

MÓDULO III

SECCIÓN V

EMULSIONES

Mercedes Fernández Arévalo

EMULSIONES

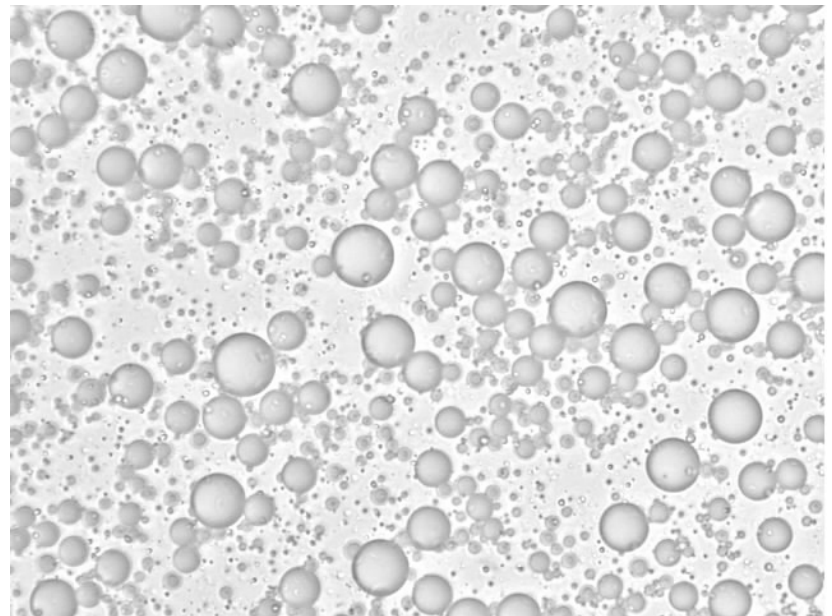
Sistema disperso heterogéneo

Dispersión de dos líquidos inmiscibles

FI: Líquido1 (gotas)

FE: Líquido2

Suspensión



EMULSIONES

Sistema disperso heterogéneo

Dispersión de dos líquidos inmiscibles

- **FI: Líquido1 (gotas)**
- **FE: Líquido2**
- **Agente emulsificante**
- **Interfase**
- **...**

EMULSIONES

Sistema disperso heterogéneo

Dispersión de dos líquidos inmiscibles:

- FI: Líquido1 (gotas)
- FE: Líquido2

¿QUÉ SIGNO DE EMULSIÓN QUEREMOS?

Tipos de emulsiones

- Basada en la naturaleza de la fase dispersa (FI):
 - Aceite en agua (O/W)
 - Agua en aceite (W/O)

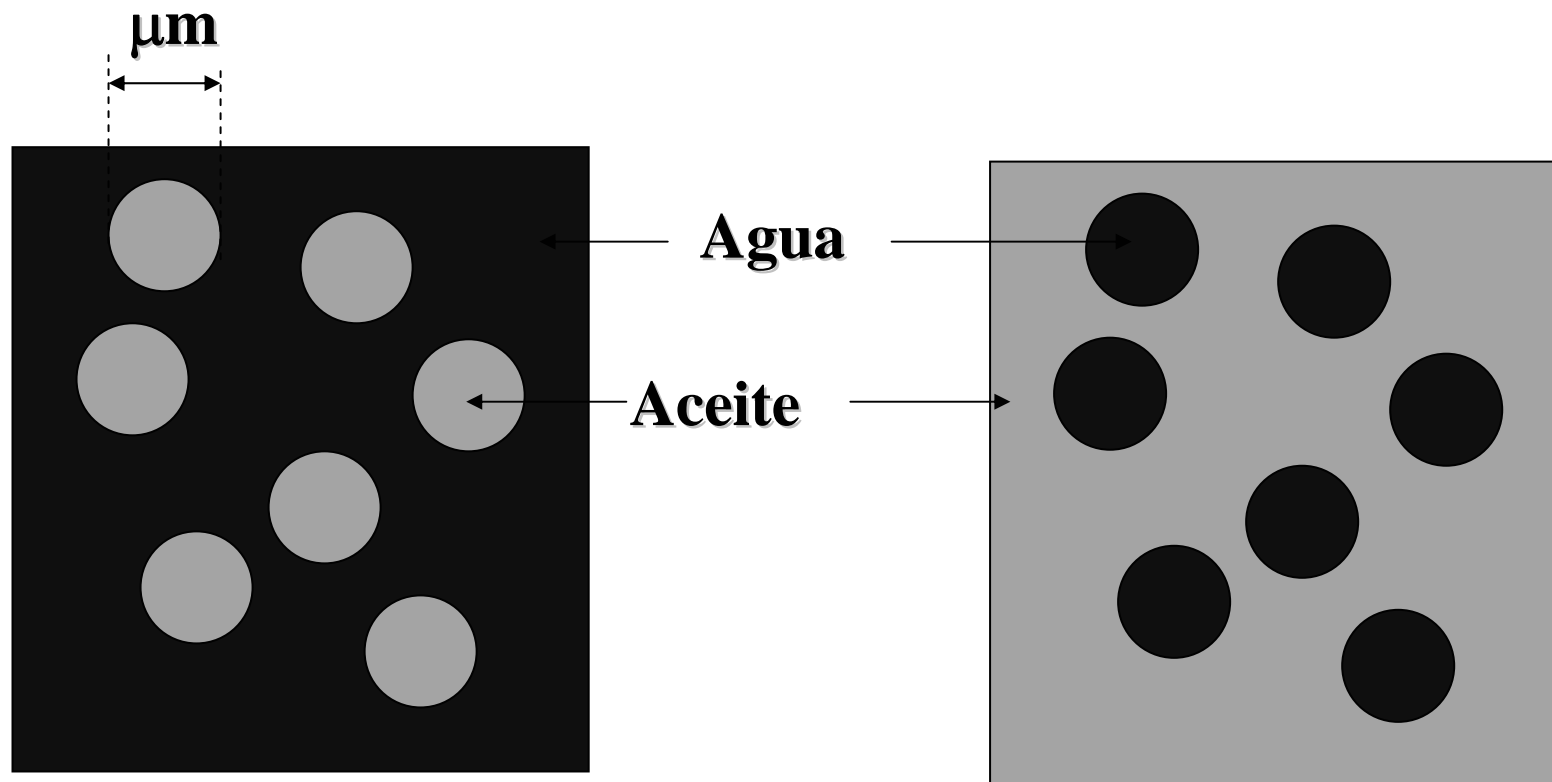
O/W – dispersión de un líquido inmiscible en agua (siempre llamado aceite) en una fase acuosa. El aceite es la FI o discontinua y el agua la FE o continua.

W/O – dispersión de agua o de una solución acuosa en un líquido inmiscible en agua.

Emulsiones simples

Emulsiones múltiples

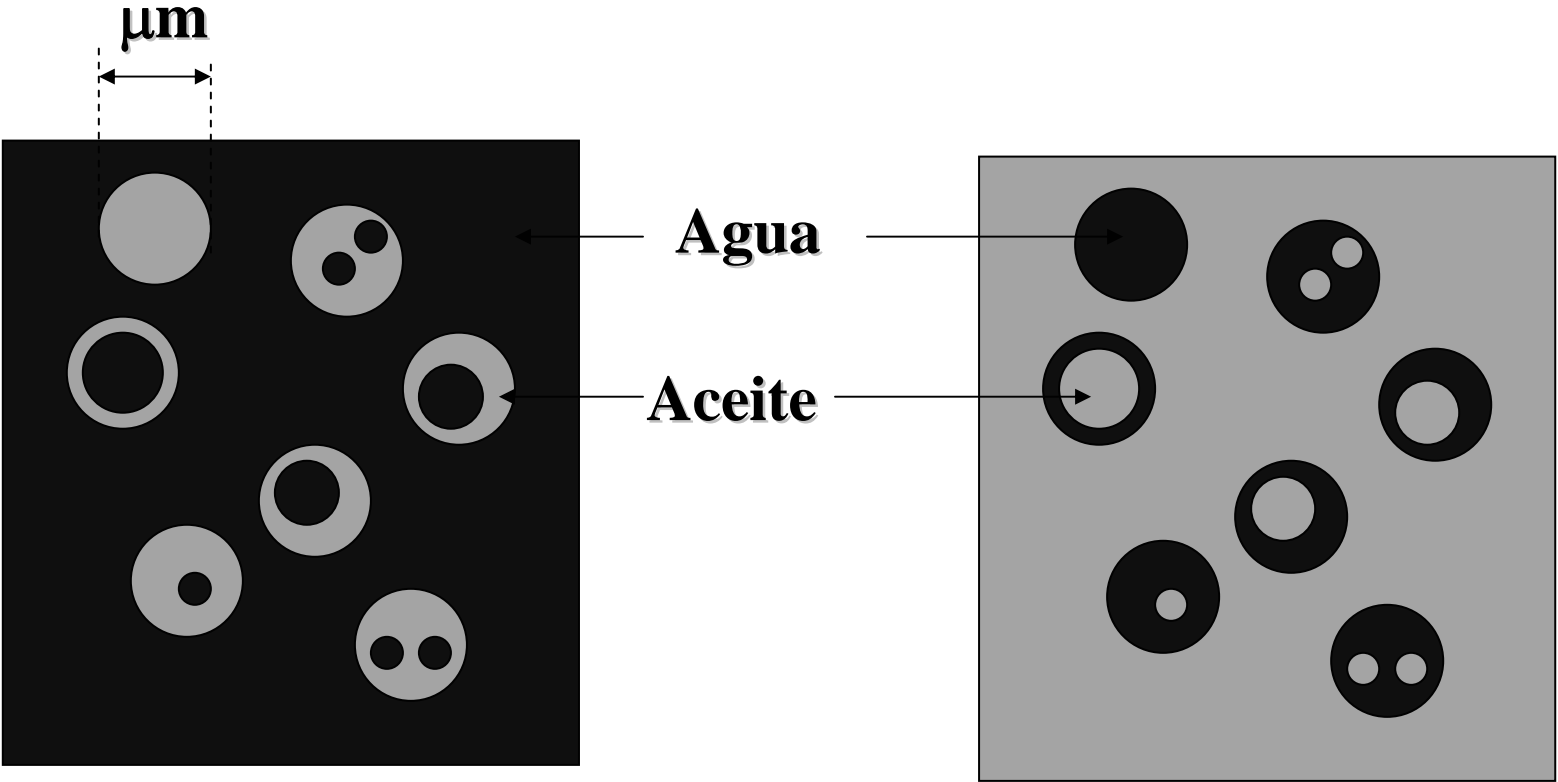
Emulsiones simples



Emulsión O/A

Emulsión A/O

Emulsiones múltiples



Emulsión A/O/A

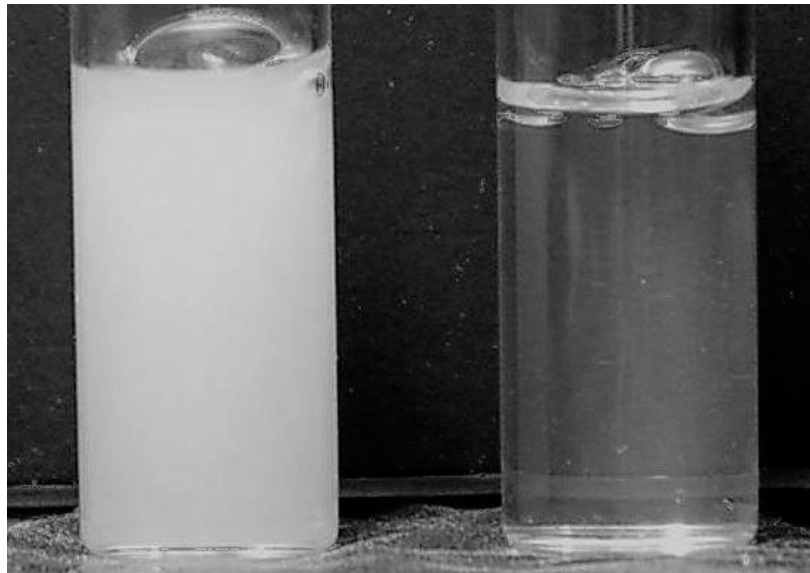
Emulsión O/A/O

Tipos de emulsiones

- Basada en el tamaño de las gotas de la FI:

0.2 – 50 μ m: Macroemulsiones

0.01 – 0.2 μ m: Microemulsiones



Calidad de las emulsiones

PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

PROP. ÓPTICAS

Brillo, color, ...

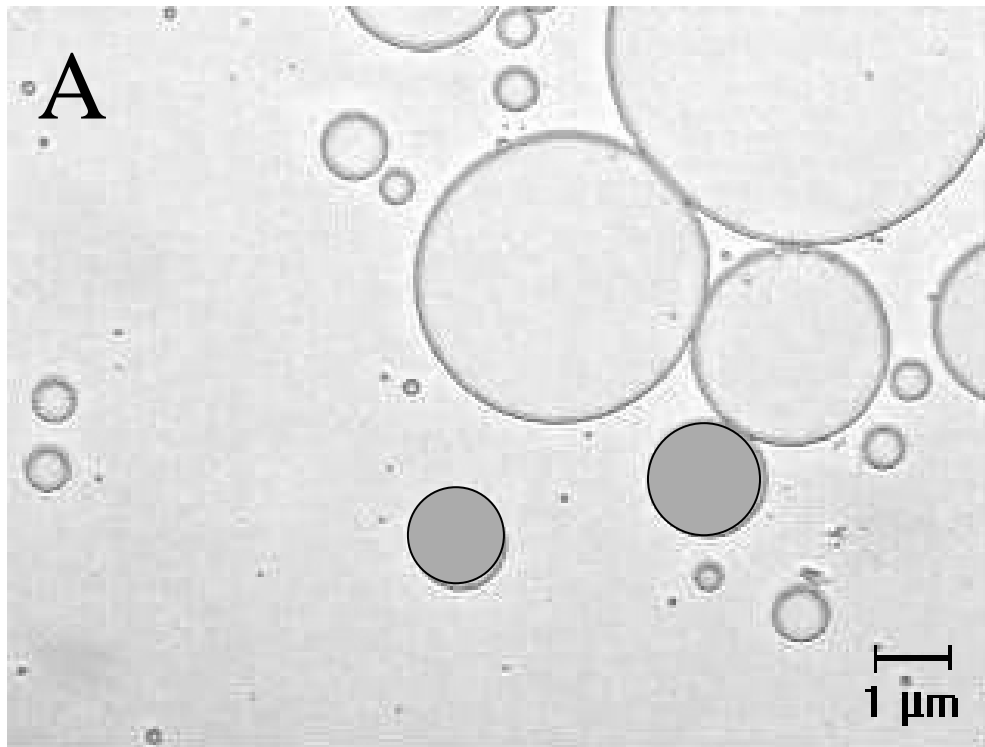


Disribución de
ingredientes
sólidos

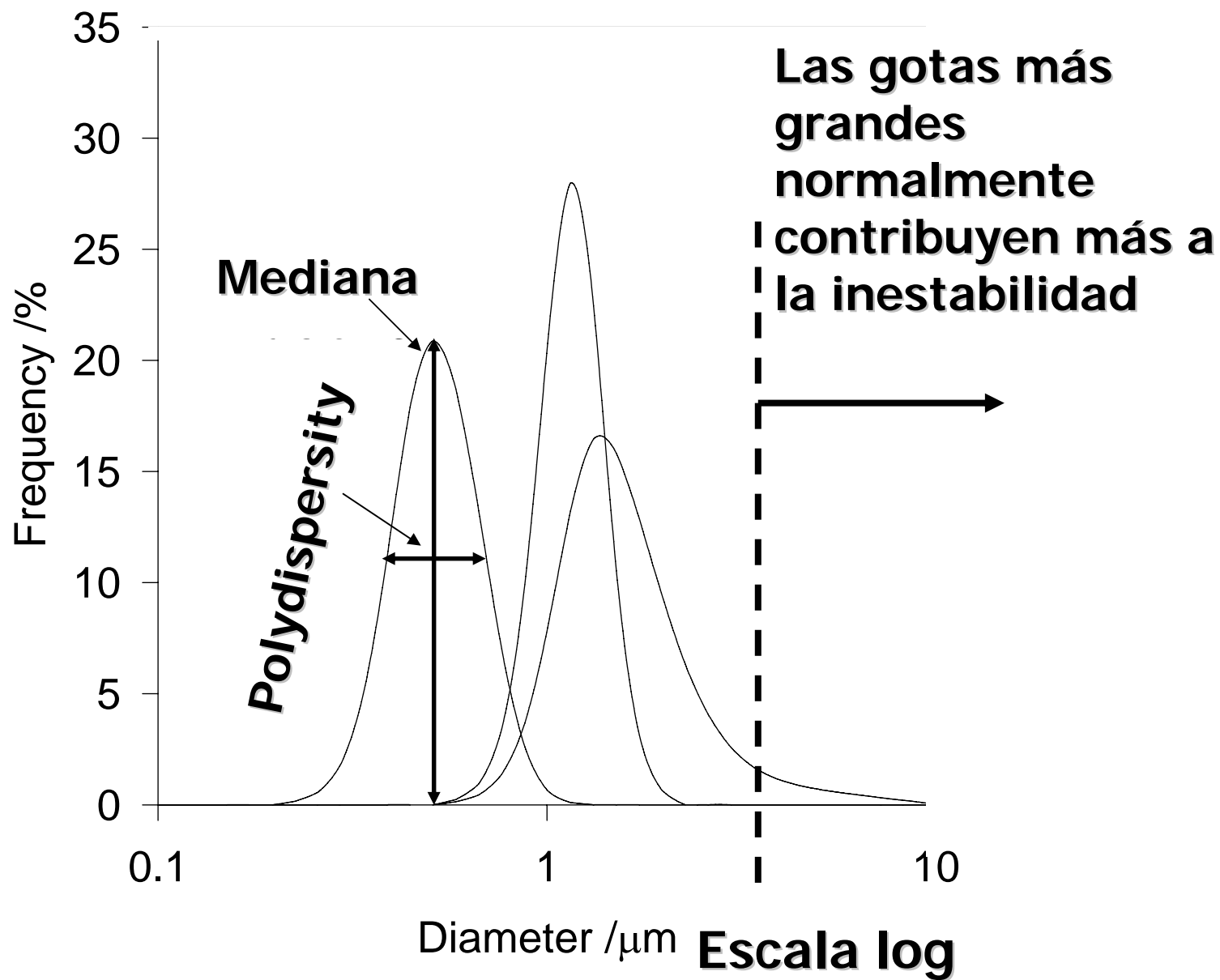
ESTABILIDAD QUÍMICA

ESTABILIDAD MICROBIOLÓGICA

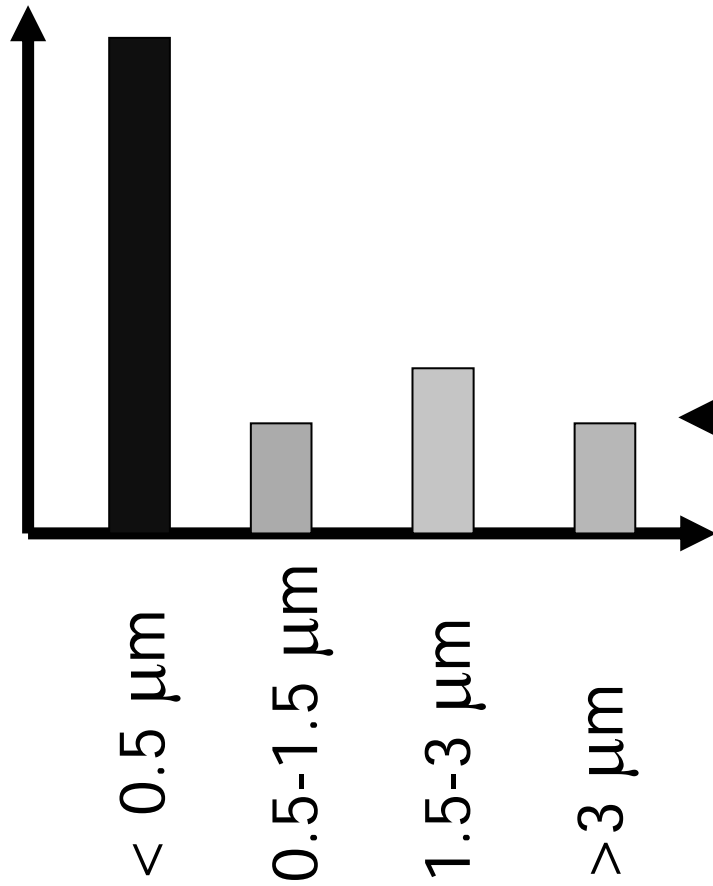
Tamaño de la emulsión



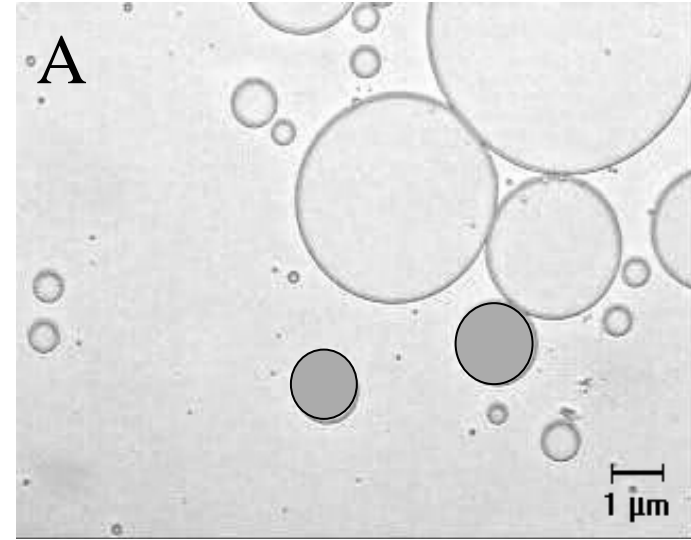
- $< 0.5 \mu\text{m}$
- $0.5-1.5 \mu\text{m}$
- $1.5-3 \mu\text{m}$
- $> 3 \mu\text{m}$



Distribución



Muy pocas partículas grandes contienen la mayor parte del aceite



Calidad de las emulsiones



PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

PROP. ÓPTICAS
Brillo, color, ...



**TAMAÑO DE
GOTA**

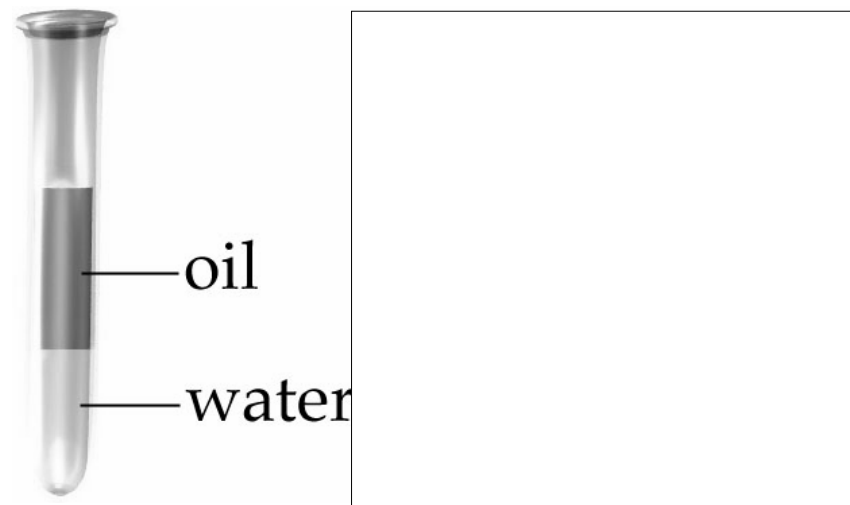
Disribución de
ingredientes
sólidos

ESTABILIDAD
QUÍMICA

ESTABILIDAD
MICROBIOLÓGICA

Estabilidad de emulsiones

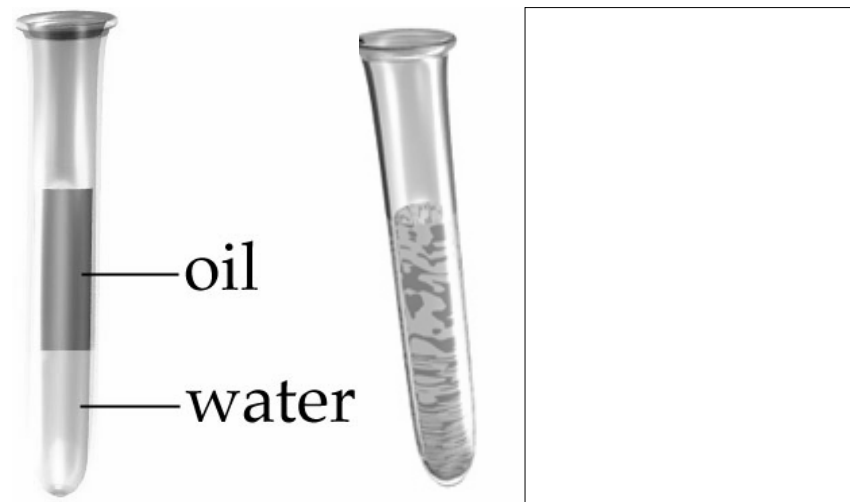
■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Qué pasa con el tiempo?

Estabilidad de emulsiones

■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Y si sigue pasando el tiempo?

Estabilidad de emulsiones

■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Y después de más tiempo aún?

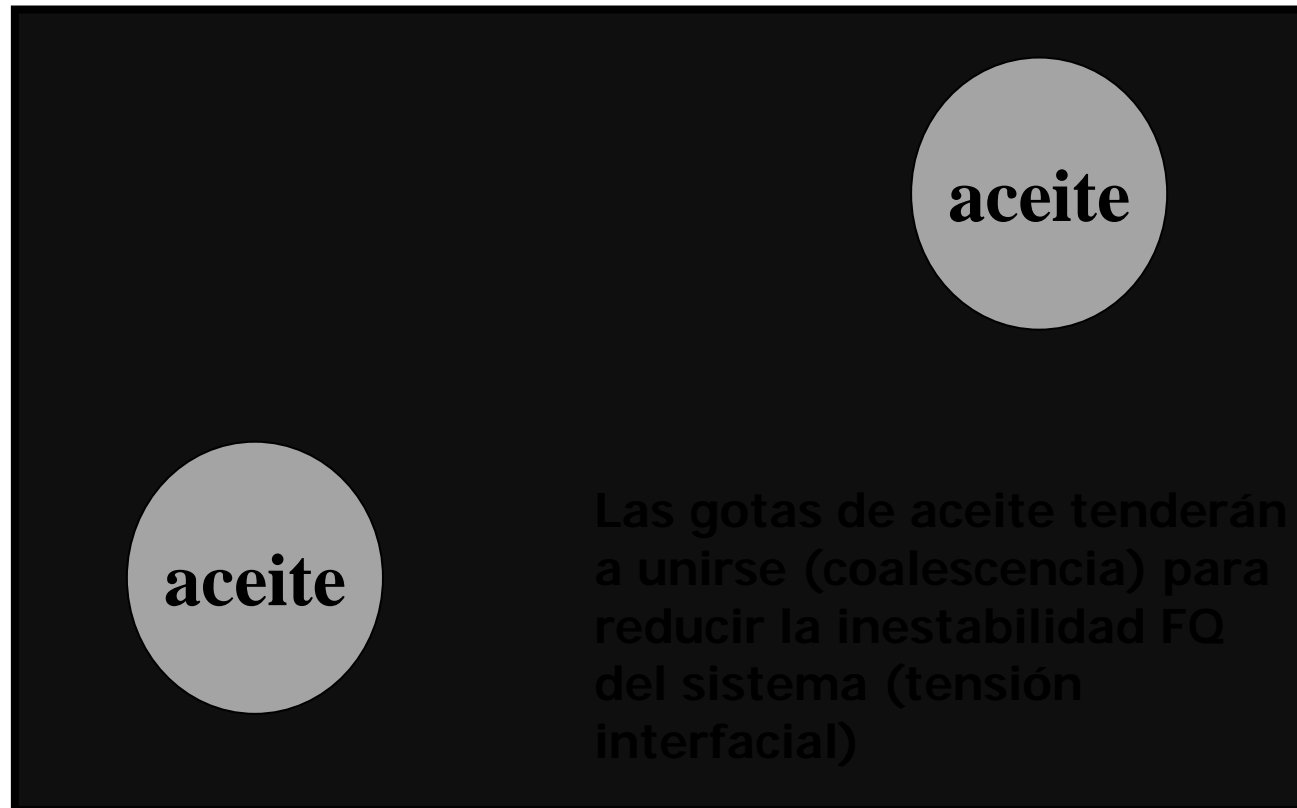
Estabilidad de emulsiones

- Pensemos en una emulsión O/A



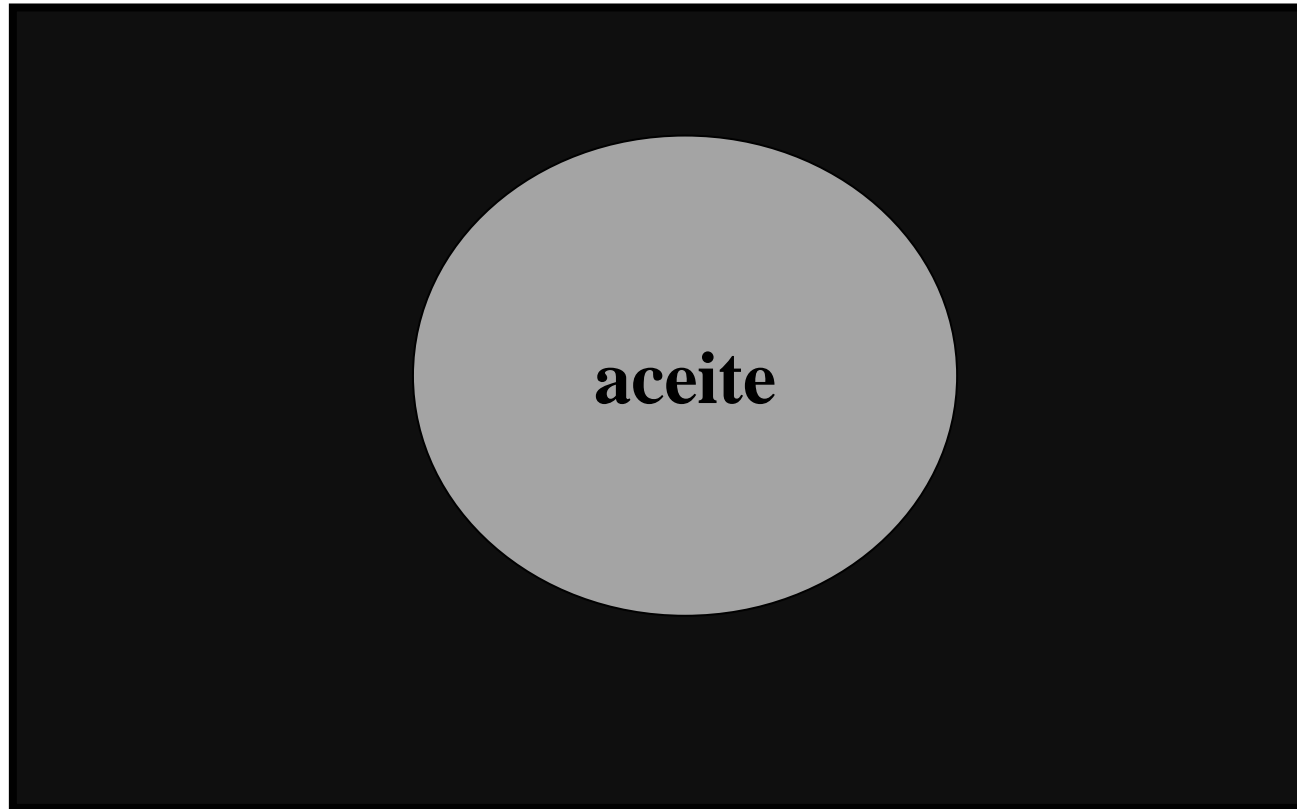
- Pensemos en un sistema prototipo de 2 gotas de aceite dispersadas en agua

Estabilidad de emulsiones



¿Cuál es el resultado?

Estabilidad de emulsiones



¿Y el final?

Estabilidad de emulsiones

aceite

SEPARACIÓN DE FASES_{iiii}

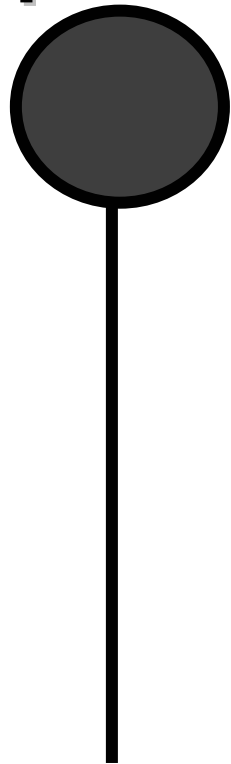
El aceite se separa y flota sobre la superficie del sistema porque es menos denso que el agua

Estabilidad de emulsiones



Emulgentes

- Los emulgentes son moléculas anfipáticas



Cabeza polar (HIDRÓFILA)

Cola apolar (LIPÓFILA)

Emulsión (O/W)

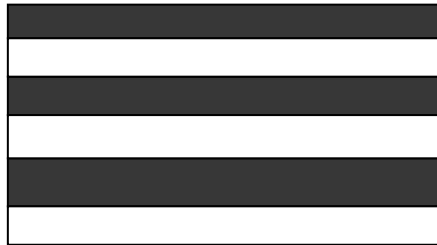


Emulsión (O/W)

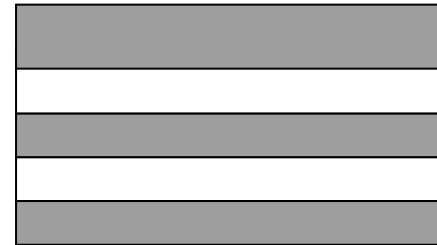


ANALOGÍA DEL PROCESO

- Juegan los equipos de futbol A y B en el campo de A



A: FE



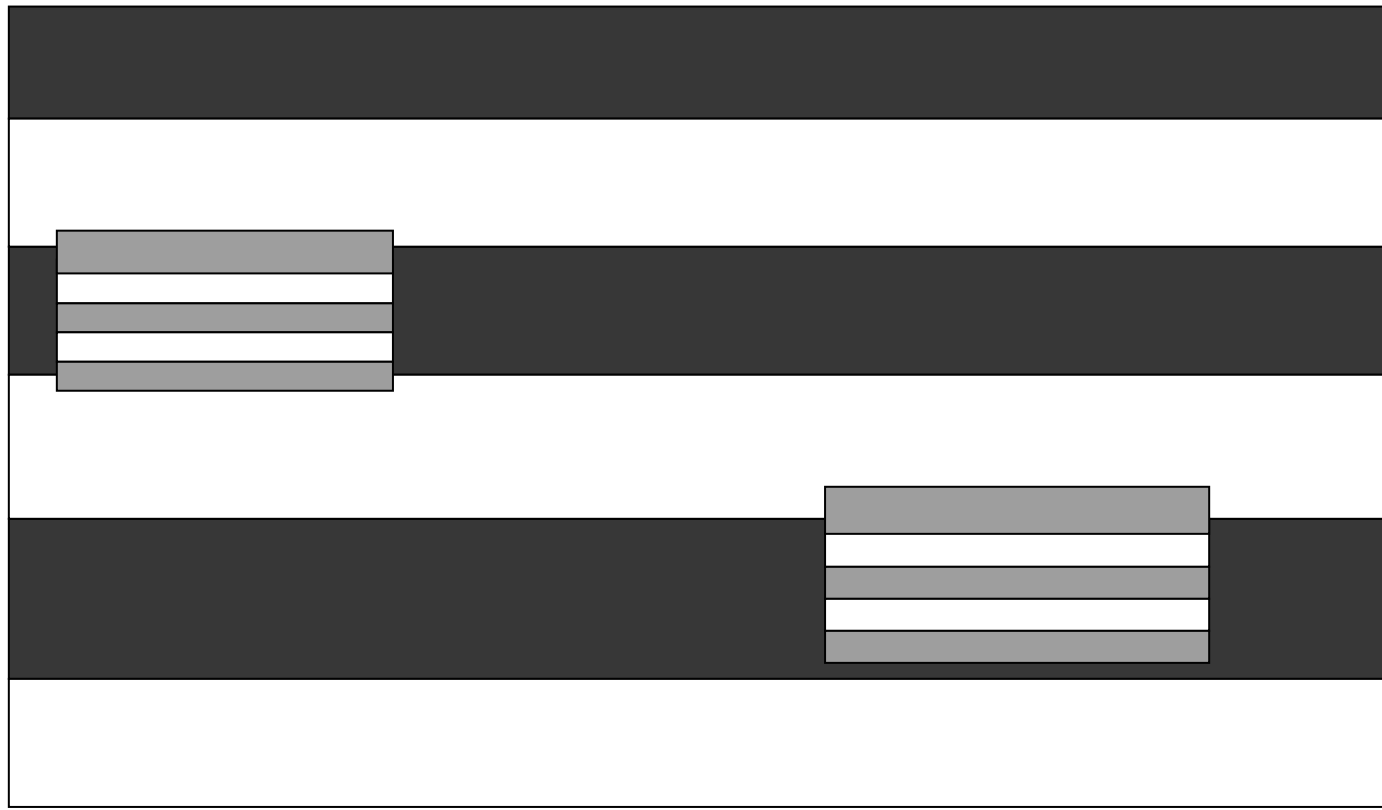
B: FI

- Los seguidores del equipo A hacen que el sistema parezca así:

ANALOGÍA DEL PROCESO

- Para hacer las cosas lo menos confortable posible, los seguidores del equipo B se sitúan juntos, en pequeños grupos separados

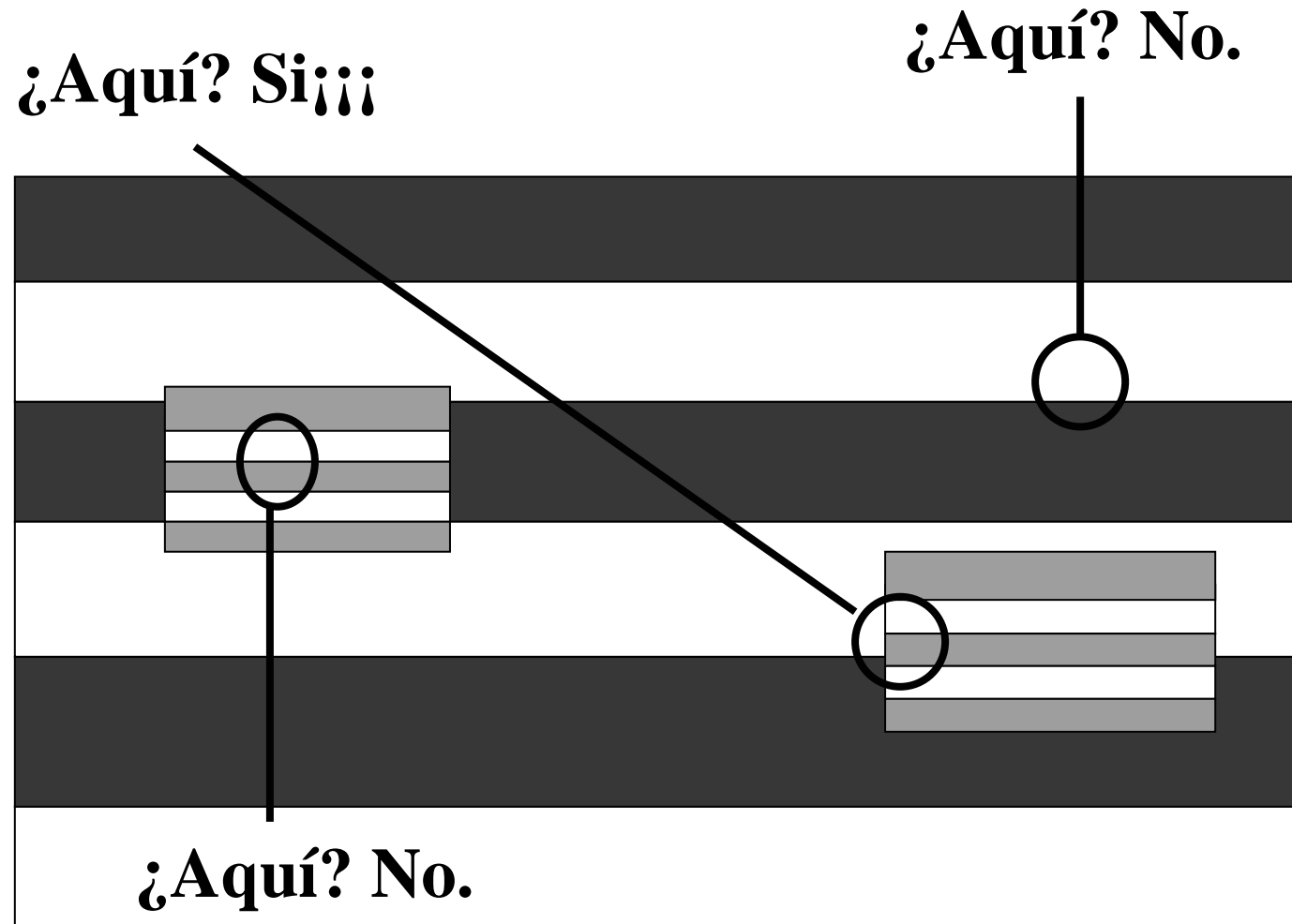
ANALOGÍA DEL PROCESO



ANALOGÍA DEL PROCESO

- En este estado de cosas, ¿dónde ocurrirán los problemas?
- ¿Podemos imaginarlo?

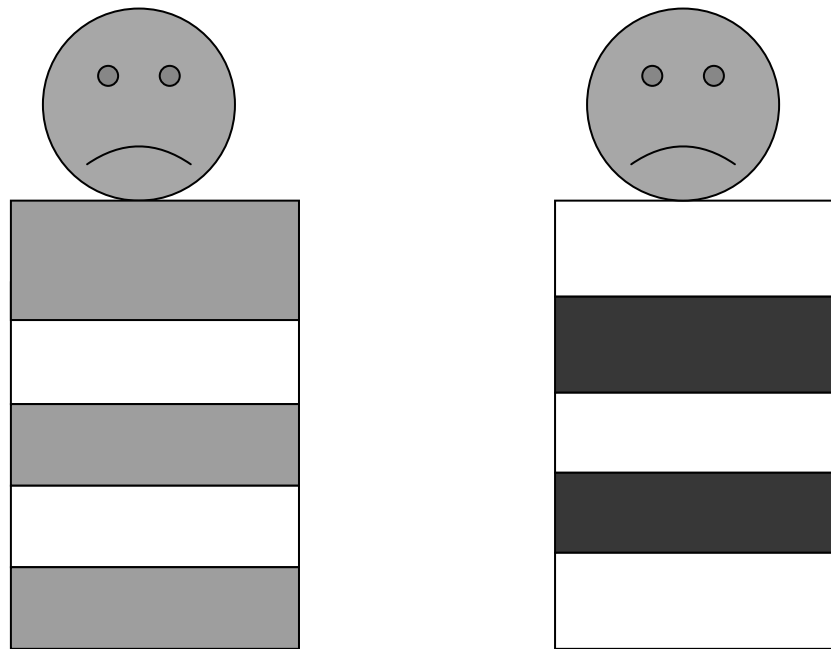
ANALOGÍA DEL PROCESO



ANALOGÍA DEL PROCESO

- ¿Cómo podemos disminuir este problema potencial (alta tensión) en la interfase entre los seguidores de ambos equipos?
- Miremos la interfase más de cerca

ANALOGÍA DEL PROCESO



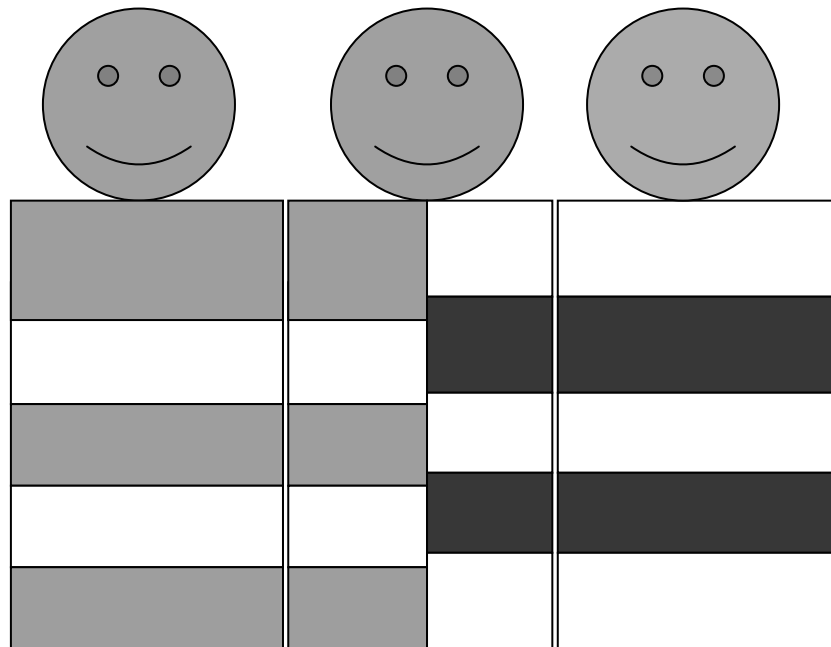
ANALOGÍA DEL PROCESO

- Lo que necesitamos en este punto es un aficionado muy especial
- Este aficionado debe sentir pasión por ambos equipos
- No puede decidir a cuál de los dos equipos va a animar

ANALOGÍA DEL PROCESO

- De hecho, es tan fanático que tiene una equipación especial para cuando va a ver jugar a sus dos equipos
- Una mitad es blanca
- La otra mitad es verdiblanca
- ¿Nos lo imaginamos?

ANALOGÍA DEL PROCESO



Emulgente

ANALOGÍA DEL PROCESO

- Ahora, cada seguir de uno de los equipos ve otro seguidor de su mismo equipo
- La tensión interfacial se ha reducido
- El problema se ha resuelto
- Aupa el equipo rojo y blancoiiii

VOLVAMOS A LA SERIEDAD

Calidad de las emulsiones

PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

PROP. ÓPTICAS

Brillo, color, ...



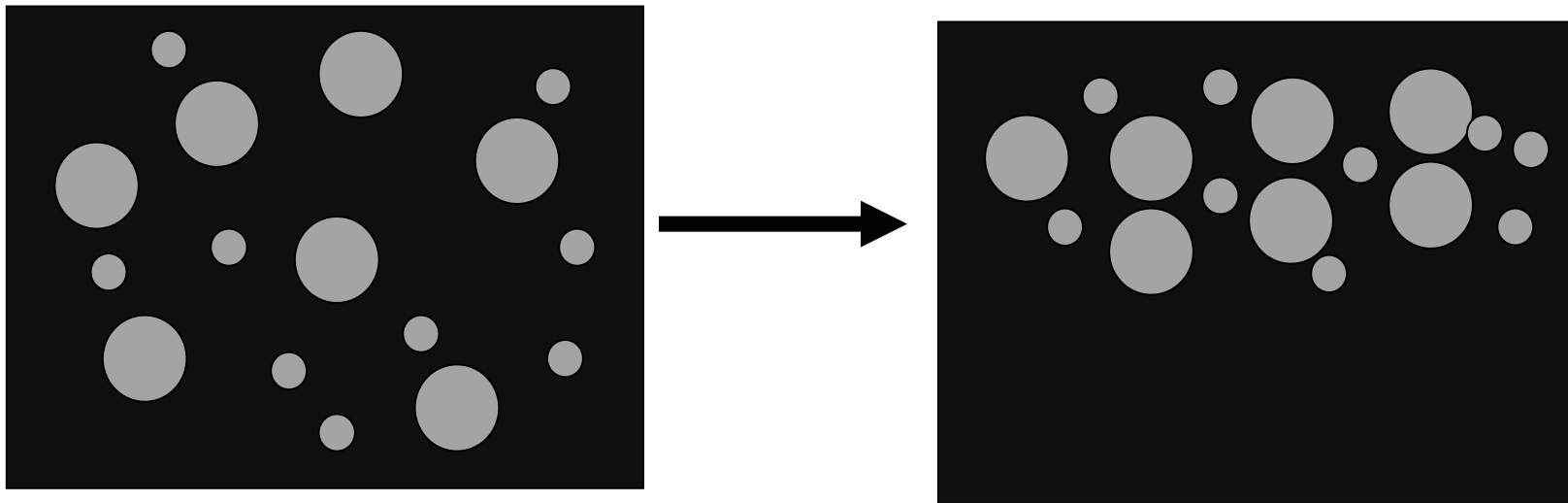
Disribución de
ingredientes
sólidos

ESTABILIDAD QUÍMICA

ESTABILIDAD MICROBIOLÓGICA

Estabilidad física de emulsiones

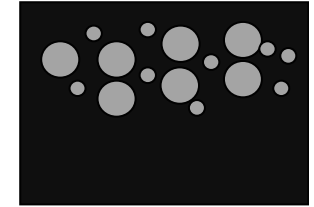
SEDIMENTACIÓN - CREMADO



$$\frac{Dx}{dt} = \frac{2 r^2 (\delta_{FI} - \delta_{FE}) g}{\eta}$$

Estabilidad física de emulsiones

SEDIMENTACIÓN - CREMADO



- Se origina como consecuencia de la diferencia de densidades entre ambas fases.
- La distribución de tamaño de gota cambia sólo localmente.

$$\frac{Dx}{dt} = \frac{2 r^2 (\delta_{FI} - \delta_{FE}) g}{\eta}$$

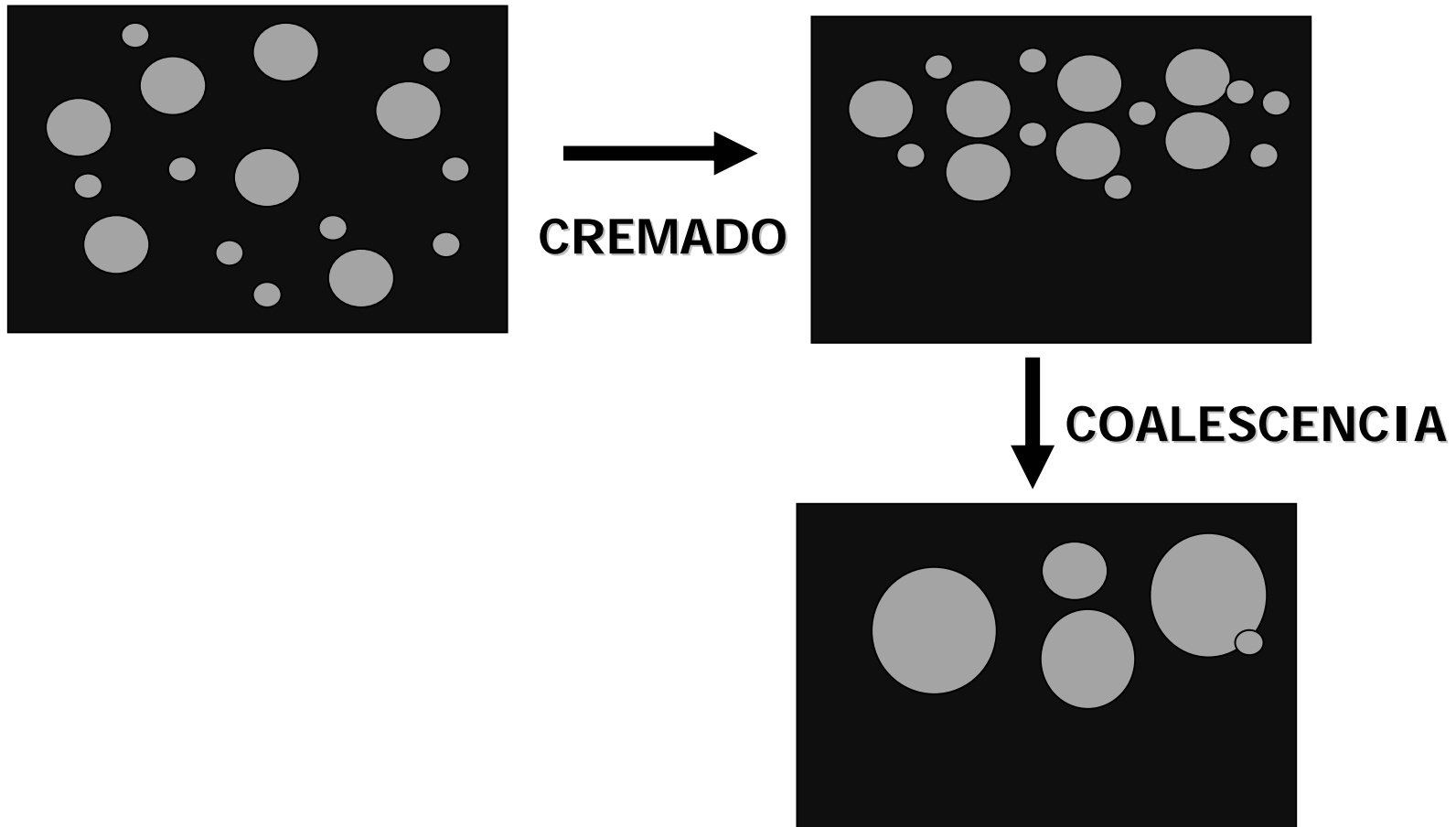
Arrows point from the variables in the equation to their definitions: r (radius), δ_{FI} (density of dispersed phase), δ_{FE} (density of continuous phase), and η (viscosity).

- Temperatura
- Emulgentes estabilizadores

Los estabilizadores se disuelven en la fase continua y aumentan su viscosidad o crean puntos de conexión, lo que restringe la movilidad de las gotas y las colisiones entre ellas y, por tanto, reduce el riesgo de coalescencia. (Ej.: polisacáridos).

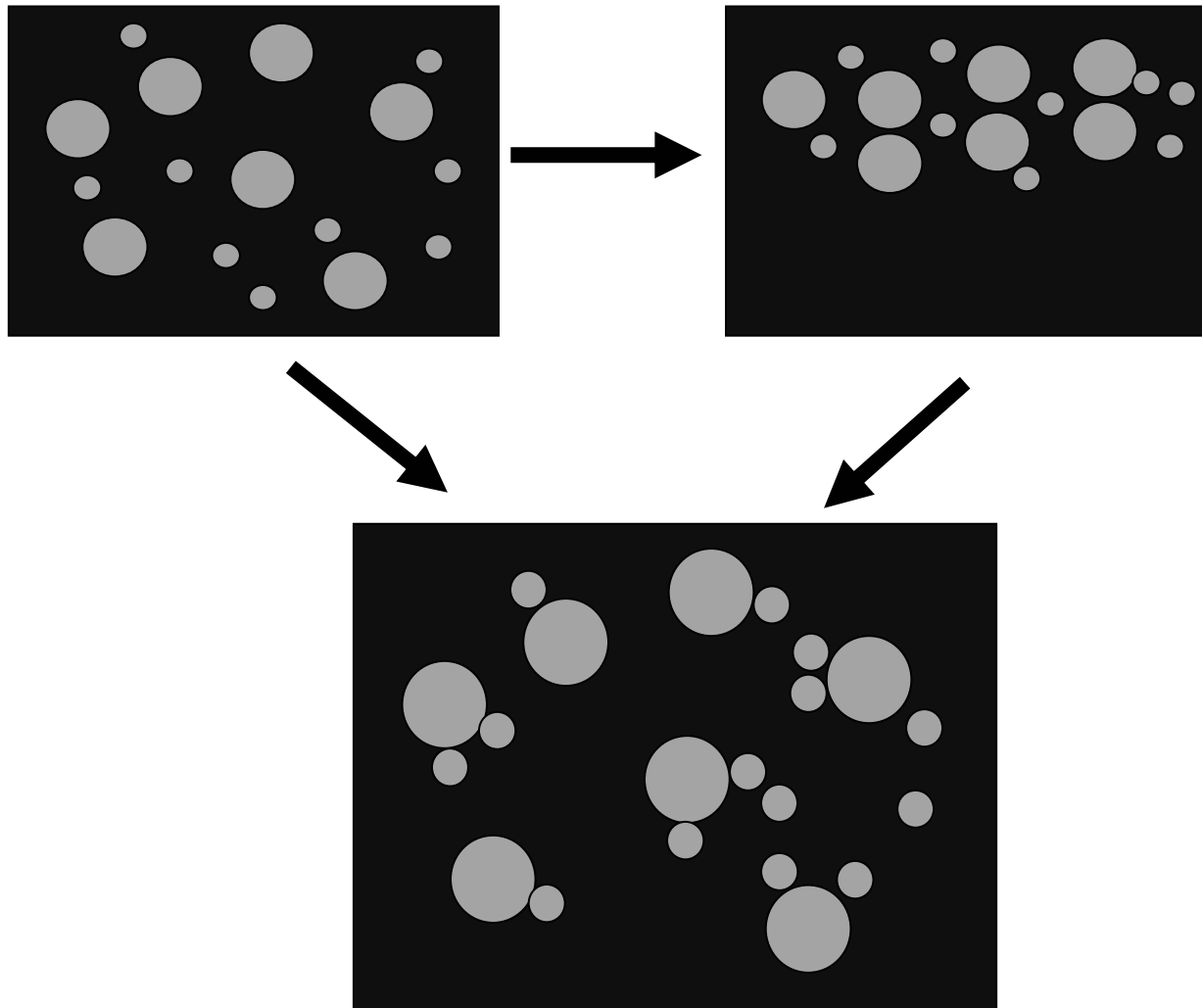
Estabilidad física de emulsiones

SEDIMENTACIÓN - CREMADO



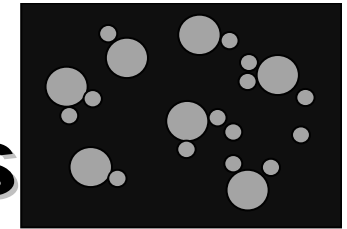
Estabilidad física de emulsiones

AGREGACIÓN



Estabilidad física de emulsiones

AGREGACIÓN



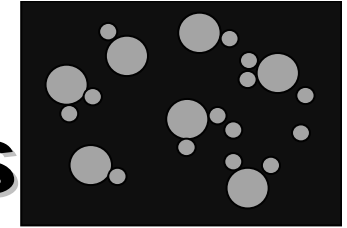
- Se origina como consecuencia de las fuerzas de atracción interparticulares.
- El tamaño de gota permanece constante y la distribución inicial se puede conseguir por agitación



Teoría de
DLVO

Estabilidad física de emulsiones

AGREGACIÓN



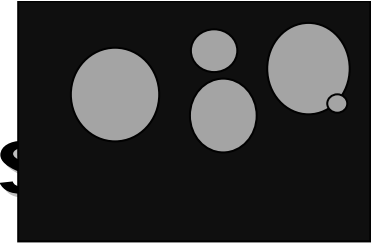
Teoría de DLVO:

- Si caen en un mínimo secundario, dentro de los agregados las gotas permanecen separadas por una película delgada de FE. Podrá regenerarse el sistema.
- Si caen en un mínimo primario, se forman coagulos que no se podrán separar (no se regenerará la distribución de tamaño inicial).

ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA Y ESTÉRICA

Estabilidad física de emulsiones

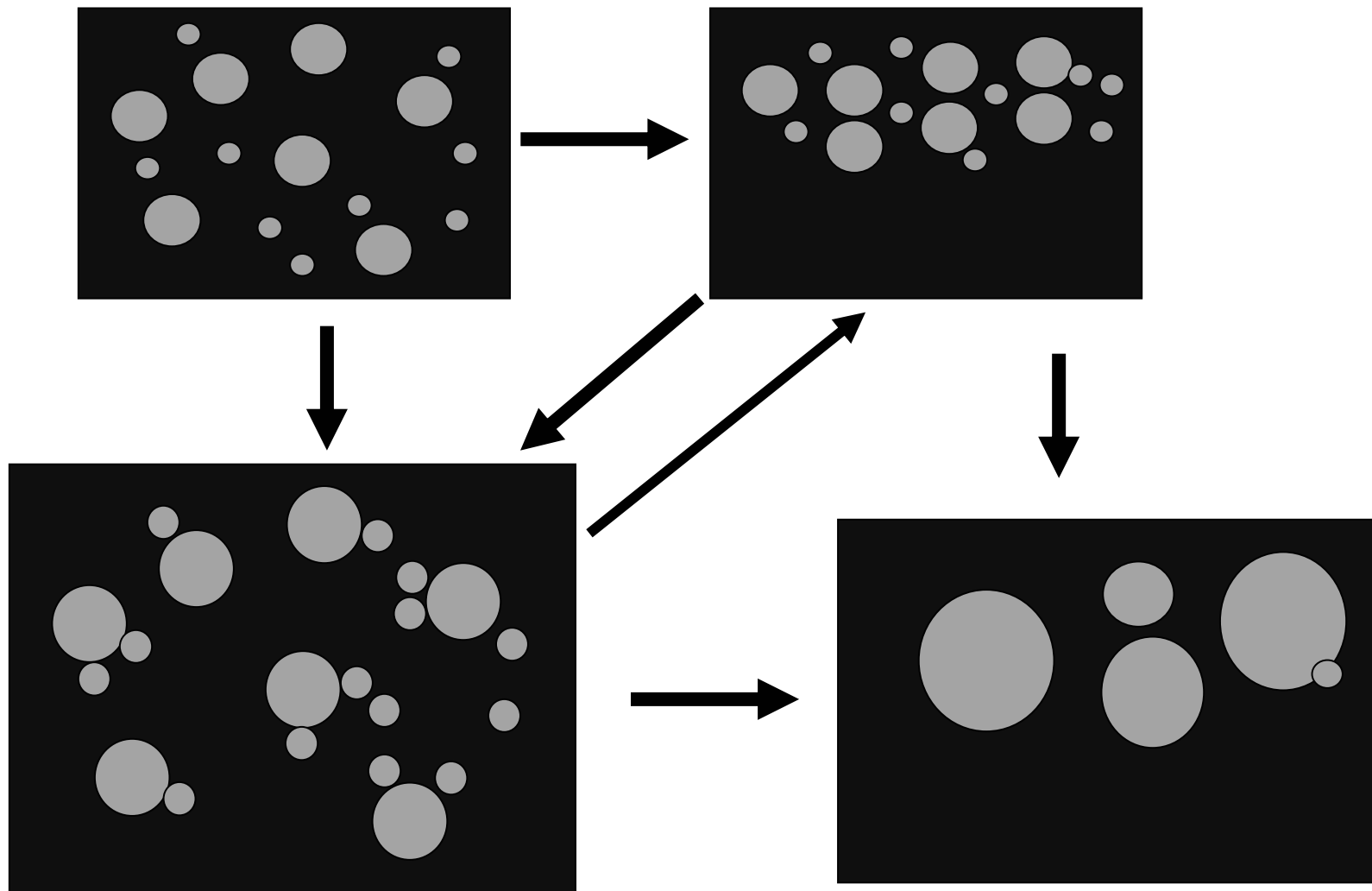
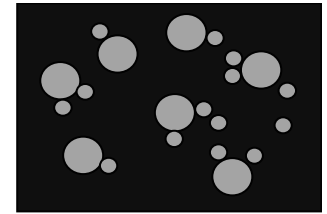
COALESCENCIA



- COALESCENCIA de las gotas de FI:
Se origina como consecuencia de las **TENSIÓN INTERFACIAL**.
- Causa un cambio real en la distribución de tamaño de gota,
- de forma que el tamaño inicial sólo se podrá conseguir mediante otro proceso de emulsificación.

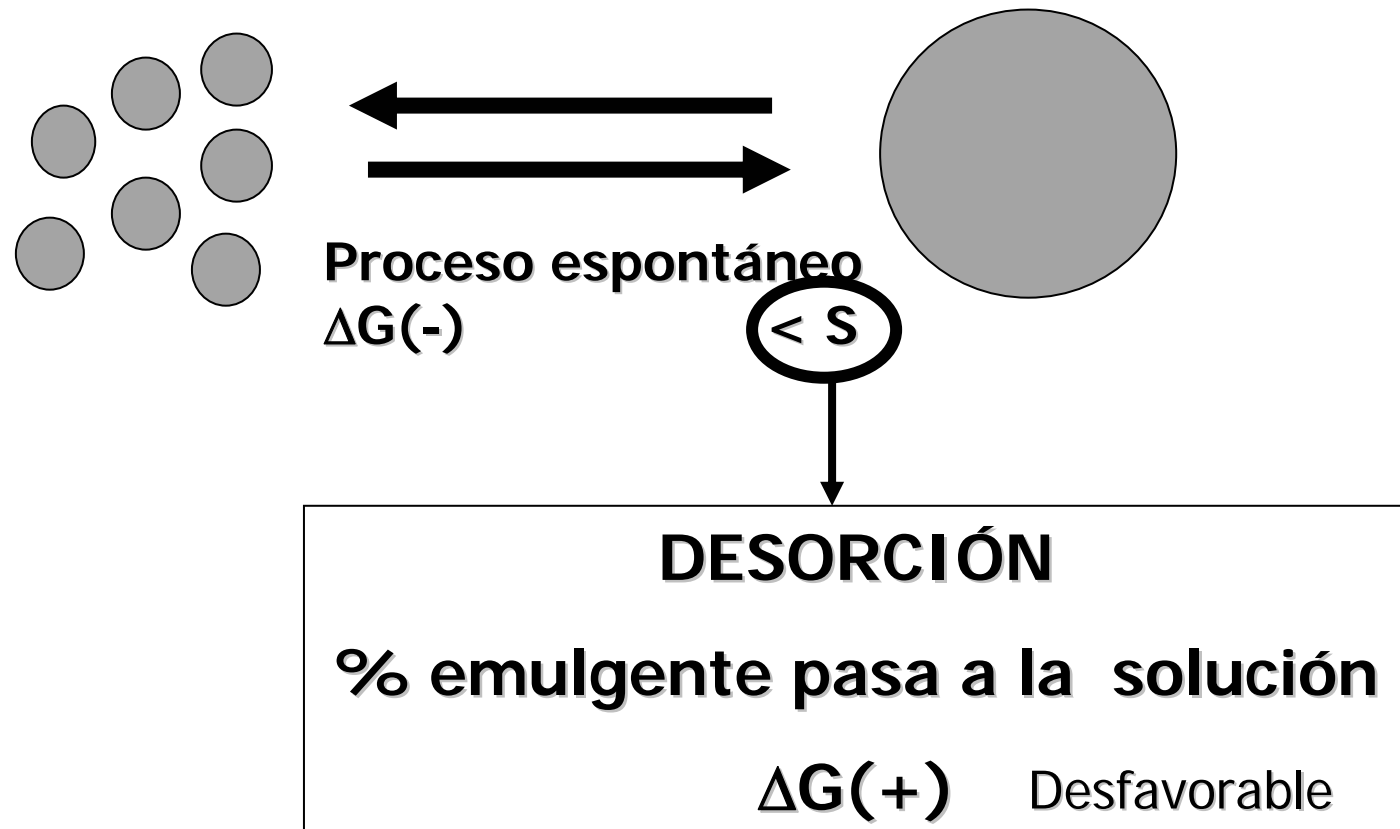
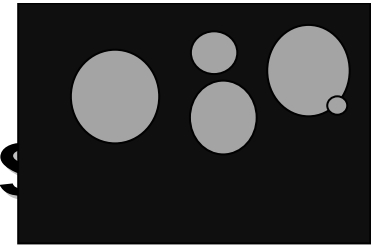
Estabilidad física de emulsiones

AGREGACIÓN



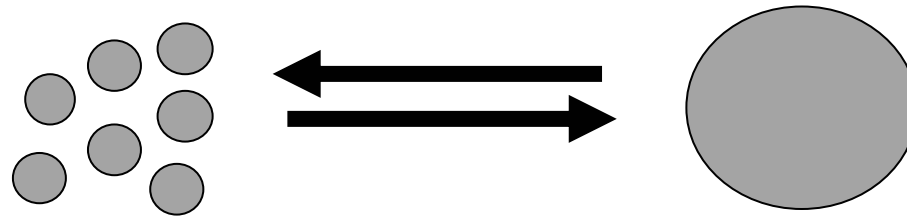
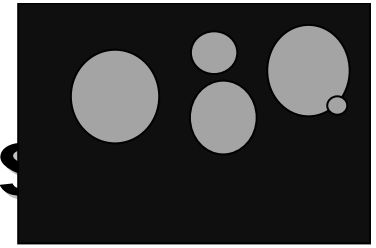
Estabilidad física de emulsiones

COALESCENCIA



Estabilidad física de emulsiones

COALESCENCIA



- Los tensioactivos se adsorben en la interfase formando una película densa alrededor de las gotas de FI. Esta película previene la coalescencia de las gotas.
- La coalescencia implica desorción de tensioactivo
- Emplear emulgentes con ΔG adsorción $\gg (-)$

¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

**CREANDO UNA
INTERFAZ DE CALIDAD**

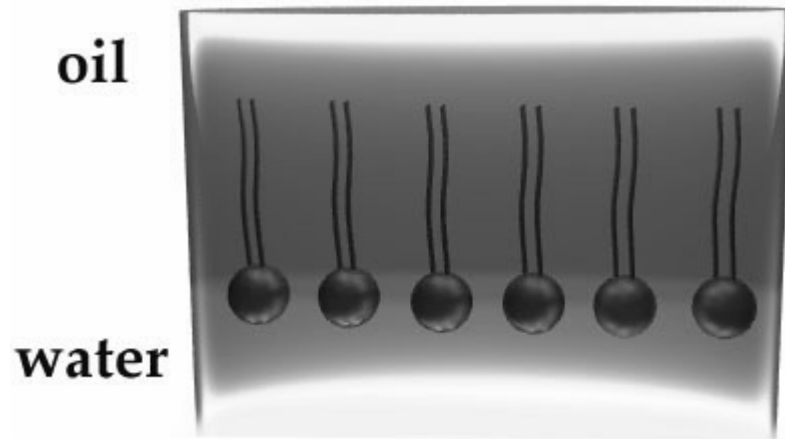
**DIFERENTES MECANISMOS DE
AGENTES EMULSIFICANTES**



- **Impiden el acercamiento de las gotas de FI**
- **Impiden la rotura de la película interfacial**

¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

1. ESTABILIZACIÓN TERMODINÁMICA USO DE TENSIOACTIVOS



- Reducción de γ_{12}
- Adsorción del tensioactivo en la interfaz [$\gg \Delta G(-)$]
 - Gran aumento del área interfacial
 - Gran aumento de la consistencia y de la elasticidad de la interfase

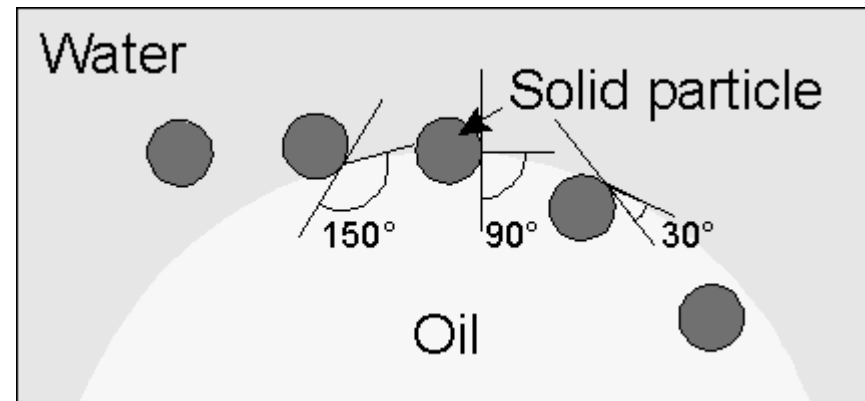
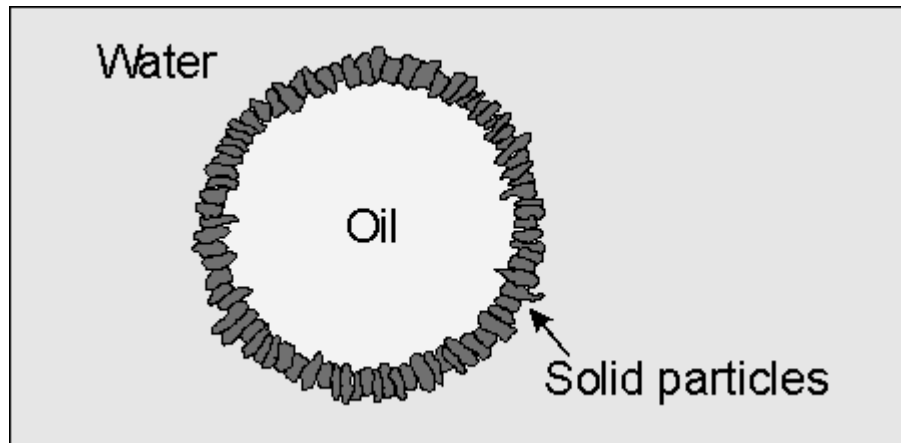
¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

2. INTERFASE FUERTE Y ELÁSTICA

- Proteínas adsorbidas en la interfaz
- Sólidos insolubles anfipáticos muy finos adsorbidos en la interfaz
- Mejor usar mezclas de tensioactivos:
 - Hidros. + Lipos. \longrightarrow Película muy densa
 - + R-OH grasos \longrightarrow Película muy flexible
- Estabilizan sin modificar γ_{12}

¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

2. INTERFASE FUERTE Y ELÁSTICA



¿FE? Líquido en donde el solido se humecte mejor

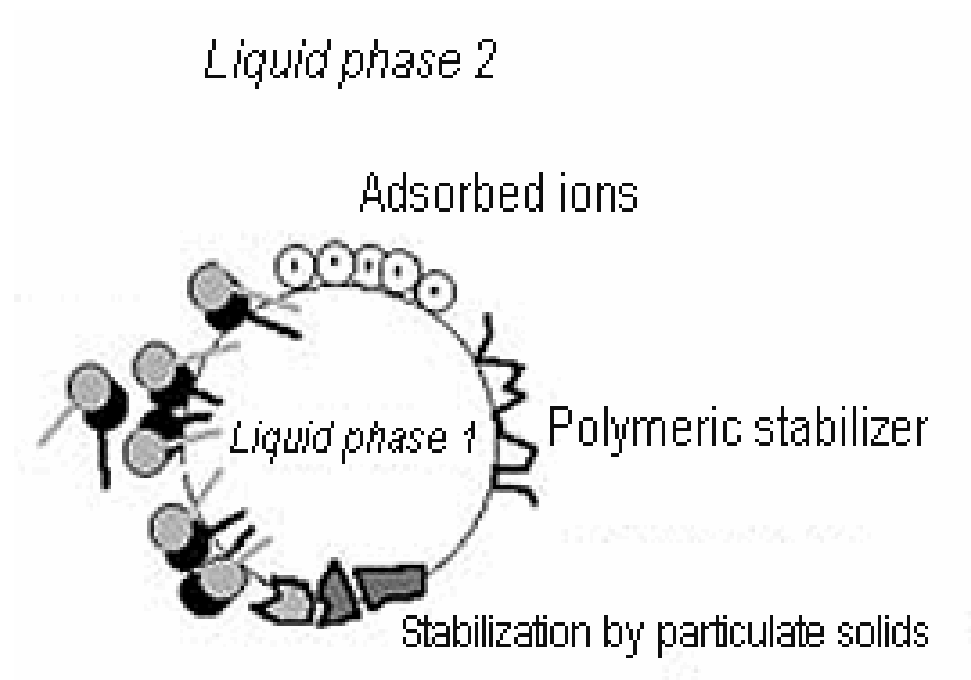
Ej.: Sales inorgánicas (hidrofilia) → O/W
Talco (lipofilia) → W/A

¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

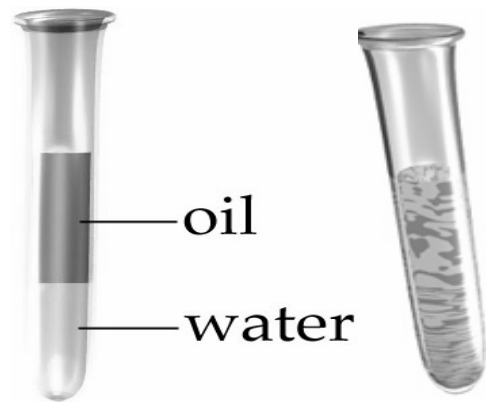
3. ESTABILIDAD ELECTROSTÁTICA
(tensoactivos iónicos)

4. ESTABILIDAD ESTÉRICA
(tensoactivos no iónicos)

5. CAMBIO DE PROPIEDADES REOLÓGICAS: η



SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO



¿FE?

La fase en la que la coalescencia se produzca a mayor velocidad

• Fase con $> \% V \longrightarrow > n^{\circ}$ gotas $\longrightarrow >$ colisión

• Existen O ($> 50\%$) / W

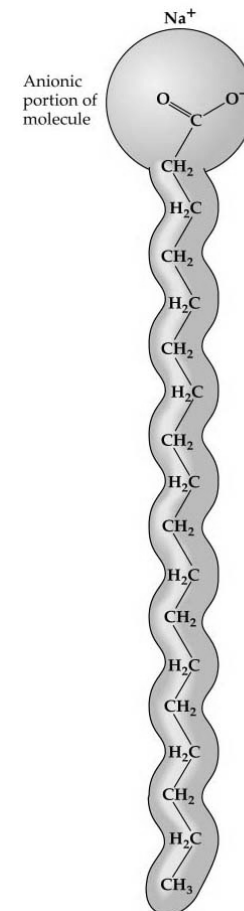


AGENTE EMULSIFICANTE

SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

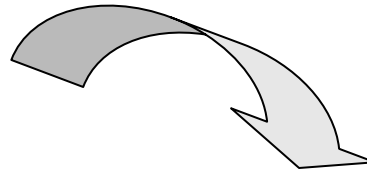
Regla de Bancroft (empirica)

- El signo de la emulsión depende más del tensioactivo empleado que de las proporciones relativas de las fases oleosas y acuosas o de la metodología de preparación de la emulsión.
- O/W: Tensioactivo más soluble en agua que en aceite
- W/O: Tensioactivo más soluble en aceite que en agua



SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

Regla de Bancroft



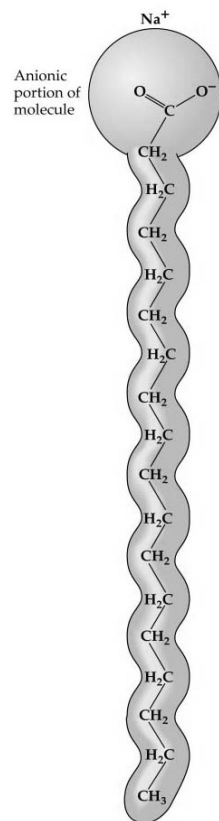
La FE será la fase en donde el tensioactivo sea más soluble

Ej.: oleato Na (hidros.) \longrightarrow O/W
oleato Ca (lipos.) \longrightarrow W/O

¿Existen O (> 50 %)/W? \longleftrightarrow Los grupos polares son más efectivos que los apolares

SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

CUANTIFICACIÓN DE LA REGLA DE BANCROFT HYDROPHILIC-LYOPHILIC BALANCE (HLB)



- Griffin (1949): el HLB de un tensioactivo refleja su comportamiento de reparto entre un medio polar (agua) y uno no polar (aceite).
- **HLB: 0 - 40, se designa basándose en datos de emulsificación.**
 - >>> hidrofilia: HLB \longrightarrow 40
 - >>> hidrofobia: HLB \longrightarrow 1

SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

Solubilidad = f(T) \rightarrow HLB = f(T)

HLB

Tensioact. no iónicos:

$A < T \rightarrow > S_{acuosa} \rightarrow O/A$

$A > T \rightarrow > S_{oleosa} \rightarrow A/O$

Determinación experimental.

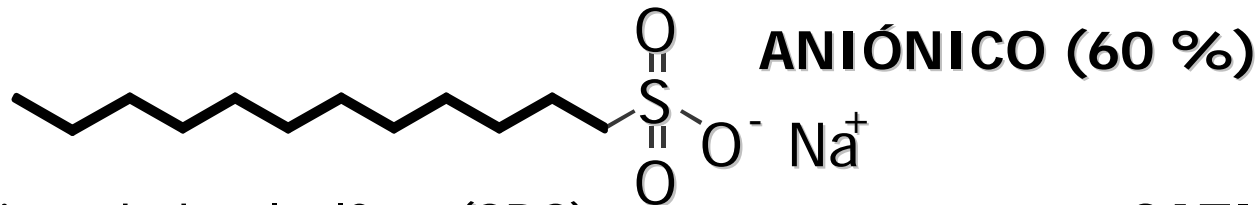
TIP: Temperatura de Inversión de Fases

Se determina usando cantidades iguales de fases acuosa y oleosa + 3-5% tensioactivo

O/W: tensioactivo: TIP 20 - 60 °C > que la T ambiental.

W/O: tensioactivo: TIP 10 - 40 °C < que la T ambiental.

Clasificación de Tensioactivos

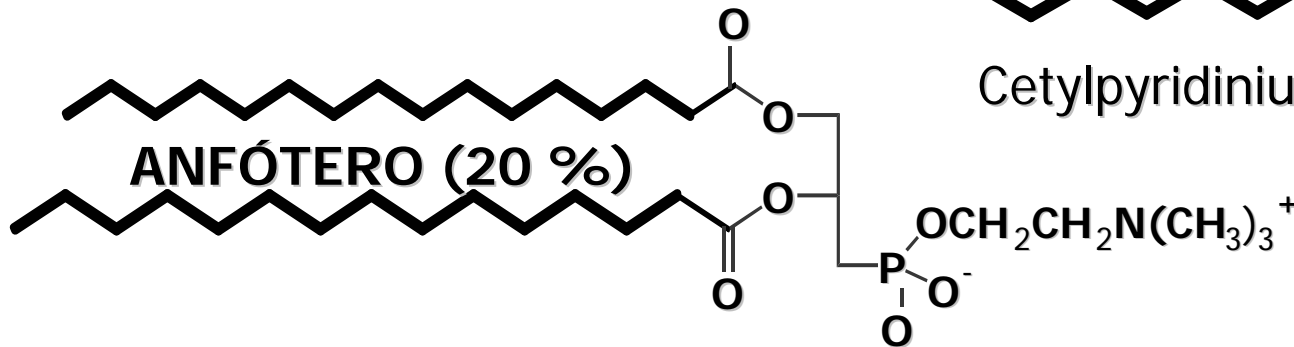


Sodium dodecylsulfate (SDS)

CATIÓNICO (10 %)

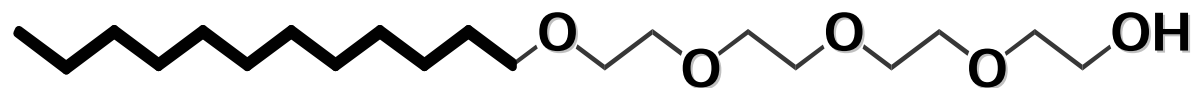


Cetylpyridinium bromide



Dipalmitoylphosphatidylcholine (lecithin)

NO IÓNICO (10 %)



Polyoxyethylene(4) lauryl ether (Brij 30)

HLB

**REFERIDO AL
TENSIOACTIVO**

HLB	USO
1 - 3.5	antiespumantes
4- 6	emulsiones W/O
7 - 9	agentes humectantes
8 - 18	emulsiones O/W
13 - 15	detergentes
15 - 40	solubilizantes

Un valor de HLB = 10 representa un punto intermedio.

Los valores de HLB son aditivos

HLB

Los valores de HLB son aditivos

Ejemplo:

- **Calcular el HLB de una mezcla a partes iguales de Polisorbate 80 (HLB 15.0) y Sorbitan monoceate 80 (HLB 4.3)**

$$= 15 (1/2) + 4.3 (1/2)$$

$$= 9.65$$

HLB - Aplicaciones

REFERIDO A LA
FASE OLEOSA



HLB CRÍTICO

HLB del tensioactivo o mezcla de tensioactivos que implica la máxima estabilidad de una emulsión de un signo concreto, cuando se emplea determinada fase oleosa.

	HLB crítico	
	w/o	o/w
Acid, Stearic	6	15
Alcohol, Cetyl	—	15
Alcohol, Stearyl	—	14
Lanolin, Anhydrous	8	10
Oil, Cottonseed	5	10
Oil, Mineral	5	12
Petrolatum	5	12
Wax, Beeswax	4	12

HLB

REFERIDO A LA FASE OLEOSA

Ejemplo:

- Calcular el HLB crítico para la fase oleosa de la siguiente emulsión O/W

Alcohol cetílico 15 g

Cera blanca 1 g

Lanolina 2 g

Tensioactivos c.s.

Glicerina 5 g

Agua 100 g

Fraction			Required HLB	
	(from reference)			
Cetyl alcohol	15	x	15/18	12.5
White wax	12	x	1/18	0.7
Lanolin	10	x	2/18	1.1

Total required HLB 14.3

HLB

Ejemplos:

- ¿Que HLB presenta una mezcla al 40 % de Span 60 (HLB = 4.7) y 60 % de Tween 60 (HLB = 14.9)?

- HLB de la mezcla:

$$4.7 \times 0.4 + 14.9 \times 0.6 = 10.8$$

- ¿En qué porporción se deben mezclar Span 80 (HLB = 4.3) y Tween 80 (HLB = 15.0) para obtener un valor de HLB requerido de 12.0?

$$4.3 \cdot (1-x) + 15 \cdot x = 12 \quad x = 0.72$$

72 % Tween 80 y 28 % Span 80