d_{g50} (μm)	Span
E-235	10,797	1,4786	1,505	0,6780	86,1	54,1
E-236	11,260	1,4827	1,547	0,7380	86,3	50,2
E-237	11,744	1,4832	2,328	0,7135	80,2	51,9
E-238	10,568	1,4811	2,311	0,7165	78,1	51,6
E-239	10,960	1,4926	1,593	0,7155	85,5	52,1
E-256	13,678	1,5170	1,693	0,7	87,6	53,9
E-257	13,678	1,5170	1,917	0,69	86,0	54,5
Promedio	17,572	1,538			88,5	51,9

Nota: celdas azules, pre-emulsiones realizadas sin deflector. Celdas verdes oscuro, emulsiones donde se utilizaron membranas. Celdas grises, emulsiones donde se utilizaron membranas con rejilla metálica. Celdas anaranjadas, emulsiones donde se utilizó sólo rejilla metálica.

Se observa entonces que la reducción del $\overline{d_{g50}}$ fue de un 89 % aproximadamente, dando a su vez una reducción de \overline{Span} de un 52 %. Lo cual, indica que la técnica EMPMFC garantiza una emulsión monodispersa con un Span entre (0,7-0,8), al reducir más del 85 %, el tamaño de gota promedio, de una emulsión polidispersa.

Comparando este porcentaje de reducción con el obtenido en la técnica de EMPM de Espinoza y Russian (95 % del $\overline{d_{g50}}$ y 58% de \overline{Span}), pareciera que el porcentaje de reducción de la técnica EMPMFC es bajo. Pero se debe resaltar, que:

- 1) Las pre-emulsiones de la técnica EMPM tenían un d_{g50} mayor al obtenido por la técnica de EMPMFC.
- 2) La emulsiones finales de la técnica de EMPM, obtuvieron un Span < 0,8, pero realizando entre 3-5 pasos por la membrana, hasta obtener ese resultado. En la producción de EMPMFC, la emulsión gruesa sólo se pasó una vez por la membrana.
- 3) El tiempo promedio de requerido para producir una emulsión monodispersa O/W por la técnica EMPMFC (25 min) es menor que el empleado con la técnica de EMPM ($t > 25\text{min}$).

Adicionalmente, se debe indicar que en cada paso de la emulsión por la membrana, al aplicar la técnica de EMFM, la misma era cambiada por una nueva, lo que originó mayores gastos en la producción de una emulsión.

- **Diferencia con la técnica de EMFC**

Debido a las modificaciones que se realizaron en el equipo (cambio en el diámetro de tubería, potencia de la bomba, recirculación de la descarga de la bomba al tanque TK-101, etc), se decidió realizar la técnica de EMFC con la Formulación N°1, con la idea de comparar los resultados obtenidos con los arrojados por Hidalgo en el 2011.

A continuación se muestra Tabla 24 con los resultados de Hidalgo 2011, utilizando la misma formulación de este presente trabajo especial.

Tabla 24. Resultados de Hidalgo 2011 con la técnica EMFC utilizando una formulación de 78 % p/p de agua, 2 % p/p de NFE-10 y 20% p/p de queroseno.

Emulsión N°	Duración (min)	ΔP_{tm} 10^2 (kPa)	Diámetro promedio de gota $d_{g,50}$ (μ m)	Span
180	28	0,05	1,41	1,13
183	16	0,05	1,9	0,89
185	12,5	0,125	1,75	0,94
181	47	0,2	1,81	1,49
182	14,5	0,2	2,1	1,14
186	20	0,2	1,4	1,31
184	2,0	0,325	2,02	1,24
179	29	1,3	1,16	13,47

*La preparación de estas emulsiones empleando el módulo de membrana

Tal como se observa, el menor valor de Span que pudo obtener Hidalgo fue de 0,89 para una emulsión monodispersa (E-183). La mayoría de las pruebas duraron más de 15 min, solo en la emulsión 184, trabajando con un ΔP_{tm} de $0,325 \times 10^2$ kPa, obtuvo un tiempo de 2 min.

Las pruebas realizadas con las modificaciones de la planta Emulmemb, aplicando la técnica EMFC, se observan en la Tabla 15. Teniendo presente que se realizaron todas las pruebas con membrana y rejilla metálica, los resultados indican que el intervalo de tiempo en la producción de las emulsiones es de (4-16) min. El Span de las

emulsiones, oscila entre (0,72-0,82); el d_{g50} estuvo entre (3,559-1,951) μm , dando todas emulsiones monodispersas.

Comparando los resultados de Hidalgo en el 2011 con las pruebas realizadas en este trabajo, se logró mejorar la producción de las emulsiones simples O/W. Inicialmente, al disminuir en un 20 % (aprox.) el Span y un 40 % el tiempo de operación. La utilización de una membrana adecuada en el módulo, dio como resultado una emulsión más estable y monodispersa, al controlar el ΔP_{tm} .

Cabe mencionar, que a diferencia de la técnica EMFC aplicada por Hidalgo (2011), se aplicó un reciclo generado por la bomba, lo cual logró favorecer aún más los resultados obtenidos, es decir, la fuerza con que se mezcla el fluido de la recirculación, con la corriente de la emulsión que llega al tanque TK-101, produce un mezclado continuo durante todo el proceso que mejoró, la producción de las emulsiones.

CAPÍTULO V**CONCLUSIONES**

En base a los objetivos planteados en el presente trabajo especial de grado, se presentan las conclusiones más resaltantes, en la producción de las emulsiones dobles, así como también las emulsiones simples O/W aplicando las técnicas EMPMFC y EMFC, utilizando la planta Emulmemb.

1. Los surfactantes no iónicos como el NFE-10, 15 y 4, en una concentración del 2 % p/p en la fase externa, permiten estabilizar emulsiones simples y dobles, cuando se emplea como fase continua y/o dispersa, agua destilada y queroseno.
2. Las pre-emulsiones gruesas, fueron reproducibles al emplear la formulación 1, en donde se obtuvo un Span entre (1,462-1,624), y un $\overline{d_{g50}}$ promedio de 18,07 μm , al emplear 300 mL de mezcla, agitar durante 15 min con una velocidad de 1150 RPM, y repartiendo la cantidad del surfactante entre la fase acuosa y la pre-emulsión.
3. El diseño e implementación del deflector para la etapa del pre-mezclado, permitió disminuir la formación de espuma y el d_{g50} , además de proporcionar la reproducibilidad de los resultados.
4. Al emplear la técnica EMPMFC, se obtuvieron emulsiones que se pueden catalogar como monodispersas ($\text{Span} < 0,95$), con membranas o empleando sólo el soporte del módulo (MO-101B), partiendo de una pre-emulsión.
5. Al pasar la emulsión gruesa preparada con el agitador mecánico, a través de la membrana, aplicando la técnica EMPMFC, se obtuvo una reducción del Span de aproximadamente un 55 %.
6. Al emplear membranas, aplicando la técnica EMPMFC, el Span, fue independiente de la V_{FC} , dentro del intervalo de estudio (0,1-0,45) m/s. Adicionalmente, hay menor dispersión de los puntos ya que el Span se ubicó en una banda entre (0,70 - 0,75), en casi el 100 % de los resultados obtenidos.

7. Al incorporar una rejilla metálica sobre la membrana, en el canal del flujo de la fase dispersa, se pudo incrementar un 61 % la V_{FC} en relación a cuando se empleó solo membrana.
8. Al emplear la técnica EMPMFC con membranas, se obtuvieron emulsiones monodispersas con ($0,7 < \text{Span} < 0,75$), en el intervalo de ΔP_{tm} entre (200-600) kPa. Al aplicar sólo el soporte del módulo se obtuvo una mayor dispersión, $0,7 < \text{Span} < 0,95$, y se necesitaron ΔP_{tm} muchos menores (75-200) kPa.
9. Al emplear la técnica EMPMFC, se obtuvo que un aumento de ΔP_{tm} , resultó en una disminución del tamaño de gota (d_{g50}), de la emulsión resultante.
10. Al emplear la técnica EMFC, se obtuvieron emulsiones monodispersas con un Span entre (0,76-1,06), el cual se incrementó cuando se aumentó el valor de la ΔP_{tm} (40-113) kPa.
11. Al emplear la técnica EMFC, se obtuvo que un incremento de V_{FC} (0,28-0,44) m/s, resultó en una disminución del d_{g50} (3,48-1,96) μm , de la emulsión resultante.
12. A pesar de haber intentado formular una emulsión doble del tipo $O_1/W/O_2$, la evidencia mostró que se generaron emulsiones $W_1/O/W_2$, independientemente de la utilización o no, de membranas hidrófilas o hidrófobas.
13. El porcentaje de clarificado máximo de todas las emulsiones estudiadas fue menor al 8 %. Este valor representa una mejoría en relación a trabajos anteriores en términos de la estabilidad.
14. En las emulsiones simples O/W, se obtuvieron comportamientos reológicos asociados a fluidos newtonianos en el 69 % de las emulsiones realizadas, y en un 31 % el comportamiento correspondió a fluidos pseudoplásticos.
15. Comparando los resultados de Hidalgo (2011), la técnica EMFC mejoró la producción de emulsiones simples O/W, al disminuir en un 20 % (aprox.) el Span y un 40 %, menos el tiempo de operación.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

En función de los resultados y análisis de la técnica empleadas (EMPMFC y EMFC) en la planta Emulmemb, se plantean las siguientes recomendaciones, para estudios posteriores en la producción de emulsiones simples dobles utilizando dicho equipo:

1. Evaluar el desempeño de otro tipo de membranas rígidas e hidrófilas, con un diámetro de poro menor a $0,45 \mu\text{m}$, para la preparación de emulsiones O/W, con un $d_{g50} < 1,75 \mu\text{m}$ y Span $< 0,70$, empleando las técnicas EMPMFC y EMFC, en la planta Emulmemb.
2. Emplear una membrana con un diámetro de poro alrededor de alrededor dos veces el diámetro de la emulsión interna ($d_p = 2d_{g50}$), en la preparación de las emulsiones dobles.
3. Estudiar el efecto de otros surfactantes y/o concentraciones en la fase oleosa externa, para generar emulsiones del tipo $O_1/W/O_2$.
4. Medir la distribución del tamaño de gotas (DTG), de las emulsiones dobles obtenidas empleando otro equipo.
5. Generar mapas bidimensionales, formulación con respecto a la composición (agua-aceite), para los componentes que conforman las emulsiones aquí estudiadas (queroseno-agua destilada-nonilfenoles), empleando el equipo Emulmemb tal y como está configurado, a fin de identificar la línea de inversión de inversión de fases.
6. Colocar un rotámetro en la línea de salida del módulo, con la finalidad de reportar el caudal de la fase continua y emulsión, con una mayor precisión, en comparación al método empleado en el presente trabajo de grado.
7. Utilizar aire comprimido para limpiar las líneas del equipo Emulmemb, y evitar gastos de agua y generación de contaminante durante la limpieza. Para tal fin se necesita realizar una conexión en algún punto de las tuberías del sistema, para la entrada de aire

CAPÍTULO VII**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Aguilera, J. M. y Lillford, P. (2008) Food Materials Science, 2^{da} edición. New York: Springer New York. 603 p.
- Abrahamse, A. y otros (2002). Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification, J. Membr. Sci. 204.
- Brookfield (1998). Brookfield DV-III Ultra Programmable Reometer Operating Instructions. Brookfield Engineering Laboratories, Inc. N° M/98-211-BO104.
- Espinoza, A. y Russian V. (2000). “Producción de emulsiones con membranas empleando la técnica del Pre-mezclado”. Trabajo especial de grado. Inedito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Farn, R. (2006). “Chemistry and Technology of Surfactants”. Editorial Wile-Blackwell, 315 p.
- Gijbetsen-Abrahamse A., Van der Padt A. y Boom R. (2004). Status of crossflow membrane emulsification and Outlook for industrial application. Journal of membrane Science. (230), 149-159.
- Hidalgo B., Maria E. (2011). “Estudio de la producción de emulsiones O/W diluidas y concentradas empleando membranas”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- 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.
- Huisman, I. y otros. (1999). “Determinig the zeta potential of microfiltration membranes using the electroviscous effect”. Journal of membrane Science, (156), 153-158.
- Joscelyne, S. y Trägårdh, G. (2000). Membrane emulsification- a literatura review. Journal of Membrane Science, (169), 107-117.

- Katoh R. y otros. (1996). Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. *Journal of membrane Science*, (113), 131-135.
- Lambrich U. y Schubert H. (2005) Emulsification using microporous systems. *Journal of Membrane Science* 257 , 76–84.
- 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.
- Mine, Y.; Shimizu, M., Nakashima T. (1996). Preparation and stabilization of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane. *Colloids and surfaces*, (6):261-268.
- Morrison, I. y Ross S. (2002). *Colloidal dispersions, suspensions, emulsions and foams*. Editorial Wiley-Interciencia.
- Mott, R. (2006). “Mecánica de Fluidos”. 6ta edición. Editorial Pearson Education. México. 626 páginas.
- Muschiolik, G. y Dräger, S. (1995). Emulsionbildung mittels mikroporösen Glass, *Deutsche Milchwirtschaft*, 46 (19), 1041-1048.
- Muschiolik, G. y otros. (1997). Protein-stabilized emulsions prepared by the microporous glass method, E. Dickinson, *Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 393-400.
- Nakashima, T., Shimizu, M. y Kukisaki, M. (1991). Membrane emulsification by microporous glass. *Key Engineering Mater.* (61/62), 513-516.
- Nazir, A., Schroën, K. y Boom, R. (2010). Premix emulsification: A review. *Journal of Membrane Science*, (362), 1-11.
- Peng y Williams (1998). Controlled Production of Emulsions using a crossflow Membrane. Part I: Droplet formation for a single Pore. *Trans. IChemE.* (76), parte A.

- Perry, J. (1996). Manual del Ingeniero Químico, 2da Edición, México: Editorial Mc Graw Hill Interamericana, 600 p.
- Rendón V. (2010). “Diseño y construcción de una planta a escala de banco con operación semicontinua para la producción de emulsiones empleando membranas”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Rijiin, V. (2004). “Nano and Micro Engineered Membrane Technology”. Amsterdam : Elsevier. ISBN 0.444-51489.9.
- Rayner M. y Trägårdh G. (2005). Membrane Emulsification Modelling how we can get from characterisation to design?. Desalination 145, 165-172.
- Salager, J. L. (1998). “Formulación HLB, PIT, R de Winsor”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 3 p.
- Salager, J. L. (1999). “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Parte B.” Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 43 p.
- Salager, J. L. (2002). “Surfactantes. Tipos y usos”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 53 p.
- 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.
- Scherze, I., Knöfel, R. y Muschiolik, G.(2005). Automated image analysis as a control tool for multiple emulsions. Food Hydrocolloids. (19), 617-624.
- Schramm, L. (2005) “Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications”. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- Schröder, V. y Schubert, H. (1997). Emulsification using microporous ceramic membranes. Proceeding of the first European congress on Chemical Engineering (ECCE 1), 2491-2494.
- Schröder, V., Behrend, O. y Schubert, H. (1998). Effect of dynamic interfacial tensión on the emulsification process using microporous ceramic membranes. *Journal Colloid Interface Science*, (202), 334-340.
- Surh, J., Jeong, y Vladislavljević, G. (2008). On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions containing astaxanthin by repeated premix membrane emulsification. *Journal Food Engineering*. (89), 164-170.
- Suzuki, K., Fujiki, I. y Haguara, Y. Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes. *Food Science Technology Int.* (4), 164-167.
- Thermo Scientific (2007). Orion Star Series Meter Abridged User's Guide. Thermo Fisher Scientific Inc.
- TurbiSoft (2000). Turbiscan M.A. 2000 User's Guide. Formulation.
- Van der Graaf S., Schroën C. G. P. H. y Boom R. M. (2005). Preparation of double emulsions by membrane emulsification-a review. *Journal of membrane Science*. (251), 7-15.
- Van E. y otros (2003). A novel criterio for studying the phase equilibrium of non-ionic surfactant-triglyceride oil-water systems. *Society of chemical industry*. (52), 559-562.
- Vladislavljevic G. y Williams R. (2005). Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*. (113), 1-20.
- Vladislavljević G., Tesch, S. y Schubert H. (2002). Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with a narrow droplet size distribution using Shirasu-Porous-Glass (SPG) membranes. *Desalination*. (144), 167-172.

- Vladisavljević, G. y Schubert, H. (2003). Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets. *Jurnal of Membrane Science*. (225), 15-23.
- Vladisavljević, G., 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 continuous phase viscosity. *Journal of Member. Sciencie*. (284), 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*, (322), 98-104.

CAPÍTULO VIII

APÉNDICES

8.1. Determinación de la distribución del tamaño de gotas

Para realizar la determinación del tamaño de gotas en las emulsiones producidas, se utilizó el equipo Mastersizer 2000, el cual, es un analizador de tamaño de partículas por difracción de rayos láser. Proporciona una medida rápida y real del tamaño de partícula en el rango de 0.02 a 2000 micras para una gran variedad de muestras. El equipo cuenta con 3 partes principales que se muestran en la Figura 37, las cuales son (1) unidad de recolección de la muestra Hidro S, (2) unidad de análisis de la muestra y (3) computador, que analiza los resultados mediante un software (CAS Instrumental, S.A.).

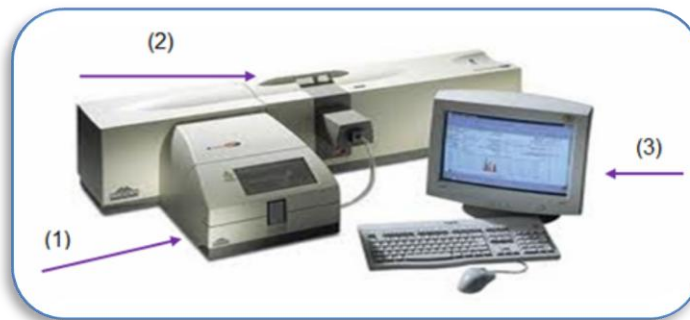


Figura 37: Partes del Mastersizer 2000.

Procedimiento experimental del Mastersizer 2000

1. Poner en funcionamiento la unidad de recolección de muestra (Hidro S) y la unidad óptica (al menos una hora antes de realizar la medición).
2. Encender el computador y poner en funcionamiento el software del equipo.
3. Colocar el nombre de la muestra en la pestaña llamada documentos.
4. Iniciar el cálculo de la medición de Background, con esta opción se comprueba la alineación de los componentes ópticos.
5. Seleccionar la opción next en el programa, y seguidamente añadir la muestra a analizar.

6. Agregar la muestra suficiente (en gotas) para que la barra de Obscuración se ubique en la zona verde, esto indica si la cantidad de muestra en el equipo es suficiente para realizar la medición. Después que el equipo mida, guardar el resultado y generar el reporte.
7. Limpiar el equipo con varios pasos de agua destilada por equipo para eliminar cualquier tipo de rastro de la muestra analizada.
8. Apagar el equipo.

8.2. Determinación de la viscosidad

Para la determinación de la viscosidad en las emulsiones producidas se utilizó un instrumento denominado Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra, mostrado en la Figura 38 (Brookfield, 1998).



Figura 38: Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra

Procedimiento experimental del Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra

1. Con un gotero tomar la muestra de la emulsión producida, en una cantidad no mayor de 3 mL, y colocarla en la placa de medición.
2. Colocar la placa en el eje del instrumento de medición asegurando dicha placa.
3. Seguidamente seleccionar el tipo de operación a emplear según el rango de la viscosidad deseada.
4. Correr el programa según el software Rheocalc, y esperar que el equipo arroje los resultados.

5. Después que el software arroje los resultados, guardar los datos para luego realizar el análisis.

8.3. Determinación de la conductividad

Para determinar la conductividad se utilizó un instrumento llamado Conductímetro Orion 3 Star, el cuál calcula en base a la corriente medida y a la ley de Ohm, la conductividad de la solución, el cual es mostrado en la Figura 39 (Thermo Scientific, 2007).



Figura 39: Conductímetro Orion 3 Star

Procedimiento experimental del conductímetro Orion 3 Star.

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:
 - a) Enjuagar la celda con agua destilada y colocarla en el estándar de conductividad.
 - b) Apretar el botón “DirectCal”, y el equipo mostrará el valor de conductividad real leído por la celda.
 - c) Con los botones de desplazamiento, cambiar el valor de conductividad al valor nominal de conductividad del estándar a la temperatura de medición.
 - d) Repetir los pasos a) y b) para cada solución estándar.

- e) 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:

- a) Enjuagar el electrodo con agua destilada.
- b) Introducir el electrodo cuidadosamente dentro de un beaker que contiene 100 mL de la solución.
- c) Registrar la conductividad directamente desde la pantalla principal del medidor. Cuando el ícono “ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ” o “ mS/cm ” deje de destellar indica que la medida es estable. La temperatura se muestra en la esquina superior izquierda de la pantalla.
- d) Retirar el electrodo de la muestra y enjuagarla con agua destilada o desionizada.

6. Enjuagar la celda de conductividad con agua desionizada y secarla sin frotar.

8.4. Medición de la estabilidad de las emulsiones

Para la medición de la estabilidad de las emulsiones se utilizará el Turbiscan M.A 2000, el cual mide 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, de manera cualitativa (Turbisoft, 2000).



Figura 40: Turbiscan M.A 2000

Procedimiento experimental del Turbiscan M.A 2000

En la siguiente Figura 41 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-transmisión.

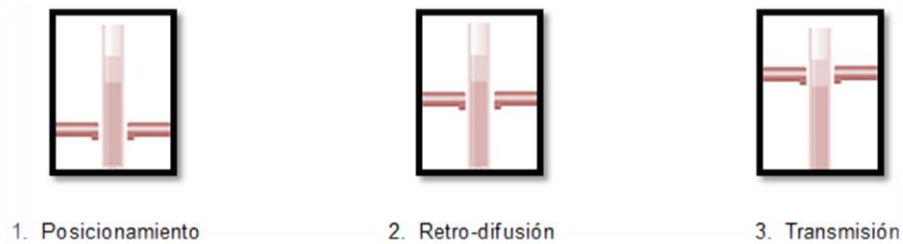


Figura 41: Control de dispersión en el Turbiscan

Procedimiento para el manejo de los datos que arroja el Turbiscan

Se realizaron medidas cada media hora en el transcurso de 5 horas (10 lecturas en total) y posteriormente, transcurridas 24 horas (aproximadamente) de haber realizado la primera lectura.

Al final, el equipo arroja los resultados que se muestran en la Figura 42, donde se presenta la luz transmitida a través del tubo en cada tiempo medido.

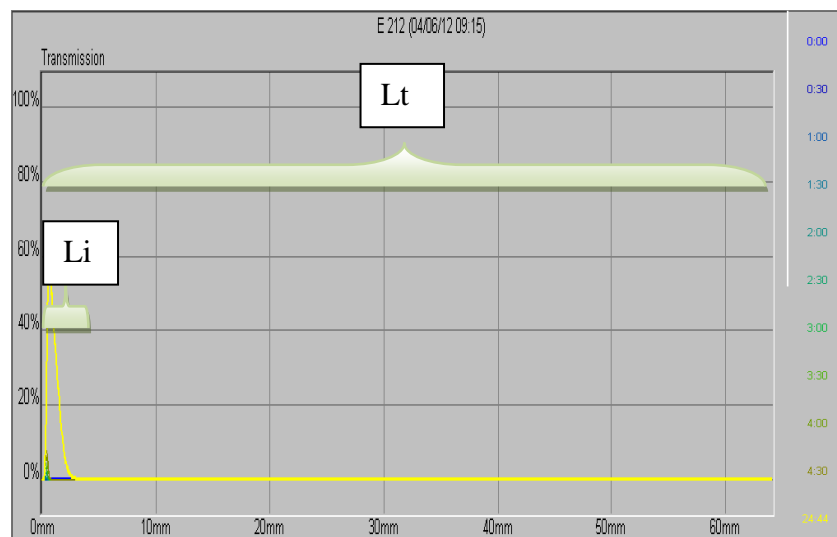


Figura 42. Imagen de los resultados de la transmisión de luz que muestra el Turbiscan de la estabilidad (E-212)

Se puede observar que la luz transmitida en el fondo del tubo, se incrementa a medida que pasa el tiempo, es decir, a mayor tiempo, las gotas de aceite van migrando de manera ascendente, permitiendo que la emulsión clarifique en el fondo del tubo que contiene la emulsión y que el paso de la luz sea cada vez mayor. El cálculo del porcentaje clarificado se realizó para cada tiempo analizado, tomando la distancia del tubo donde se lee la proyección de luz (L_i) entre la distancia total del tubo (L_t).

8.5. Empleo del microscopio óptico NIKON MW-600

Para la visualización de las emulsiones producidas se empleó el microscopio óptico NIKON MW-600 mostrado en la Figura 43, siguiendo los siguientes procedimientos:

1. 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.
2. Colocar la preparación sobre la platina sujetándola con las pinzas metálicas.
3. Comenzar la observación con el objetivo de 20x

Para realizar el enfoque:

4. 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.
5. 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.
6. Pasar al siguiente objetivo, de no tener una imagen clara. 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.

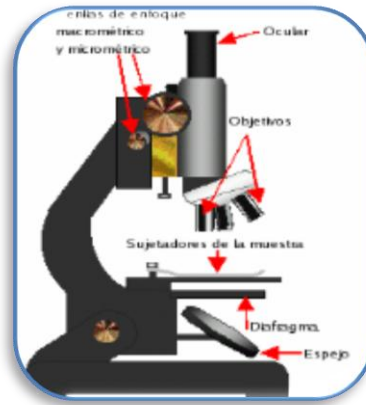


Figura 43: Microscopio óptico NIKON MW-600.

8.6. Cálculos tipos

Para determinar las concentraciones y cantidades de agua, queroseno y surfactante necesarias, para la preparación de una pre-emulsión utilizada como fase dispersa en la planta Emulmemb, fijando una formulación final de la emulsión deseada.

Nota: Para la realización de los siguientes cálculos se fijó un volumen de fase continua (>300mL), debido a que se requirió un volumen mínimo en el tanque TK-101, para que la bomba no cavitara, además se consideró que solo se podía emplear un volumen máximo de fase dispersa (<370 mL), en el Filtratest (F-101).

La formulación final deseada para la emulsión O/W fue de 78 % p/p Agua destilada, 20 % p/p Queroseno y 2 % p/p de NFE-10.

Para tal fin se empleó un volumen de fase continua en TK-101 de 300 mL y la masa de la pre-emulsión en el Filtratest fue de 222 g.

Cálculos realizados:

$$M_{tq} = 300 \text{ g}$$

$$M_f = 222 \text{ g}$$

Dónde:

- Masa total en el tanque de fase continua (M_{tq})
- Masa total en el Filtratest (M_f)

Se tiene como balance de masa general: $M_t = M_f + M_{tq} = 222 \text{ g} + 300 \text{ g} = 522 \text{ g}$

Dónde:

- Masa total (M_t)

Calculo sin concentración de surfactante en la fase continua (agua destilada):

$$M_{qt} = X_{\text{queroseno}} * M_t = 0,2 * 522 \text{ g} = \mathbf{104,4 \text{ g}}$$

Se determinó que la: $M_{tq} = M_{atq} = 300 \text{ g}$

$$M_{af} = (X_{\text{agua}} * M_t) - M_{tq} = (0,78 * 522 \text{ g}) - 300 \text{ g} = \mathbf{107,16 \text{ g}}$$

$$M_{st} = M_{sf} = X_{\text{surfactante}} * M_t = 0,02 * 522 \text{ g} = \mathbf{10,44 \text{ g}}$$

Dónde:

- Masa de queroseno en la emulsión final (M_{qt})
- Masa de agua en el tanque de fase continua (M_{atq})
- Masa de agua en el Filtratest (M_{af})
- Masa de surfactante en la emulsión final (M_{st})
- $X_{\text{queroseno}}$ = Fracción de queroseno en la formulación final
- $X_{\text{surfactante}}$ = Fracción de surfactante en la formulación final
- X_{agua} = Fracción de agua en la formulación final
- Masa de surfactante en el Filtratest (M_{sf})

Composiciones másicas de los componentes:

$$Z_{\text{queroseno}} = M_{qt} / M_f = 104,4 \text{ g} / 222 \text{ g} = 0,47$$

$$Z_{\text{surfactante}} = M_{sf} / M_f = 10,4 \text{ g} / 222 \text{ g} = 0,05$$

$$Z_{\text{agua}} = M_{af} / M_f = 107,2 \text{ g} / 222 \text{ g} = 0,48$$

Dónde:

- $Z_{\text{queroseno}}$ = Fracción de queroseno en la formulación de la pre-emulsión.
- $Z_{\text{surfactante}}$ = Fracción de surfactante en la formulación de la pre-emulsión.
- Z_{agua} = Fracción de agua en la formulación de la pre-emulsión.

Cálculo de la densidad promedio de la mezcla:

$$1/\rho_{\text{promedio}} = ((Z_{\text{queroseno}} / \rho_{\text{queroseno}} + Z_{\text{surfactante}} / \rho_{\text{surfactante}} + Z_{\text{agua}} / \rho_{\text{agua}})$$

$$1/\rho_{\text{promedio}} = ((0,48/1) + (0,47/ 0,8) + (0,05/1,06)$$

$$\rho_{\text{promedio}} = 1,01 \text{ g/mL}$$

Luego, se preparó una pre-emulsión con 48 % p/p de agua, 47 % p/p de queroseno y 5 % p/p de surfactante NFE-10/15. La fase dispersa fue de 222 g de pre-emulsión y la fase continua fue de 300 mL de agua destilada pura.

- **Cálculo con concentración de surfactante en la fase continua (agua destilada)**

$$M_{qt} = X_{\text{queroseno}} * M_t = 0,2 * 522 \text{ g} = 104,4 \text{ g}$$

Se determinó que la: $M_{tq} = M_{atq} + M_{stq} = 300 \text{ gr}$

Dónde:

- **Masa de surfactante en el tanque de fase continua (M_{stq})**

Luego:

$$M_{st} = X_{\text{surfactante}} * M_t = 0,02 * 522 \text{ g} = 10,4 \text{ g}$$

$$M_{at} = X_{\text{agua}} * M_t = 0,78 * 522 \text{ gr} = 407,16 \text{ g}$$

Dónde:

- **Masa de agua en la emulsión final (M_{at})**

$$(M_{as}) = \text{Masa de agua + surfactante} = M_{st} + M_{at} = 407,55 \text{ g} + 10,4 \text{ g} = 418 \text{ g}$$

Composición (M_{as}): 97,5 % p/p de agua y 2,5 % p/p de NFE-10

$$M_{\text{fase continua}} = M_{as} - M_{tq} = 418 \text{ g} - 300 \text{ g} = 118 \text{ g}$$

Cálculo densidad promedio de la mezcla:

$$1/\rho_{\text{promedio}} = (Z_{\text{surfactante}} / \rho_{\text{surfactante}} + Z_{\text{agua}} / \rho_{\text{agua}}) = (0,975/1 + 0,025/1,06) = 1 \text{ g/ mL}$$

$$M_{af} = (Z_{\text{agua}} * M_{\text{fase continua}}) = (0,975 * 118 \text{ g}) = 115,05 \text{ g}$$

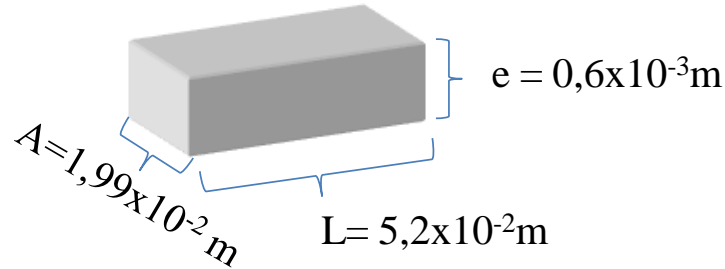
$$M_{st} = Z_{\text{surfactante}} * M_{\text{fase continua}} = 0,025 * 118 \text{ g} = 2,95 \text{ g}$$

Luego Se preparó una pre-emulsión (fase dispersa en el Filtratest) con 51,7 % p/p de agua destilada, 46,97 % p/p de queroseno y 1,33 % p/p NFE-10/15. El volumen de fase continua fue de (300mL) y contenía 97,5 % p/p de agua y 2,5 % p/p de NFE-10/15.

8.7. Cálculo del J_d o J y V_{FC}

A continuación se presenta un modelo de cálculo para determinar el V_{FC} y el J_d de una emulsión determinada.

Datos fijos:



- Área de la dispersa (queroseno o pre-emulsión)
 $(A_{fd}) = A \cdot L = (1,99 \times 10^{-2} \text{ m}) \cdot (5,2 \times 10^{-2} \text{ m}) = 1,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
- Área del flujo cruzado (A_{fc}) = $A \cdot e = (1,99 \times 10^{-2} \text{ m}) \cdot (0,6 \times 10^{-3} \text{ m})$
 $(A_{fc}) = 1,19 \times 10^{-5} \text{ m}^2$

Ejemplo: E-233

Tiempo de prueba: 8 min = 0,132 h

Masa de la fase dispersa (pre-emulsión) = 222 gr = 0,222 Kg

Densidad de la pre-emulsión = 0,90 g/mL = 900 Kg/m³

Volumen de la fase dispersa = 0,222 Kg / 900 Kg/m³

Volumen de la fase dispersa = $2,47 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

Caudal de la emulsión: = $4,06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

Velocidad de flujo cruzado (V_{FC}):

$$V_{FC} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = \frac{\text{Caudal de fase dispersa} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right)}{A_{FC} (\text{m}^2)}$$

$$V_{FC} = \frac{4,06 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{1,19 \times 10^{-5} \text{ m}^2} = 0,34 \text{ m/s}$$

- Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa (J)

$$J \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h} - \text{m}^2 - \text{membrana}} \right) = \frac{\text{Volumen de la fase dispersa} (\text{m}^3)}{\text{tiempo de la prueba} (\text{h}) \times A_{fd} (\text{m}^2)}$$

$$J = \frac{2,47 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{0,132 \text{ h} * 1,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 1,86 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h} - \text{m}^2 \text{ de la membrana}} \right)$$

8.8. Parte de los resultados de Espinoza y Russian en el 2010 con la técnica de EMPM.

Tabla 25. Datos de los resultados de Espinoza y Russian en el 2010, al utilizar una formulación de 78 %p/p de agua, 2%p/p de NFE-10 y 20% p/p de queroseno.

Emulsión N°	Preemulsión		Emulsión final		% de reducción	
	d _{g50} (µm)	Span	d _{g50} (µm)	Span	d _{g50} (µm)	Span
90	34,224	1,666	1,885	0,68	94,5	59,2
93	27,647	1,993	1,477	0,729	94,7	63,4
94	32,011	1,686	1,876	0,681	94,1	59,6
101	45,006	1,672	1,856	0,679	95,9	59,4
103	49,692	1,463	2,191	0,694	95,6	52,6
Promedio	37,716	1,696			95,0	58,8

8.9. Uso de la rejilla metálica

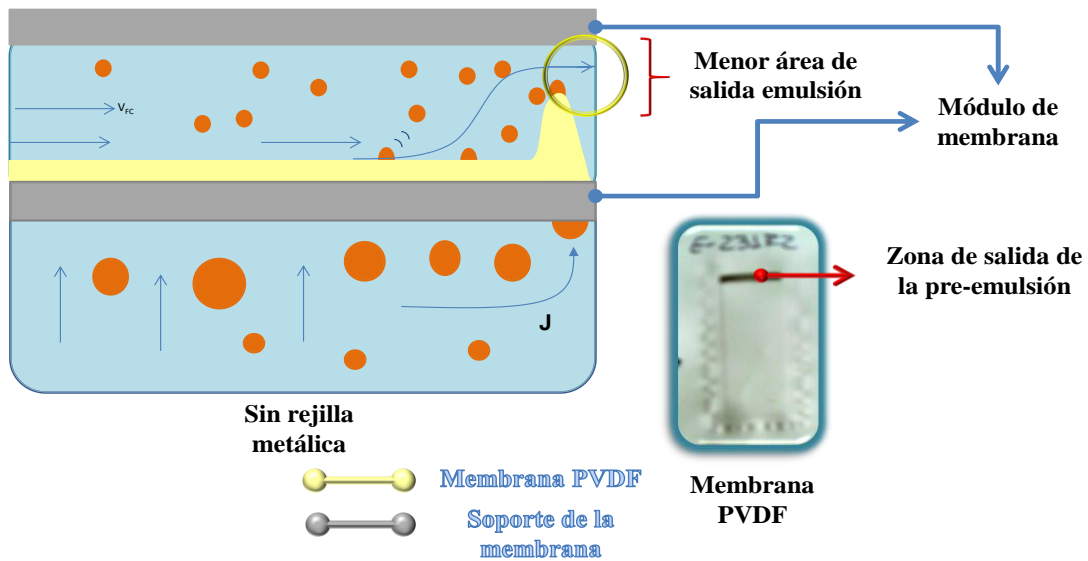


Figura 44. Módulo de membrana sin rejilla metálica

Se puede observar a través de la figura anterior que cuando no se utilizó la rejilla metálica, se presentó una deformación de la membrana en uno de sus extremos, lo que provocó que la pre-emulsión solo pasara por dicha zona.

A continuación se presenta la Figura 45, que muestra como la membrana no se deforma con el empleo de la rejilla metálica.

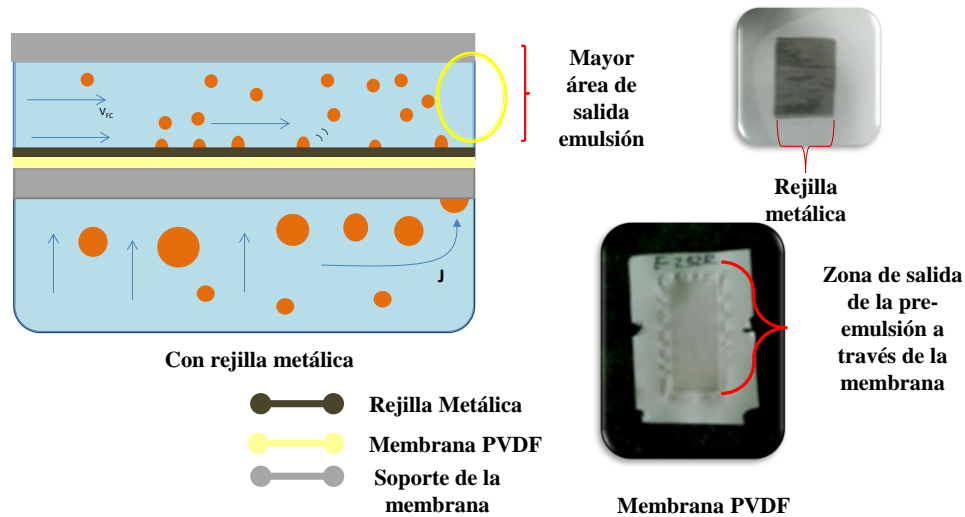


Figura 45. Módulo de membrana con rejilla metálica

Se puede observar a través de la figura anterior que cuando se utilizó la rejilla metálica, se evitó la deformación de la membrana en uno de sus extremos, lo que permitió que la pre-emulsión pasara por todo el área de la misma.

8.10. Fotografías de emulsión simple de partida y doble resultante, tomadas con el microscopio Nikon 600

A continuación se presentan unas fotografías de un emulsión simple de partida, y la emulsión doble resultante, tomadas con el microscopio Nikon 600, Figura 46, que demuestran que el tamaño observado de las gotas de la emulsión interna, representan un incremento mayor al 30 %, en comparación a las mediciones realizadas por el Mastersizer 2000.

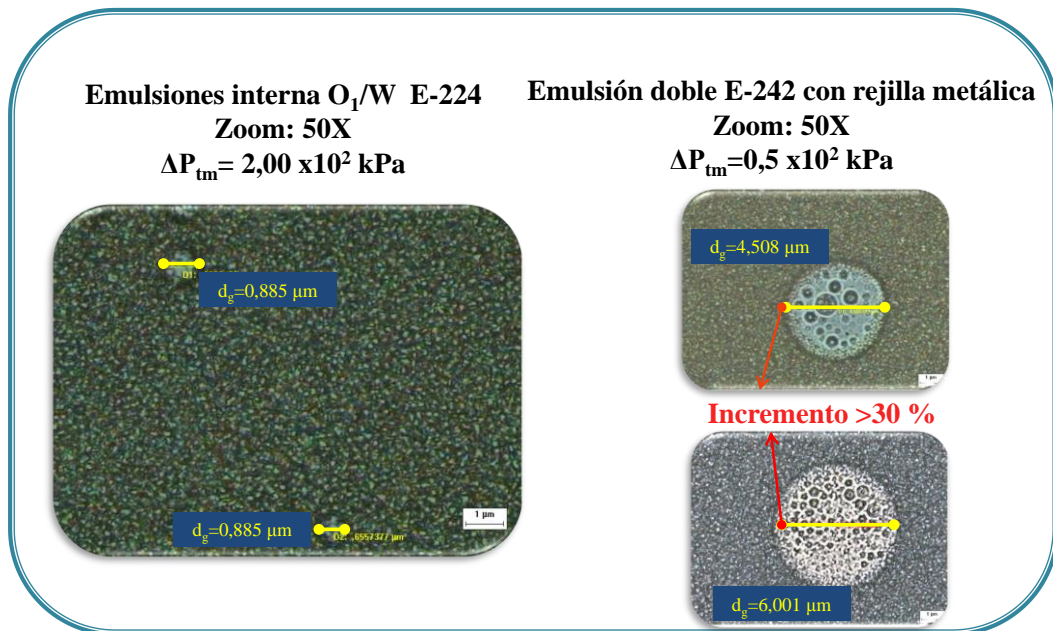


Figura 46. Fotografías de una emulsión simple de partida, y la emulsión doble resultante.

8.11. Módulo de membranas

El módulo disponible está fabricado de acero inoxidable y soportes de membranas metálicas porosas (Sika R-80) de acero inoxidable con aleaciones de titanio, monel, y otros materiales especiales, el cual es mostrado en la Figura 47.

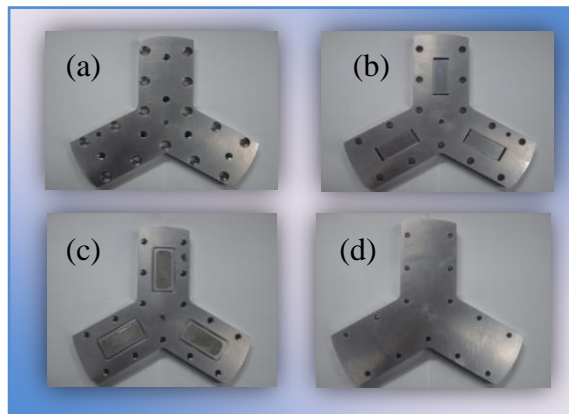


Figura 47. (a) Pieza superior del módulo, vista parte superior (b) Pieza superior del módulo, vista parte inferior (c) Pieza inferior del módulo, vista parte superior (d) Pieza inferior del módulo, vista parte inferior

8.12. Estimación teórica del esfuerzo de corte

La magnitud de la fuerza de arrastre sobre la gota puede ser estimada con la ayuda de la Ley de Stoke's (Ecuación 5). El factor 1.7 se agrega debido al campo de velocidad no homogéneo alrededor de la gota (Aguilera y Lillford, 2008):

$$F_d = -1.7(6\pi\mu_c R_d V_{FC}) \quad (\text{Ecuación 5})$$

En la Figura 48 mostrada a continuación, se pueden observar dichos elementos, además de V_{FC} (m/s) que es la velocidad de la fase continua en un punto superior a la gota naciente.

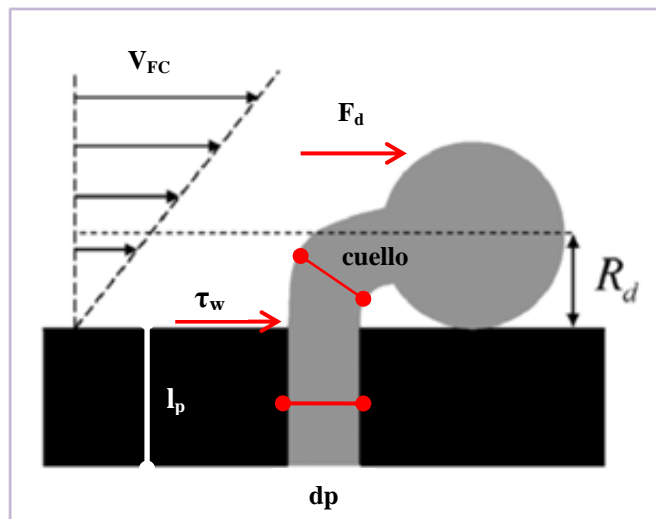


Figura 48. Representación del crecimiento y salida de la gota del poro de la membrana (Rayner y Trägårdh, 2005)

El valor de V_{FC} puede ser estimado con el esfuerzo de corte de pared (τ_w), ya que:

$$\tau_w = -\mu_c \frac{V_{FC}}{R_d} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación anterior, queda:

$$F_d = -10.2\pi R_d^2 \tau_w \quad (\text{Ecuación 7})$$

La fuerza que retiene a las gotas en la boca del poro es generada por la tensión interfacial:

$$F_\sigma = 2\pi\sigma R_p \quad (\text{Ecuación 8})$$

El cuello, el cual retiene la gota en la boca del mismo, es aproximadamente de la misma magnitud que la del poro y este a su vez es más pequeño que el tamaño de gota.

Equiparando estas fuerzas se obtiene el balance de fuerzas en la gota:

$$F_{\sigma} + F_d = 0 \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$2\pi\sigma R_p = -10.2\pi R_d^2 \tau_w = 0 \quad (\text{Ecuación 10})$$

Simplificando queda:

$$\tau_w = \frac{0.19\sigma R_p}{R_d^2} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Esta expresión demuestra la relación entre las fuerzas de arrastre y las fuerzas debidas a la tensión interfacial sobre la gota. Tan pronto como la fuerza de arrastre excede la fuerza de retención de la gota, ésta se separará de la superficie de la membrana y se moverá en conjunto con la fase continua. Asimismo, se puede observar que al reducir el tamaño de los poros de la membrana las gotas se hacen más pequeñas (Lambrich y Shubert, 2005).

En la práctica esta relación (Ec. 10) da una tendencia correcta, sin embargo no proporciona una buena predicción cuantitativa del tamaño de gota obtenido, pues se basa en dos suposiciones ideales: la primera es la esfericidad de las gotas y la segunda la invariabilidad de la tensión interfacial (Joscelyne y Tragard, 2000).

Una expresión que relaciona la velocidad de la fase continua con el esfuerzo de corte es la siguiente (Abrahamse, 2002):

$$\tau_w = 8\mu_c \cdot \frac{V_{FC}}{2h} \quad (\text{Ecuación 12})$$

En donde h es la altura del canal de flujo cruzado (m).