

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA



***ESTUDIO COMPARATIVO DE ESTABILIDAD DE
MACROEMULSIONES Y NANOEMULSIONES O/W***

Tesis Doctoral presentada ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Lic. Kareem Rahn Chique para optar al título de Doctor en Ciencias, Mención Química.

Tutor: Dr. Germán Urbina Villalba

Caracas-Venezuela

Marzo 2015

Resumen

Se caracterizó la estabilidad de un conjunto de nanoemulsiones y macroemulsiones dodecano/agua con 5% de dodecil sulfato de sodio y 3,3% de isopentanol a diferentes concentraciones de sal (2-10% NaCl) de acuerdo a tasas de ocurrencia de los fenómenos de desestabilización y sus tiempos característicos. Las emulsiones fueron representadas en un mapa de formulación-composición. Se realizaron medidas experimentales del efecto de la gravedad, la variación del radio cúbico promedio y la turbidez en función del tiempo. A partir de los datos de evolución de tamaño, se estimó la variación del número total de agregados en función del tiempo, a partir de la cual se ajustaron los modelos teóricos de Smoluchowski (Smoluchowski, 1917), floculación-coalescencia (Urbina-Villalba et al., 2005) y una nueva modificación del modelo propuesto por Yang para la ruptura de gotas (Yang et al., 2012) que toma en cuenta el proceso de coalescencia. Se estableció una nueva metodología teórico-experimental para la determinación de las constantes de agregación de emulsiones concentradas a partir de medidas de la evolución de la turbidez en el tiempo. Con las tasas de agregación, se realizaron predicciones del radio promedio en el tiempo considerando la floculación, la coalescencia y la maduración de Ostwald. Para incluir este último proceso, se debió corregir la expresión de la teoría clásica de LSW para tomar en cuenta el radio promedio real de una emulsión que coalesce. Estas predicciones mostraron que los procesos de floculación y coalescencia fueron predominantes en la mayoría de las emulsiones. Las medidas basadas en la influencia de la gravedad no mostraron diferencias significativas de estabilidad entre nano- y macro-emulsiones. Al evaluar los tiempos característicos, se encontró que las macroemulsiones fueron -en general- más estables que las nanoemulsiones, debido básicamente a la diferencia de densidad de partículas entre ambos sistemas.

Agradecimiento

Agradezco a Dios y a mi familia por haberme dado las herramientas para caminar por la vida, siempre pensando en hacer las cosas lo mejor posible y por encima de cualquier limitación, sólo con la certeza de saber que se pueden lograr.

Aprovecho estas líneas para manifestar mis más profundo agradecimiento al Dr. Germán Urbina, mi tutor y compañero en esta tesis doctoral. Muchísimas gracias por su apoyo, tiempo y dedicación para enseñarme cada una de las cosas que se en el área de coloides e igualmente por las que seguiré aprendiendo. Sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar y su persistencia han sido fundamentales para mi formación. Hemos compartido varios años durante los cuales lo que más aprecio es haberme ganado su confianza. Agradezco enormemente todas las conversaciones, discusiones, consejos, chistes y cuentos porque me han regalado muchos momentos agradables que me hacen sentir que tengo en él a un segundo padre.

Con especial afecto agradezco a mi familia del laboratorio, los que hacen que cada día trabajar sea un placer y algo que disfruto, no sólo porque hago lo que me gusta sino porque ellos han hecho del ambiente laboral un ambiente familiar donde el apoyo, la alegría, las risas y los chistes impregnan el ambiente de una atmósfera simplemente agradable. Gracias a todos: Jhoan, Aileen, Aly, Eliandreina, Bárbara, Issarly, Jimmy, Clara y a todos los estudiantes que formaron parte del grupo y los que vendrán que de seguro serán contagiados con la misma alegría y las ganas de trabajar.

Es imposible que no incluya en estas palabras a José Manuel, el hombre que amo, mi mejor amigo y compañero. Ha estado junto a mí en muchas etapas de mi vida para siempre aconsejarme y regalarme sus sabias palabras de apoyo y amor. Gracias porque en gran medida muchas de las cosas que me caracterizan han sido parte de su legado como la gran persona que es.

Para finalizar pero no me menos importante, inmensas gracias a la hermana que la vida me regaló, a Jacqueline, quien durante los últimos años ha estado conmigo compartiendo cada momento importante y que sin duda alguna ha sido un apoyo invaluable en todos los aspectos de mi vida.

Índice general

Resumen	2
Introducción	6
Objetivos	8
1 Generalidades de las emulsiones	9
1.1 Sistemas surfactante-aceite-agua	17
1.1.1 Variables fisicoquímicas	17
1.1.2 Teoría de Winsor	18
1.1.3 Formulación óptima	20
1.1.4 Concepto de formulación generalizada (HLD)	22
1.1.5 Diagramas de fases de sistemas surfactante-aceite-agua	23
1.1.6 Mapas de formulación-composición	25
1.2 Preparación de emulsiones	28
1.2.1 Métodos de baja energía para la preparación de nanoemulsiones	29
1.3 Cinética de degradación de emulsiones	34
1.3.1 Formación de crema (efecto gravitatorio)	35
1.3.2 Agregación de gotas	37
1.3.3 Maduración de Ostwald	42
2 Estudios preliminares: Síntesis de la nanoemulsión madre (NM)	46
2.1 Materiales	46
2.2 Determinación de tamaño de gota	46
2.3 Selección de la <i>nanoemulsión madre</i>	47
2.3.1 Diagrama de fases %NaCl vs. %SDS	47

2.3.2	Selección del sistema preequilibrado de partida	48
2.3.3	Optimización de las condiciones de preparación de las nanoemulsiones	51
2.3.4	Efecto de la dilución sobre el tamaño de gota de las nanoemulsiones	53
2.3.5	Selección de NM	54
2.4	Preparación de nanoemulsiones y macroemulsiones para la comparación	54
2.5	Mapa de formulación-composición	56
3	Estudios de estabilidad de nanoemulsiones y macroemulsiones	58
3.1	Estabilidad de nanoemulsiones y macroemulsiones	60
3.1.1	Variación de la turbidez en función de la altura	60
3.1.2	Variación de tamaño en función del tiempo	61
3.1.3	Variación de la turbidez en función del tiempo	61
3.1.4	Microscopía óptica	65
4	Resultados	67
4.1	Mapa de formulación-composición	67
4.2	Comparación de estabilidad nanoemulsiones vs. macroemulsiones	73
4.2.1	Criterios basados en el efecto de la gravedad	73
4.2.2	Variación del radio cúbico en función del tiempo	78
4.2.3	Análisis de micrografías	102
4.2.4	Predicciones de tamaño en el tiempo	109
4.2.5	Análisis de distribuciones de tamaño	117
5	Discusión	123
6	Conclusiones	129
7	Recomendaciones	130
	Publicaciones	131
	Apéndice	143
7.1	Estudios adicionales de la influencia de la gravedad sobre las emulsiones	143
7.2	Distribuciones de tamaño en el tiempo	144

Introducción

Las emulsiones son dispersiones de al menos dos fases inmiscibles, donde una de las fases se dispersa en otra en forma de gotas. Dependiendo de la composición de las fases, las emulsiones pueden clasificarse como aceite/agua (O/W) o agua/aceite (W/O). Otra clasificación la determina el tamaño de gota, según la cual pueden ser macroemulsiones (radio > 500 nm) y nanoemulsiones (radio 20 – 500 nm) [1].

La formación de estos sistemas está desfavorecida termodinámicamente como se evidencia en el hecho de que requieren de energía externa para su preparación o del uso de un surfactante o agente de acción interfacial que favorezca su formación y evite la separación de fases. El surfactante le proporciona una estabilidad cinética al sistema disperso ante una variedad de fenómenos dinámicos. Las gotas pueden unirse para formar agregados por *floculación*, romper la película que separa a los agregados para fusionarse por *coalescencia*, separarse como un cúmulo por la diferencia de densidad entre las fases a través de la *sedimentación o la formación de crema* y difundir fase interna de las gotas pequeñas a las grandes a través de la fase continua que las rodea por medio de la *maduración de Ostwald*. Estos procesos pueden presentarse simultánea o consecutivamente, y no son independientes el uno del otro. La estabilidad de las emulsiones está determinada por la interacción de las gotas con su entorno fisicoquímico y factores como la polidispersidad, la concentración de sal, la partición de las moléculas de surfactante entre las fases, la temperatura, la formulación, la viscosidad de las fases, la fracción de volumen y la deformación de la superficie de las gotas.

Las emulsiones tienen un amplio campo de aplicaciones a nivel industrial y tecnológico. En los últimos años estos sistemas se han empleado en áreas como la dosificación de fármacos, síntesis de nanomateriales con diferentes aplicaciones, cosmética y alimentos. Esto incrementa la necesidad de caracterizar su estabilidad y la capacidad de identificar la naturaleza de la desestabilización a la que están sometidas.

Dada la diferencia de tamaño entre nanoemulsiones y macroemulsiones, la influencia de los procesos

de desestabilización sobre cada una de ellas es distinta. Las macroemulsiones se encuentran fuertemente influenciadas por la gravedad y son más propensas a los fenómenos de floculación y coalescencia. En el caso de las nanoemulsiones, por su tamaño de gota nanométrico, la presión interna de las nanogotas es muy alta, lo que les confiere resistencia a la deformabilidad y una alta solubilidad en comparación a las gotas grandes, que favorece su desestabilización por maduración de Ostwald. No obstante, el movimiento browniano de las nanogotas puede dar la fuerza impulsora para que se produzca la floculación y luego la coalescencia de las mismas, que a su vez puede inducir la formación de crema. Este pequeño ejemplo ilustra lo complejo que puede resultar la identificación de los procesos que dominan la desestabilización de una emulsión.

En esta tesis se realiza un estudio de estabilidad de nanoemulsiones y macroemulsiones de composición similar, a fin de determinar la tendencia de desestabilización en ambos casos. Se emplean una serie de medidas experimentales basadas en la influencia de la gravedad y el incremento de tamaño en el tiempo para establecer comparaciones de estabilidad. A partir de los datos experimentales, la estabilidad es caracterizada por medio de tasas de ocurrencia de los fenómenos y sus tiempos característicos. Por otro lado, a fin de dar cuenta de los fenómenos de desestabilización predominantes, se presentan predicciones del radio en función del tiempo a las diferentes tasas de agregación encontradas.

Objetivos

Objetivo General

Comparar la estabilidad de macroemulsiones y nanoemulsiones O/W de composición similar.

Objetivos Específicos

1. Establecer un criterio alternativo para el trazado de curvas de isoestabilidad de nanoemulsiones.
 2. Comparar la estabilidad de macroemulsiones y nanoemulsiones con respecto a floculación, coalescencia y maduración de Ostwald.
 3. Determinar la tendencia de desestabilización de macroemulsiones y nanoemulsiones, y su relación con los procesos de desestabilización.
 4. Generar una data experimental confiable y suficientemente caracterizada, que permita hacer comparaciones directas con las simulaciones de estabilidad de emulsiones.
 5. Contribuir al estudio de estabilidad en la zona de tres fases.
-

Capítulo 1

Generalidades de las emulsiones

Una emulsión es un sistema heterogéneo de, al menos, dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en forma de gotas (fase dispersa) en la otra (fase continua). Una de las fases suele ser agua o una solución acuosa (W), mientras que la otra es un compuesto o mezcla orgánica, generalmente llamada fase aceite (O).

Debido a las diferencias de interacciones entre las moléculas de las dos fases líquidas, existe una tensión interfacial, γ . La producción de emulsiones implica un aumento de la superficie interfacial durante la formación de gotas. La energía requerida para crear esta área interfacial adicional, A , entre los dos líquidos en contacto, es γA . Siendo γ positiva, este término energético es grande y positivo, y no puede ser compensado por el término entrópico de dispersión $T\Delta S$, por lo que la energía libre total de formación de una emulsión ΔG , es positiva.

$$\Delta G = \gamma A - T\Delta S \quad (1.1)$$

De las consideraciones anteriores se establece la inestabilidad termodinámica de las emulsiones, por lo que su formación requiere de energía externa y de la disminución de la tensión interfacial entre las fases inmiscibles. Esto se logra con la adición de un compuesto con actividad superficial o *surfactante*, el cual es absorbido en la interfase creando una barrera repulsiva que previene la desestabilización del sistema disperso ante una variedad de fenómenos dinámicos [2].

Un surfactante es una sustancia química, que por la doble afinidad que le confiere su estructura molecular, constituida por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica), se absorbe en la interfase líquido/líquido o gas/fluido, disminuyendo su tensión interfacial.

De acuerdo a su estructura química los surfactantes pueden clasificarse en iónicos y no-iónicos. Los **surfactantes iónicos** poseen un grupo hidrofílico ionizable. Cuando estos surfactantes son adsorbidos en la interfase de las gotas incrementan la carga superficial sobre ellas [3]. Por su parte, los **surfactantes no**

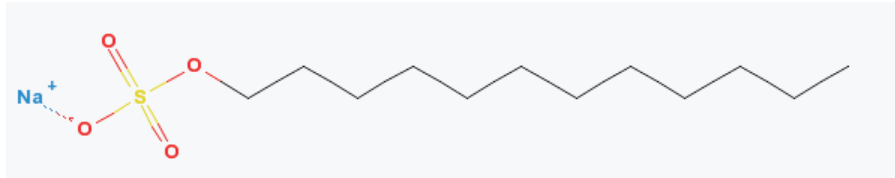


Figura 1.1: Molécula de dodecilsulfato de sodio (SDS).

iónicos estabilizan las emulsiones por mecanismos estéricos. Poseen un grupo hidrofílico largo, que impone una barrera al acercamiento entre las gotas. Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales: se ab-

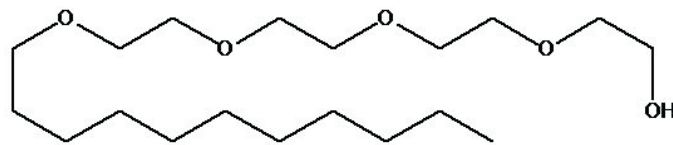


Figura 1.2: Molécula de Brij30 (polioxi-etileno-(4)-ácido láurico).

sorben en la interfase, y son capaces de asociarse para formar agregados llamados *micelas*. Los surfactantes presentan una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal que su grupo polar se ubica dentro de la fase acuosa y su grupo apolar se orienta hacia la fase oleosa. Esto hace que se modifiquen las interacciones entre las gotas. La **adsorción** es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes es su capacidad de **auto-asociación**. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. La concentración adicional de surfactante en la interfase por unidad de área con respecto a la concentración en el seno del líquido, se conoce como "*exceso*" *superficial*. Cuando se satura el área interfacial, el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada **concentración micelar crítica (CMC)**, el surfactante produce *micelas*. Por lo general, las *micelas* son esféricas, su dimensión y estructura dependen de la naturaleza del surfactante y del ambiente fisicoquímico

que las rodea [4] (ver Fig. 1.3). De acuerdo a la fase externa, las micelas pueden clasificarse en *micelas normales* cuando la sección apolar del surfactante se asocia dejando los grupos polares orientados hacia la fase externa acuosa, y *micelas inversas* cuando la parte polar del surfactante se asocia dejando los grupos lipofílicos orientados hacia la fase externa oleosa.

Dado que los agregados de surfactante se forman espontáneamente, la curvatura de sus interfases se conoce como *curvatura espontánea*. Si la curvatura espontánea es positiva la película se curva hacia la parte hidrofóbica, y negativa si se curva hacia la parte polar. Una micela normal tiene una curvatura positiva, mientras que una inversa tiene una curvatura negativa. Películas planas, como una fase lamelar o microemulsión bicontinua, tienen curvatura cero [5]. El núcleo de una micela es una región de exclusión donde las sustan-

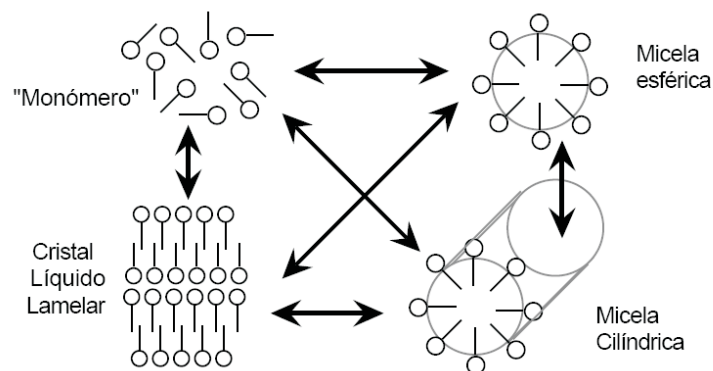


Figura 1.3: *Micela y otras estructuras de autoasociación de moléculas surfactantes* [6].

cias que son incompatibles con el solvente pueden solubilizarse [7, 8]. Mediante este mecanismo, las micelas se hinchan y se acercan al tamaño de una gota (1000 \AA ó $0,1 \mu\text{m}$). Si la concentración de surfactante se incrementa por encima de la CMC, aumenta el número de micelas hinchadas. Estas soluciones micelares se conocen con el nombre de *microemulsiones* aunque en un principio fueron consideradas emulsiones de gotas extremadamente pequeñas [9, 10]. Actualmente ese concepto ha cambiado por tres razones principales: Primero, es un sistema estable desde el punto de vista termodinámico, por lo que se forma espontáneamente con un descenso de energía libre. Segundo, se comporta como una fase única y presenta interfase definida al estar en equilibrio con agua y aceite. Tercero, muchas microemulsiones no pueden ser consideradas como dispersiones de gotas muy pequeñas, sino más bien como estructuras percoladas o bicontinuas [11] en las cuales no hay fase externa o interna, y no existe la posibilidad de una dilución como en una emulsión normal.

Salager y col. [12] conviene visualizar mejor las **microemulsiones** como *sistemas complejos de gran área interfacial entre microestructuras de agua y de aceite*, tales como el esquema bicontinuo (Fig. 1.4) propuesto por Scriven [11]. Es justamente la gran área interfacial que hace que el surfactante pueda disponer de un medio adecuado para satisfacer su afinidad dual, y por lo tanto producir un sistema con energía libre inferior a aquella de las fases separadas. Desde el punto de vista de aplicación, la importancia de estas estructuras radica en sus propiedades de alta solubilidad y baja tensión interfacial.

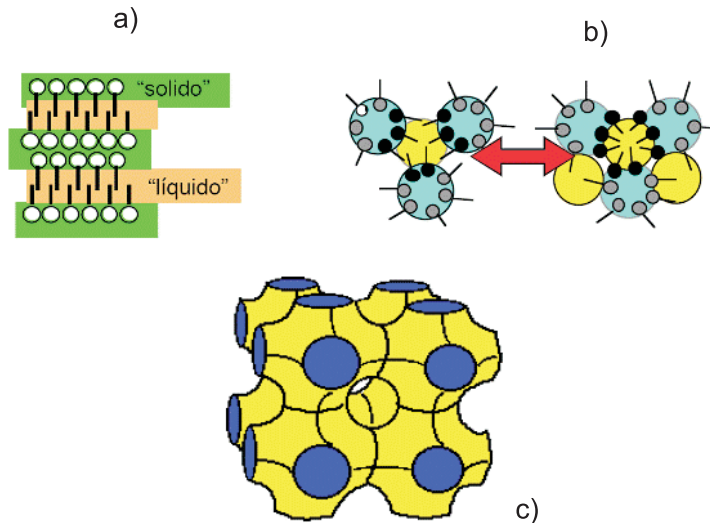


Figura 1.4: Modelos de estructura para microemulsiones: a) Sistema lamelar, b) mezcla de micelas y micelas inversas y c) sistema bicontinuo (superficie de Schwartz) [6].

A altas concentraciones de surfactante, si la autoasociación de moléculas de surfactante ocurre en un sistema de una sola fase solvente o en presencia de agua y aceite, puede darse la formación de estructuras con un grado de orden intermedio entre los líquidos y los sólidos cristalinos [13] denominados **crisales líquidos**. Estas estructuras se forman producto del empaquetamiento de las micelas debido al aumento de las interacciones intermicelares.

Los cristales líquidos, poseen una anisotropía óptica característica, provocando la **birrefringencia** al incidir sobre ellos una haz de luz polarizado. La **birrefringencia** es un fenómeno óptico por el cual al situar un cuerpo de estructura anisótropa entre dos polarizadores cruzados e iluminarlo a través del eje de los polarizadores, dicho cuerpo adquiere un aspecto brillante respecto a su entorno que permanece oscuro. Esto se produce porque dicho cuerpo desvía la luz polarizada que lo atraviesa permitiendo que gran parte del haz luminoso pase a través de un segundo polarizador. El resultado es que el cuerpo presenta un aspecto brillan-

te o iluminado. En contraposición, la luz que pasa por el entorno isotrópico, que carece de capacidad para desviarla no puede atravesar el segundo polarizador que se encuentra orientado perpendicular al primero, produciendo un aspecto opaco. La anisotropía de polarización es consecuencia evidente e inevitable de la anisotropía estructural propia de los cristales líquidos.

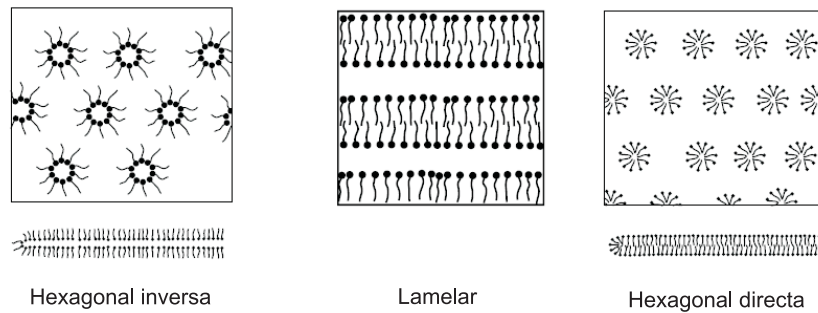


Figura 1.5: *Cristales líquidos hexagonal y lamelar* [5].

Las estructuras de cristal líquido comúnmente encontradas en los sistemas surfactante-aceite-agua son de tipo: lamelar, hexagonal y cúbica.

El **cristal líquido lamelar** (Fig. 1.5 y 1.6) es una mesofase ligeramente traslúcida y muestra propiedades semifluidas. Está conformado por una bicapa de moléculas de surfactantes con las partes hidrofóbicas (“colas”) orientadas hacia el interior de la estructura y las partes hidrofílicas dirigidas hacia el exterior. En el interior de la bicapa, es decir, entre las colas, existe un estado líquido en el cual el desorden prevalece, con un cierto grado de libertad entre las moléculas. Se puede por tanto decir que en un cristal líquido lamelar hay una alternancia de capas sólidas y de capas líquidas [5].

El **cristal líquido hexagonal** (Fig. 1.5 y 1.6), consiste en la disposición hexagonal de micelas cilíndricas. A nivel macroscópico, esta mesofase se asemeja a un gel transparente exhibiendo una viscosidad mayor que la del cristal líquido lamelar. Ambos tipos de cristales líquidos son anisotrópicos.

Los **cristales líquidos cúbicos** (Fig. 1.7) pueden poseer diferentes microestructuras, entre las cuales se encuentran la fase micelar cúbica, normal y reversa, formada por empaquetamiento de pequeñas micelas (normales o inversas) y la fase cúbica bicontinua. Son mesofases isotropas muy viscosas y transparentes [14]. Las **fases cúbicas bicontinuas** (Fig. 1.7) son estructuras donde las moléculas de surfactante forman agregados que abarcan el espacio tridimensional, formando una estructura porosa conectada en tres dimen-

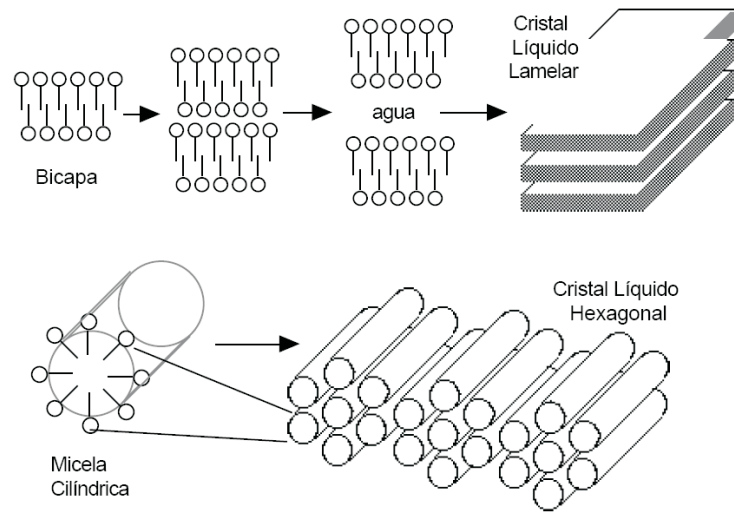


Figura 1.6: *Cristales líquidos hexagonal y lamelar* [6].

siones [5].

A excepción de la fase lamelar, la cual es simétrica alrededor de la mitad de la bicapa, las diferentes estructuras tienen su contraparte inversa en la cual las partes polar y no polar intercambian los roles [5].

Los sistemas surfactante-aceite-agua pueden contener cada una de estas estructuras dependiendo de la naturaleza de sus componentes y su composición. Tales conocimientos son los que llevan al desarrollo de las emulsiones y a sus diversas aplicaciones.

Las emulsiones O/W se caracterizan por tener un alta conductividad a diferencia de las emulsiones W/O. El valor de estas conductividades depende de la composición de los sistemas, pero en términos generales se observan diferencias de dos a tres órdenes de magnitud entre ambos tipos de emulsiones.

De acuerdo al tamaño, las emulsiones pueden clasificarse en dos grupos: **macroemulsiones**, con radio de gota entre 1 y 100 μm , y las **nanoemulsiones** con un radio entre 20 y 200 nm [1]. Estas también han sido denominadas emulsiones ultra-finas [15], microemulsiones inestables [16] o emulsiones submicrométricas [17, 18]. Estas denominaciones son legítimas pero no son usadas frecuentemente, y la terminología más aceptada y comúnmente utilizada para describir estas dispersiones de tamaño de gota pequeño es miniemulsión [19–22] o nanoemulsión [23–25].

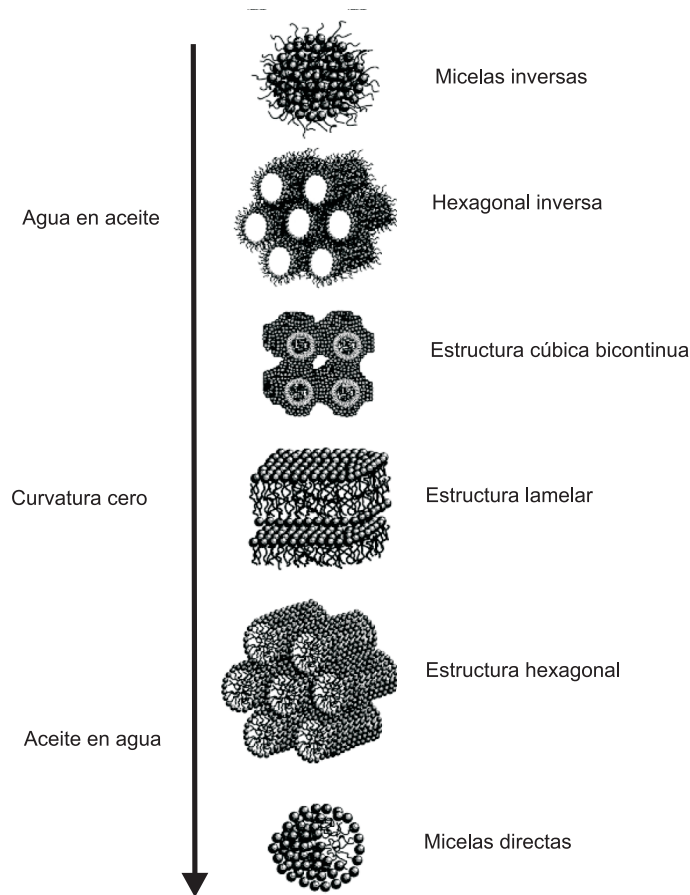


Figura 1.7: Estructura de las fases presente en un sistema con surfactante [5].

En las últimas décadas la producción de emulsiones ha ganado interés tanto desde el punto de vista fundamental como de aplicación, debido al amplio rango de productos y procesos tecnológicos en los que están involucradas. Emulsiones estables son utilizadas en un gran número de industrias, tales como: alimentos, farmacéutica, de cosméticos y de recubrimientos. Particularmente, el tamaño característico de las nanoemulsiones, su alta estabilidad cinética y transparencia óptica comparada con las emulsiones convencionales, le confieren ventajas de su uso en aplicaciones tecnológicas [26].

En el caso más general, las gotas de una emulsión interactúan con un potencial atractivo de van der Waals, el cual siempre está presente, y un potencial repulsivo que depende de la naturaleza química del surfactante. Cuando la repulsión predomina sobre la atracción, la emulsión tiende a ser estable, de lo contrario la emulsión se desestabiliza generalmente mediante la colisión de las gotas. Dependiendo de la estructura

molecular del surfactante empleado, éste proporcionará una barrera repulsiva entre las gotas de tipo electrostático y/o estérico, que retardará la degradación de la emulsión.

Los principales procesos a través de los cuales se desestabiliza una emulsión son los siguientes (ver Fig. 1.8):

1. **Formación de crema/sedimentación:** se debe a la diferencia de densidad entre los líquidos inmiscibles, la fase más liviana tiende a subir mientras que la pesada baja. En las emulsiones O/W las gotas de aceite flotan en la parte superior de la muestra, formando la capa de crema. En las emulsiones W/O ocurre el proceso contrario y se denomina *sedimentación*.
2. **Floculación:** es el proceso en el cual las gotas de la emulsión se agregan, sin ruptura de la película interfacial [3]. Ocurre cuando la fuerza neta atractiva entre las gotas supera la agitación térmica.
3. **Coalescencia:** es el proceso en el cual dos o más gotas de emulsión se fusionan para formar una gota más grande, y es un proceso irreversible. Para que ocurra la coalescencia, las fuerzas entre las superficies de las gotas deben ser tales que la película de fase continua que las separa, se haga suficientemente delgada tal que la ruptura de la película sea altamente probable.
4. **Maduración de Ostwald:** es un proceso de difusión molecular, en el que se transfiere materia desde las gotas más pequeñas a las más grandes y es producto de una diferencia de potenciales químicos entre las moléculas de las gotas de diferente tamaño.
5. **Inversión de fase:** se produce cuando las condiciones de la emulsión formada se cambian de tal manera que la fase continua pasa a ser fase dispersa y viceversa [27].

Las *macroemulsiones* están fuertemente afectadas por la gravedad lo que induce procesos como la *formación de crema* o *sedimentación*, junto con la *floculación* y la *coalescencia*. En el caso de las *nanoe-mulsiones*, las cuales en principio se ven menos afectadas por la gravedad, se ha reportado que el principal proceso de desestabilización es la *maduración de Ostwald* [28–33]; mientras que los procesos de *floculación* y *coalescencia* están, en principio, retardados.

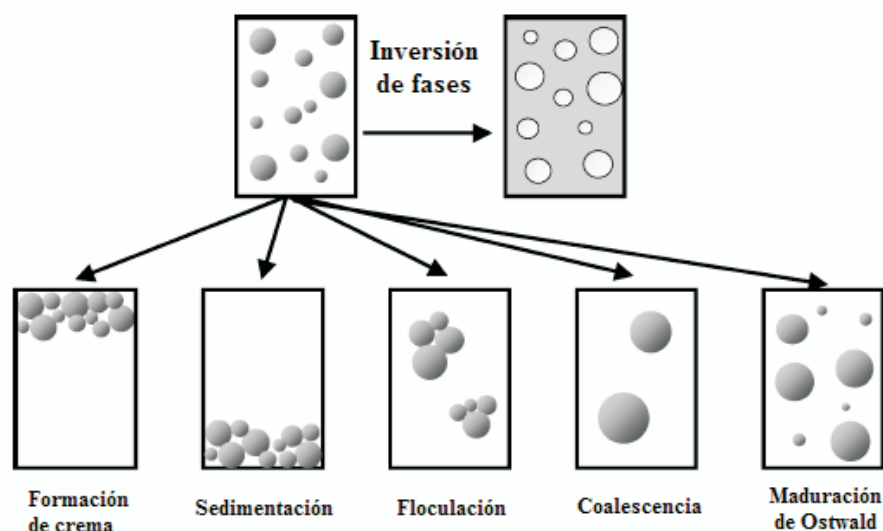


Figura 1.8: Procesos de desestabilización de emulsiones. [34]

1.1 Sistemas surfactante-aceite-agua

1.1.1 Variables fisicoquímicas

El comportamiento de fases de un sistema surfactante-aceite-agua depende de tres tipos de variables [35]:

1. **Variables de composición:** las que tienen que ver con la concentración de los componentes del sistema, por ejemplo: la concentración del surfactante y la relación agua-aceite (WOR o f_w).
2. **Variables de formulación:** se refieren a la naturaleza fisicoquímica de cada componente del sistema, estas son:
 - Salinidad de la fase acuosa
 - ACN: número de átomos de carbono del alcano. Cuantifica el carácter lipofílico del aceite.
 - Estructura química del surfactante: se caracteriza a través de algún parámetro que defina su afinidad por el agua y el aceite.
 - Tipo y concentración de alcohol.
 - Temperatura, en el caso de surfactantes no iónicos

3. **Variables físicas o externas:** por lo general se consideran como variables físicas la temperatura y la presión. La temperatura ejerce una influencia notable sobre los surfactantes no iónicos ya que modifica su afinidad relativa por el agua y el aceite. La presión no parece tener mucha influencia sobre estos sistemas.

1.1.2 Teoría de Winsor

Winsor caracterizó el balance hidrofílico-lipofílico de un surfactante a través del cociente entre la energía de interacción (por unidad de área) entre el surfactante y el aceite, y la energía de interacción (por unidad de área) entre el surfactante y el agua [36]. Esta relación la denominó R .

Si $R < 1$ las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa superan las interacciones entre el surfactante y la fase aceite, y por tanto se dice que el surfactante tiene un comportamiento hidrofílico. Tal situación corresponde con un diagrama triangular en el cual existen dos regiones (ver Fig. 1.9a-Triángulo (A)). La región superior consta de una fase en la que el agua, el aceite y el surfactante se mezclan para producir una fase homogénea. Mientras que la fase inferior consta de dos fases. Una fase acuosa que mayoritariamente contiene el surfactante dado su carácter hidrofílico, y un exceso de aceite. Esta situación corresponde con el diagrama de *Winsor tipo I* (WI). En la región bifásica de estos sistemas, se forma emulsiones O/W al agitarse vigorosamente.

Si $R > 1$ las interacciones entre el surfactante y la fase aceite superan las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa. El surfactante tiene un comportamiento lipofílico, porque tiende a solubilizarse en la fase aceite donde se forman micelas inversas. En este caso, el diagrama de fases tiene una forma parecida al WI pero en este caso las líneas de reparto de la región bifásica, indican que el surfactante está mayoritariamente disuelto en el aceite (ver Fig. 1.9a-Triángulo (E)). Al agitar el sistema en esta región bifásica se forman emulsiones W/O.

Para el caso de $R = 1$, se obtendrá una interfase de “curvatura cero”, lo que corresponde bien sea a estructuras de cristales líquidos o microemulsiones bicontinuas (ver Fig. 1.10). En este caso, el diagrama de Winsor se denomina tipo III. La representación triangular del diagrama de fases contiene, además de la zona superior de una fase, tres zonas de dos fases que rodean una zona central de tres fases (ver Fig. 1.9a-Triángulo (C)).

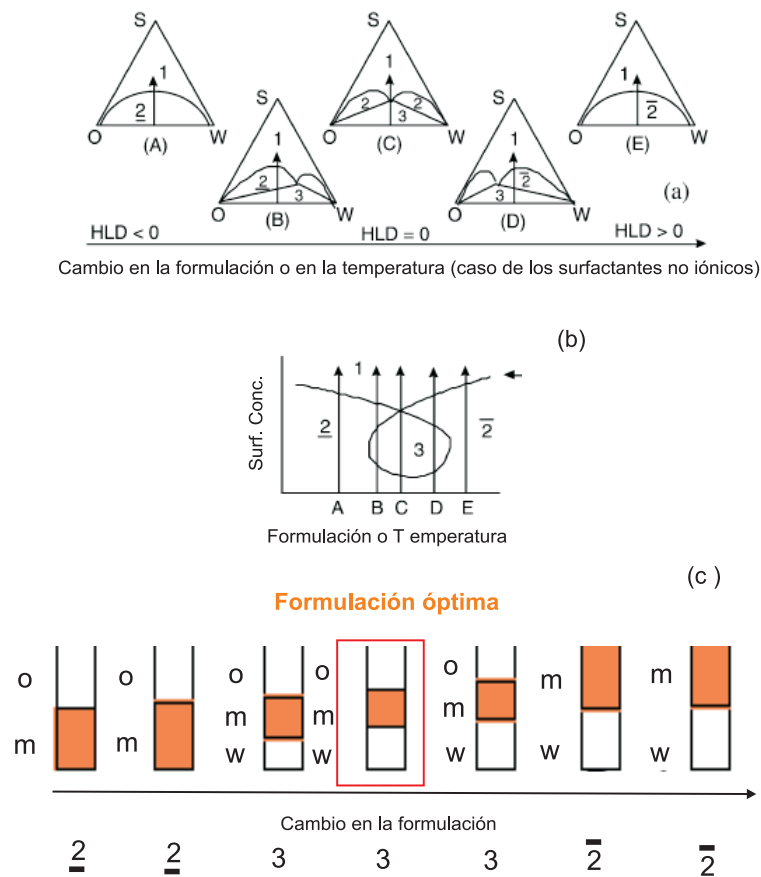


Figura 1.9: Barrido de formulación para sistemas surfactante-aceite-agua (relación agua/aceite (WOR)=1). Evolución del comportamiento de fases. (a) Diagramas ternarios de comportamiento de fases, (b) Diagrama Concentración de surfactante vs. Formulación y (c) Esquema experimental de un barrido de formulación. Se identifican las fases: O (fase oleosa), W (fase acuosa) y M (microemulsión). Comportamiento de fases tipo 2, 3 o 2-bar [37].

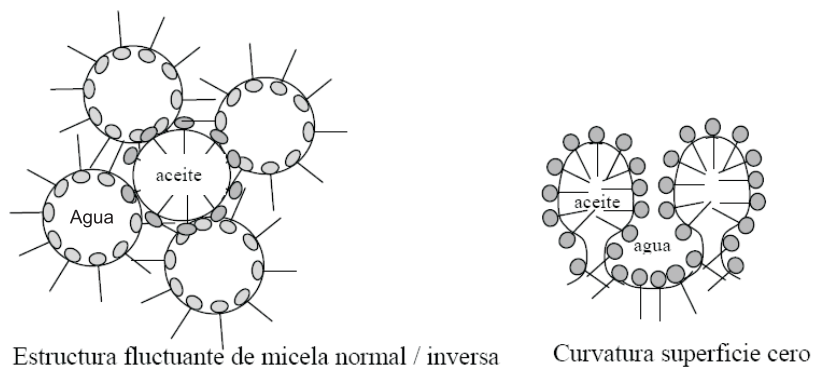


Figura 1.10: Modelos de microemulsión bicontinua y curvatura cero [38].

1.1.3 Formulación óptima

Salager et al. [12, 39–44] realizaron numerosos trabajos experimentales que implicaron barridos de las variables de formulación sobre las propiedades de los sistemas surfactante-aceite-agua (tensión interfacial y comportamiento de fases) como se muestra en la Fig. 1.11, y de las emulsiones resultantes. Encontraron que las variables de formulación y la temperatura afectan el comportamiento de fases, en respuesta a cambios en la afinidad del surfactante por una fase u otra, lo cual determina el tipo de emulsión y su estabilidad. Bajo ciertas circunstancias el sistema exhibe un comportamiento trifásico, con una microemulsión (fase donde encuentra la mayor cantidad de surfactante) en equilibrio con dos fases de exceso de agua y aceite. Al conjunto de valores de las variables de formulación con los cuales se obtiene éste sistema, se le conoce como “*formulación óptima*”. En este punto, el sistema exhibe un mínimo de tensión interfacial con valores ultrabajos (hasta $0,001 \text{ dinas cm}^{-1}$) [45] y la afinidad del surfactante está exactamente equilibrada tanto para la fase acuosa como para la fase oleosa. La Fig. 1.11 muestra que además un mínimo de estabilidad para la emulsión preparada a tales condiciones. La variación de conductividad desde valores altos a bajos indica que la inversión del tipo de emulsión se produce en la *formulación óptima*. Las condiciones para obtener

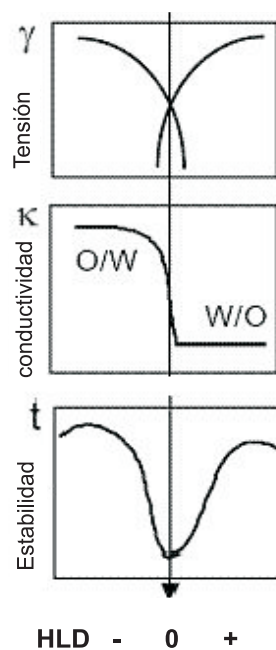


Figura 1.11: Variación las propiedades del sistema surfactante-aceite-agua en el equilibrio a lo largo de un barrido de formulación. [46]

una formulación óptima, se pueden describir mediante la siguiente relación empírica [12]:

$$\sum C_i X_i = 0 \quad (1.2)$$

Donde X_i representa una variable de formulación (y la temperatura), C_i son los coeficientes que ponderan cada una de las variables. Cambiando cualquiera de los valores de X_i del lado izquierdo de la Ec. 1.2, el resultado puede ser menor, mayor o igual a cero, inclinando la afinidad del surfactante hacia la fase acuosa, hacia ambas fases (zona de balance) o hacia la fase oleosa, respectivamente. Esta expresión lineal dio origen al concepto de formulación generalizada denominado, *Diferencia de Afinidad del Surfactante (SAD)* [12, 47, 48] o *Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD)* [41] alternativamente, una variable adimensional equivalente a SAD/RT .

Extensos estudios experimentales llevados a cabo tanto para sistemas con surfactantes iónicos como no iónicos, muestran que el concepto de HLD puede escribirse como una sumatoria de todas las variables de formulación:

- Para sistemas conteniendo un surfactante iónico, un n-alcano como aceite, cloruro de sodio, alcohol y agua [48]:

$$HLD = \ln S - KACN - f(A) + \sigma - a_T(\Delta T) \quad (1.3)$$

Donde σ es un parámetro característico del surfactante, $\ln S$ es el logaritmo natural de la salinidad en la fase acuosa (expresada en % en peso de NaCl), ACN o número de carbonos del alcano (parámetro característico de la fase oleosa), $f(A)$ es una función que depende del tipo y concentración del alcohol y ΔT indica la diferencia de temperatura respecto al valor de referencia (25°C). K , depende del tipo de grupo hidrofílico del surfactante y a_T es una función que depende de la temperatura.

- Para surfactantes no-iónicos de polióxidos de etileno se halló una relación similar [39]:

$$HLD = \alpha_l - EON + bS - kACN - \phi(A) + c_T(\Delta T) \quad (1.4)$$

Donde S , ACN y ΔT tienen el mismo significado anterior; mientras que $\phi(A)$ es función dependiente del tipo de alcohol y de su concentración, α_l es un parámetro dependiente del grupo lipofílico del surfactante, EON es el número promedio de grupos óxido de etileno (EO) por molécula de surfactante y b , k , c_T son constantes empíricas.

Gracias a las relaciones anteriores, la influencia de la formulación puede ser sintetizada a través de una sola *variable de formulación generalizada (HLD)*. Sea este valor de HLD positivo, cero o negativo, el

comportamiento de fases observado será tipo I, II o III (convención de Winsor [36]) o también $\underline{2}$, 3 o $\bar{2}$ [12]. $HLD = 0$ corresponde a la formulación óptima (comportamiento trifásico). Si el $HLD < 0$, (> 0) predomina la afinidad del surfactante por la fase acuosa (aceite) a baja concentración de surfactante y se manifiesta un comportamiento de fases tipo I (tipo II) [37].

Cambiando una variable de formulación se pueden inducir transiciones II-III-I o bien I-III-II, generalmente pasando a través del sistema de tres fases. Para estudiar estas transiciones, con surfactantes iónicos, la variable de formulación que generalmente se considera es la salinidad, tomando en cuenta la sensibilidad de la parte hidrofílica (carga neta) del surfactante con su entorno iónico; mientras que para los surfactantes no-iónicos, la temperatura es la variable de formulación apropiada debido a los cambios de solubilidad de estos surfactantes con la misma. En la Fig. 1.9 se pueden observar barridos de formulación (salinidad) y el correspondiente comportamiento de fases. En esta figura se pueden apreciar diagramas triangulares de composición, diagramas 2D (Concentración de surfactante vs. Formulación) y finalmente una representación de lo observado experimentalmente en tubos de ensayo.

1.1.4 Concepto de formulación generalizada (HLD)

El concepto de formulación generalizada se basa en que el potencial químico del surfactante en el sistema determina su comportamiento de fases. El potencial químico del surfactante en una fase se define como:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{C}{C^0} \quad (1.5)$$

En la Ec. 1.5, C representa la concentración del surfactante en determinada fase. El superíndice cero (0) indica que el valor C^0 corresponde a las condiciones de referencia escogidas. El primer término, μ^0 depende de la naturaleza de los componentes del sistema, así como de la temperatura y la presión (variables de formulación), variables independientes del tamaño del sistema. Por otra parte, el segundo término $\ln C/C^0$ depende de la concentración del surfactante en una fase dada (variables de composición) [37].

El término SAD representa la energía libre de transferencia de una molécula de surfactante desde la fase acuosa a la fase oleosa, lo cual es equivalente a la diferencia de potencial químico estándar del surfactante en la fase agua y en la fase aceite [44, 48]. Esta variable resulta de suponer el equilibrio del surfactante entre el agua y el aceite, y por tanto, de igualar la Ec. 1.5 para el surfactante en el agua μ_w y el aceite μ_o . Como resultado, la diferencia de potenciales químicos estándar queda expresada en función de la concentración del surfactante en cada una de las fases.

$$\text{SAD} = -\mu_o^0 - (-\mu_w^0) = \mu_w^0 - \mu_o^0 \quad (1.6)$$

El concepto SAD permite dar un sustento termodinámico a las relaciones empíricas anteriormente descritas. Así, el comportamiento de fases depende del potencial químico estándar del surfactante en cada fase, es decir, de su afinidad por cada fase, y tal afinidad es función de las variables de formulación del sistema.

1.1.5 Diagramas de fases de sistemas surfactante-aceite-agua

Gracias al concepto de variable de formulación generalizada introducido por *Salager et al.*, la influencia de la formulación puede ser manipulada a través de una sola variable. Esto implica una reducción en el número de grados de libertad que permiten describir el comportamiento de fases en una representación tridimensional de un sistema surfactante-aceite-agua con tres variables independientes: la formulación generalizada (HLD), y dos variables de composición, por ejemplo, la concentración de surfactante (Cs) y la relación agua-aceite (WOR) [37]. En este caso, la representación bidimensional se hace más sencilla por lo que es necesario mantener alguna de las variables constante y observar el comportamiento con respecto a las otras dos. Por tanto, se tienen tres tipos de diagramas bidimensionales (Fig. 1.12):

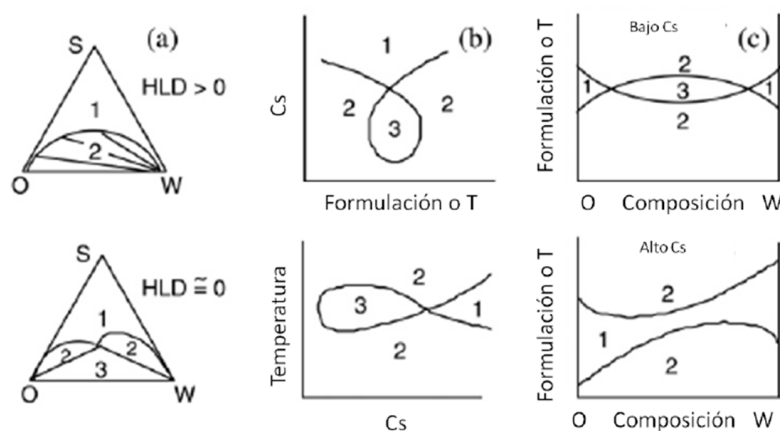


Figura 1.12: Comportamiento de fases de sistemas surfactante-aceite-agua representados en diferentes diagramas bidimensionales. Los números indican el número de fases de cada región. [37].

- **Diagrama Cs vs. WOR (a HLD constante):** generalmente se representa como un diagrama triangular. Los diagramas triangulares se han convertido en la representación bidimensional estándar de diagramas de fases de un sistema ternario surfactante-aceite-agua. El diagrama representaría las fracciones

de cada uno de los componentes del sistema. En el caso de sistemas de multicomponentes se emplea comúnmente el concepto de pseudofase según el cual, el agua representa una fase independientemente del número de sustancias disueltas en ella, y la mezcla de aceites se considera una sola fase al igual que las mezclas de surfactantes. (Fig. 1.12a).

- **Diagrama HLD vs. Cs (a WOR constante):** se representa el comportamiento de fases en un diagrama de formulación-concentración de surfactante. En la mayoría de los sistemas que contienen surfactantes no-iónicos, se selecciona la temperatura como variable de formulación. Estos diagramas se denominan, diagramas "tipo pescado" y son empleados para estudios preliminares de comportamiento de fases complejos (Fig. 1.12b).
- **Diagrama HLD vs. WOR:** en este tipo de diagramas se representa la variable de formulación vs. WOR a Cs constante. Numerosos estudios [12, 41–43] han demostrado que la mayoría de los sistemas surfactante-aceite-agua estudiados y las propiedades de las emulsiones resultantes, pueden representarse mediante un diagrama de este tipo (Fig. 1.12c).

La selección del tipo de diagrama depende de la aplicación, es decir, de las dos variables que sean más determinantes para un caso particular [37].

Es importante destacar que el comportamiento de fases puede ser más complejo que los indicados en la Fig. 1.12, debido a las impurezas del surfactante o bien, para mezclas de surfactantes o surfactantes y co-surfactantes (Fig. 1.13). La situación puede ser tan compleja hasta el punto de obtener cristales líquidos.

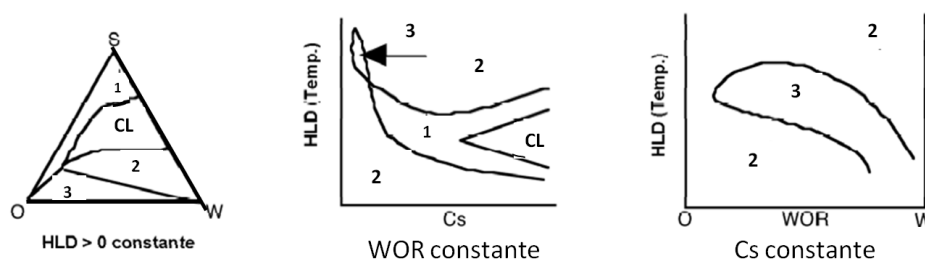


Figura 1.13: Diagramas bidimensionales para mezclas de surfactantes o surfactantes y co-surfactantes, en presencia de cristales líquidos (CL) [49].

En la determinación de diagramas de fase, el primer paso es la observación macroscópica del número de fases presente en cada uno de los sistemas con distinta composición y posteriormente la dispersión de la luz normal y luz polarizada, para distinguir entre fases isotrópicas y anisotrópicas. Adicionalmente, es muy útil

el empleo de medidas de conductividad de las emulsiones preparadas a cada composición, para evaluar las zonas donde se presentan dispersiones con fase externa acuosa u oleosa.

En la Tabla 1.1 se muestran las principales nomenclaturas empleadas para identificar las fases sobre un diagrama de fases para un sistema surfactante-aceite-agua [50].

Tabla 1.1: *Nomenclatura de algunas de las fases en sistema surfactante-aceite-agua.*

W	Agua
O	Aceite
W_m, L_1	Fase micelar directa o microemulsión O/W
O_m, L_2	Fase micelar inversa o microemulsión W/O
H_1/H_2	Mesofase de cristal líquido hexagonal directa/inversa
V_1	Mesofase de cristal líquido cúbico bicontinuo
L_α	Mesofase de cristal líquido lamelar
$D, \mu E, ME$	Microemulsión bicontinua
D', L_3	Fase tipo esponja (estructura bicontinua con bicapas frecuentemente interconectadas)
M_{LC}, M	Región multifásica con equilibrio no determinado
I, II, III	Región mono-, bi- o trifásica
V	Vesículas

1.1.6 Mapas de formulación-composición

La inversión de una emulsión puede deberse al cambio en las condiciones fisicoquímicas o a una variación en la composición en algunas de las fases. Si todos los efectos de la formulación pueden ser agrupados en una sola variable de formulación (HLD), es posible representar las propiedades tanto de los sistemas en el equilibrio como las emulsiones resultantes sobre un *mapa de formulación-composición*. Basados en múltiples estudios previos, *Salager et al.* [41] sugieren un mapa bidimensional generalizado, representado en la Fig. 1.14 con una línea de inversión que separa a las regiones donde las emulsiones O/W y W/O son obtenidas. El mapeo del tipo de emulsión se realiza por medidas de conductividad. Para $HLD > 0$, el comportamiento de fases en el equilibrio es tipo WII y se pueden obtener emulsiones W/O. Esto se cumple para las regiones A^+ y B^+ , sin embargo en la región C^+ se produce una emulsión O/W “anormal” debido a que la fracción de aceite es muy baja para constituirse como la fase continua. Este tipo de emulsiones obtienen

das en C^+ a menudo son emulsiones múltiples tipo W/O/W. Para $HLD < 0$ el comportamiento de fases es tipo WI. A^- y C^- son regiones de emulsiones O/W y B^- es una región de emulsiones W/O “anormales”. La importancia de este tipo de diagramas radica en que cada región está asociada a un tipo de emulsión

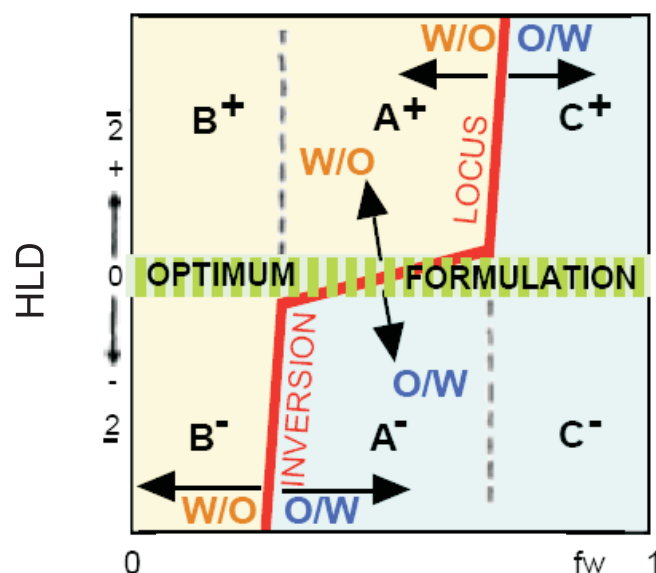


Figura 1.14: Mapa de inversión Formulación vs. f_w . Representación de la línea de inversión de la emulsión y regiones favorecidas para la formación de emulsiones O/W y W/O [41].

así como con su estabilidad, tamaño de gota y viscosidad [37, 46]. Adicionalmente el mapa permite mostrar la zona de formulación óptima, que idealmente se ilustra como una franja alrededor de $HLD=0$; pero que comúnmente tiene un comportamiento más complejo.

La Fig. 1.15 muestra que en la medida que nos aproximamos a la zona de tres fases, la estabilidad va disminuyendo. La razón de la alta inestabilidad en esta región no está muy clara. Como la zona trifásica presenta tensiones interfaciales mínimas, se cree que las gotas son muy deformables debido a la gran concentración de surfactante. Hay estudios que establecen que en esta zona el surfactante queda atrapado en la microemulsión, debido a un proceso espontáneo, ya que su potencial químico es menor en esta región que en cualquiera de las fases [42]. En este caso el surfactante preferiría estar en una fase aparte y no adsorberse a las interfases de las gotas O/W o W/O. Otros autores proponen que la rápida coalescencia en esta zona resulta de la formación de una microemulsión o puentes de cristal líquidos entre las gotas. También existe evidencia de que tal comportamiento puede deberse a la inestabilidad de la película interfacial [51].

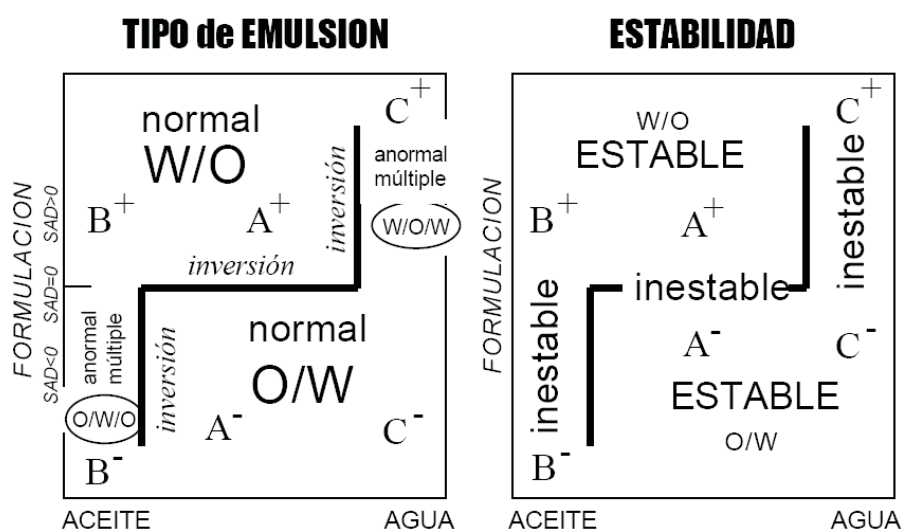


Figura 1.15: Diagrama bidimensional Formulación vs. fracción en peso de agua (f_w) del comportamiento de fases. Estabilidad de las regiones alrededor de la zona de inversión [46].

Curvas de isoestabilidad

Como un co-producto del estudio de formulación óptima, *Salager y col.* [12, 41–43, 48] encontraron una relación interesante entre la composición de las macroemulsiones y su estabilidad. Para estudiar la estabilidad de las macroemulsiones, los sistemas preparados en el estudio de comportamiento de fases fueron emulsificados bajo un protocolo establecido y se evaluó su estabilidad midiendo el tiempo en el cual se separa una fracción de volumen de la fase aceite o de la fase acuosa (V_c) con respecto al volumen de total de dicha fase en el sistema (V_∞). Con la data de los tiempos de desestabilización de acuerdo al criterio anterior, se trazaron curvas de isoestabilidad en las regiones de emulsiones *O/W* y *W/O*, alrededor de la zona trifásica. La Fig. 1.16 muestra las curvas de isoestabilidad de macroemulsiones kerosén-agua sobre un diagrama de inversión empleando dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante. La estabilidad se mide en función del $\log(\text{tiempo})$ de separación de dos tercios ($2/3$) del volumen de fase coalescida. De acuerdo a la Fig. 1.16, las emulsiones *O/W* cuya composición está más cerca a la zona de inversión son menos estables. El sistema representado en este mapa es similar al empleado en esta tesis pero en nuestro caso se emplearon dodecano (C_{12}) e isopentanol, mientras que en el caso reportado utilizaron kerosene ($EACN = C_{11}$) y n-pentanol, respectivamente. Estos mapas permiten establecer la estabilidad relativa para un mismo sistema de acuerdo a la variable de formulación generalizada y su composición; pero no dan cuenta del mecanismo mediante el cual la emulsión se desestabiliza. Por otro lado, este tipo de diagramas sólo se ha reportado para macroemulsio-

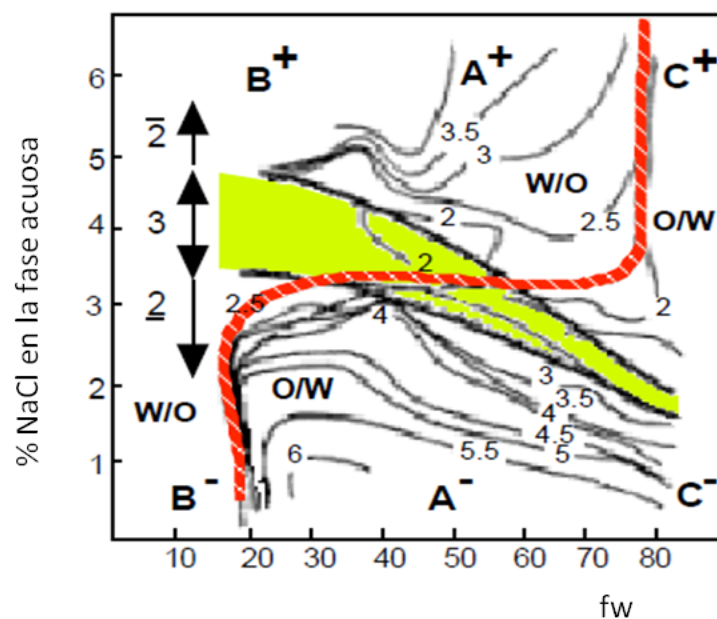


Figura 1.16: Contornos de isoestabilidad sobre un mapa de formulación-composición ($[SDS] = 2 \times 10^{-2} M$, $[n\text{-pentanol}] = 5\%$, kerosene ($EACN = C_{11}$)). [45]

nes. Entre las contribuciones de este trabajo se encuentra el trazado de curvas o regiones de isoestabilidad no sólo para macroemulsiones sino para nanoemulsiones O/W sobre el mapa formulación-composición del sistema estudiado, las cuales no se encuentran reportadas en la bibliografía. Adicionalmente, el estudio de estabilidad de emulsiones cerca de la zona trifásica aportará información que facilite a futuro la comprensión del origen de la alta inestabilidad en esta zona.

1.2 Preparación de emulsiones

La formación de una emulsión trae como resultado un incremento de área interfacial, y con ello un aumento de la energía libre de Gibbs. En consecuencia, la energía requerida para su formación puede ser suministrada al sistema de al menos de tres maneras: mecánicamente por una fuente externa, por transferencia de masa de una fase a otra favorecida por las bajas tensiones interfaciales de los sistemas con microemulsiones y por

cambios en la curvatura espontánea del surfactante [49].

El primer método es el más comúnmente utilizado e implica que la energía sea suministrada por una fuente externa en forma de cizalla. Esto incluye equipos de mezclado o agitación a partir de los cuales se obtienen gotas de tamaño macrométrico. Ahora bien, en el caso de las nanoemulsiones, la energía requerida es aún mayor. Esta energía puede ser suministrada mecánicamente por dispositivos como homogenizadores ultrasónicos y microfluidizadores (*métodos de alta energía*). En virtud de que esto implica un mayor consumo y gasto económico, los esfuerzos se han concentrado en desarrollar los denominados *métodos de baja energía*.

1.2.1 Métodos de baja energía para la preparación de nanoemulsiones

El punto de partida de los métodos de emulsificación de baja energía para obtener emulsiones finas, se basa en el hecho de que un cambio en la formulación induce cambios en la afinidad entre los componentes del sistema. Tales cambios inducen transiciones de fase que se caracterizan por una mezcla parcial de los componentes, lo cual facilita su emulsificación final.

En virtud de la necesidad de desarrollar métodos de preparación que impliquen bajos costos, la síntesis de nanoemulsiones se ha enfocado en el desarrollo de procedimientos que hagan uso de la energía química disipada durante los procesos de emulsificación. Existe una gran controversia acerca de esta clasificación, ya que ha medida que ha transcurrido la investigación en esta área, se profundiza el conocimiento sobre los sistemas surfactante-aceite-agua y las propiedades derivadas de conocer su comportamiento de fases. A partir de esto, es posible controlar y manipular las condiciones fisicoquímicas y de composición de los sistemas, en función de obtener las nanoemulsiones con las características deseadas. La clasificación más encontrada en la bibliografía divide a estos métodos en tres: *emulsificación espontánea o autoemulsificación* [52, 53], *inversión de fase (PIT y PIC)* [28, 54, 55] y *punto de inversión de una emulsión (EIP)*. Por otra parte, en la literatura encontramos que la emulsificación producto de la inversión dinámica de fase sobre un mapa de formulación-composición, implica un cambio en la diferencia hidrofílica-lipofílica (HLD) de un sistema, bien sea por cambios de temperatura o de composición. Dentro de la inversión dinámica, los métodos de inversión de fase se clasifican en: *inversión transicional y catastrófica* [56], los cuales corresponden a los métodos de inversión de fase y EIP, respectivamente.

Emulsificación espontánea

La emulsificación obtenida por dilución generalmente a temperatura constante y sin cambios en la curvatura espontánea del surfactante se denomina en la bibliografía autoemulsificación y se hace énfasis en que el sistema no experimenta una transición de fase durante el proceso. La aplicación de este método puede variar de diferentes maneras: la composición de las fases orgánicas y acuosas; el ambiente fisicoquímico (temperatura, pH, fuerza iónica) y las condiciones de mezclado (velocidad de agitación, velocidad y orden de adición). Una manera común de preparar nanoemulsiones O/W por autoemulsificación es diluir una microemulsión O/W en agua. Las nanogotas se forman producto de que la microemulsión deja de ser estable termodinámicamente debido a la dilución, ya que la concentración de surfactante deja de ser lo suficientemente alta para mantener la condición de tensión interfacial ultrabaja requerida ($\gamma < 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$) para la estabilidad termodinámica. Estudios sistemáticos sobre la formación y estabilidad de nanoemulsiones obtenidas por dilución de microemulsiones O/W han sido reportados en sistemas *agua/SDS/n-alcanol/hidrocarburo* [29, 57–60].

Se ha propuesto que el mecanismo de formación de nanoemulsiones por este método es producto del movimiento de un componente miscible en agua (solvente o surfactante) desde la fase orgánica hacia la fase acuosa [61]. Inicialmente las fases acuosa y orgánica están mezcladas. Tras la mezcla, el solvente soluble en agua o el surfactante se mueve desde la fase orgánica a la fase acuosa lo cual crea una turbulencia fuerte en la interfase aceite-agua. Adicionalmente, el rápido movimiento de los componentes miscibles en agua hacia la fase acuosa, causa un incremento del área interfacial agua-aceite, lo que favorece la formación espontánea de gotas de aceite rodeadas por fase acuosa a través de un proceso incipiente [34] (ver Fig. 1.17).

Métodos de inversión de fase

En los *métodos de inversión de fase* se hace uso de la energía química disipada durante la emulsificación producto de un cambio en la curvatura espontánea de las moléculas de surfactante, de negativa a positiva (obteniendo nanoemulsiones O/W) o de positiva a negativa (para obtener nanoemulsiones W/O). Este cambio de curvatura espontánea del surfactante se alcanza cuando se varía la composición a temperatura constante (*método de inversión de fase por composición, PIC*) o variando la temperatura sin cambios en la composición (*método de inversión de fase por temperatura, PIT*).

El *método PIC* consiste en la adición progresiva de uno de los componente (agua o aceite) sobre una mezcla de otros dos componentes (aceite/surfactante o agua/surfactante, respectivamente). De esta manera,

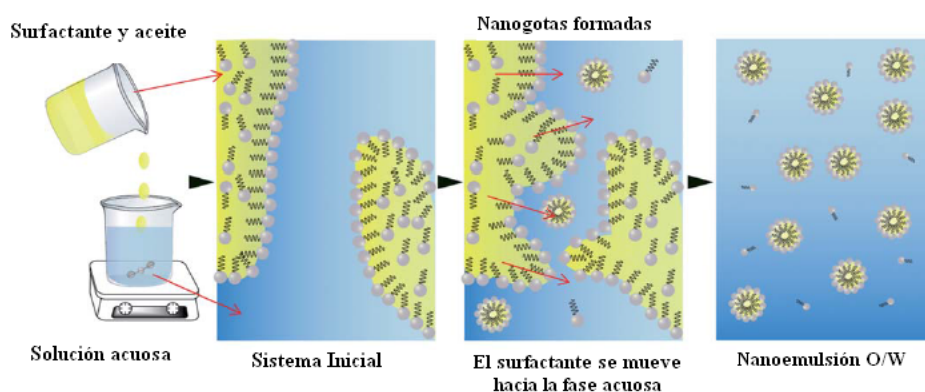


Figura 1.17: Mecanismo de emulsificación espontánea propuesto [34].

para obtener nanoemulsiones O/W, el agua es añadida a una mezcla de aceite y surfactante [55, 62–65]. Por otro lado, para obtener nanoemulsiones W/O se obtienen por adición de aceite a una mezcla de agua y surfactante [66]. Algunos de los mecanismos propuestos para las transiciones de fase a temperatura constante son: (a) la partición del alcohol del aceite a la fase acuosa, lo cual induce cambios de las condiciones de lipofílicas a hidrofílicas [67, 68]; (b) reacciones químicas que convierten a los surfactantes lipofílicos en hidrofílicos [30]; (c) un decrecimiento repentino de la fuerza iónica en sistemas con surfactante iónico [59, 60, 69] y (d) un aumento del grado de hidratación de las cadenas de óxidos de etileno de surfactantes no-iónicos tipo polióxido de etileno, etc [1, 25, 32, 33, 62, 64, 70]. El cambio de curvatura espontánea de W/O a la configuración O/W evidencia una disminución de la capacidad de solubilización del aceite en la microemulsión por lo que puede ocurrir una sobresaturación, dando lugar a la formación de gotas por nucleación de aceite [63].

El **método PIT** está basado en los cambios de solubilidad de los surfactantes no-iónicos etoxilados con la temperatura. A bajas temperaturas el surfactante es hidrofílico; sus cadenas de polióxidos de etileno están hidratadas lo que le confiere un volumen mayor en comparación con la sección lipofílica de la molécula. En términos de la topología de la molécula de surfactante y de la curvatura de sus interfases se dice que la monocapa de surfactante tiene una curvatura espontánea positiva, tendiendo a formar microemulsiones O/W (W_m) en el equilibrio, la cual puede coexistir con un exceso de aceite ($W_m + O$). Con el incremento de

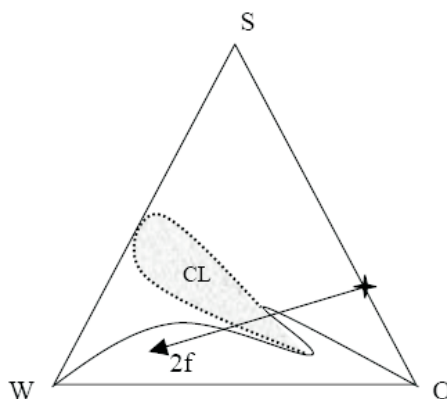


Figura 1.18: *Proceso de emulsificación por inversión de fases por composición. Adición de agua a una mezcla de surfactante y aceite (*) para obtener una emulsión O/W en la región de 2 fases (2f). En este ejemplo, una región de cristal líquido (CL) es atravesada durante preparación.* [71].

la temperatura ocurre la deshidratación de las cadenas de polióxidos de etileno lo cual hace al surfactante más lipofílico. En consecuencia, la curvatura espontánea se hace negativa, por lo cual aparecen las fases de microemulsión W/O (O_m) que a su vez, pueden coexistir con fases acuosas en exceso ($O_m + W$). En términos de energía libre, a la temperatura de inversión de fase (o temperatura HLB), se balancea la afinidad del surfactante por la fase acuosa y oleosa ($HLD = 0$). Bajo esta condición, la curvatura espontánea tiende a cero y se constituye una estructura planar termodinámicamente estable conteniendo cantidades comparables de agua y aceite. Aparecen microemulsiones bicontinuas (D) o fases de cristal líquido lamelar (L_α), dependiendo de la concentración de surfactante en el sistema. Estas fases pueden coexistir con fases aceite y agua en exceso ($W + D + O$) o ($W + L_\alpha + O$) [54].

Método de inversión de una emulsión o emulsificación catastrófica

Punto de inversión de una emulsión (EIP): este método se basa en el cambio de un tipo de emulsión a otro (es decir, de O/W a W/O y viceversa) a través de una inversión de fase catastrófica [37, 56], a diferencia de una inversión transicional como ocurre en el caso de los métodos PIT y PIC. En este caso, se prepara una emulsión W/O con una alta relación aceite/agua empleando un surfactante en particular. Sobre esta emulsión, se añade agua mientras el sistema está bajo agitación continua. Por encima de un contenido crítico de agua, la concentración de gotas de agua es tan alta que se empaquetan muy estrechamente y la emulsión alcanza

un punto de inversión en el que cambia de W/O a O/W. El tamaño de gota final depende de las variables de preparación [72].

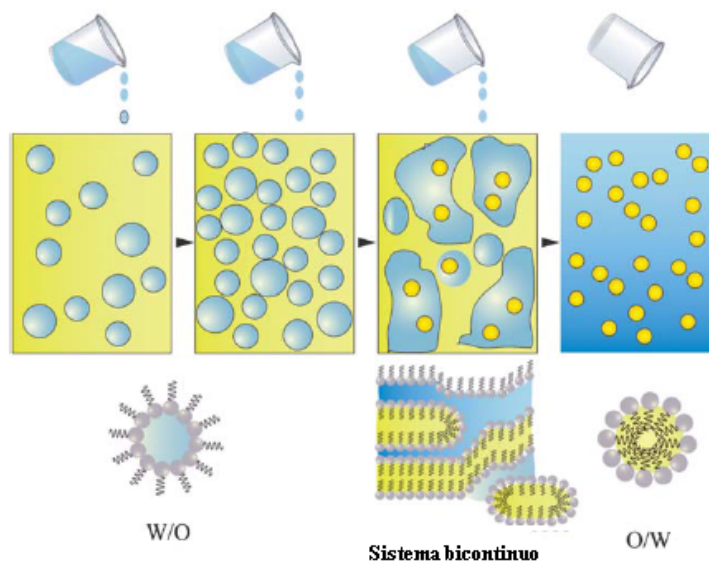


Figura 1.19: *Mecanismo de emulsificación por inversión de fase catastrófica* [34, 72]

Es de hacer notar, que recientemente se han reportado métodos de preparación de nanoemulsiones donde se combinan la autoemulsificación y la inversión de fase. Particularmente, Wang et. al. [63] reportó un método al que denominó *proceso de emulsificación en dos-etapas a temperatura constante*. En la primera etapa, prepararon un sistema concentrado a una composición fija tal que en el equilibrio presentara una microemulsión bicontinua o una fase de cristal líquido lamelar. En la segunda etapa, este sistema fue diluido con agua hasta formar una nanoemulsión. Durante este proceso la curvatura espontánea del surfactante pasó de cero a positiva. Este método fue empleado para la preparación de nanoemulsiones en esta tesis.

El conocimiento del comportamiento de fases es crucial para el desarrollo de estos métodos de baja energía, ya que las fases involucradas durante la emulsificación determinan el tamaño de gota y la polidispersidad del sistema. En general, la formación de nanoemulsiones se atribuye a inestabilidades de las fases durante la emulsificación, donde la presencia de cristales líquidos lamelares o microemulsiones bicontinuas pudieran jugar un rol importante junto con las bajas tensiones interfaciales, en los puntos de transición. Adicionalmente a la dependencia del comportamiento de fases del sistema y la formulación, la obtención

de nanoemulsiones también depende de las variables de preparación como: agitación, tiempo de emulsificación, velocidad, orden de adición de los componentes, entre otras; especialmente en aquellos casos donde están presente fases viscosas como los cristales líquidos.

1.3 Cinética de degradación de emulsiones

El término "estabilidad de emulsiones" se refiere a la capacidad de una emulsión de resistir cambios en sus propiedades físicas en el tiempo. Sin embargo, es importante identificar el mecanismo responsable de la desestabilización, ya que esto determinará la estrategia para mejorar su estabilidad a largo plazo. Las macro y nanoemulsiones son sistemas fuera del equilibrio que tienden a la separación de fases a través de los mecanismos de desestabilización típicos de las emulsiones: formación de crema, floculación, coalescencia y maduración de Ostwald. Estos procesos pueden presentarse simultánea o consecutivamente, y no son independientes el uno del otro. Adicionalmente, están influenciados por factores como la polidispersidad, la partición de las moléculas de surfactante entre las fases, la formación de estructuras durante la agregación y la deformación de la superficie de las gotas. La interrelación entre los mecanismos podemos verla, en algunos ejemplos: un incremento en el tamaño de gotas o agregados de gotas debido a floculación, coalescencia o maduración de Ostwald promoverá un aumento de la inestabilidad de las gotas por gravedad, por lo que se favorecerá la formación de crema. A su vez, si se induce el contacto entre las gotas producto de la gravedad o de la floculación, estas son susceptibles de coalescer [34]. En consecuencia, el mecanismo responsable de la variación de propiedades macroscópicas de una emulsión, no necesariamente es el mecanismo que inició la inestabilidad en un principio. Más aún, puede ser causado por un fenómeno predominante o una combinación de varios fenómenos contribuyentes [73]. Esta particularidad es lo que hace difícil la caracterización y cuantificación de los mecanismos de desestabilización en emulsiones.

En general podemos decir, que las nanoemulsiones por su pequeño tamaño de gota, tienen mayor área interfacial por lo que se requiere una mayor cantidad de surfactante para estabilizarlas. La gravedad ejerce un pequeño efecto sobre las gotas de las nanoemulsiones (al menos en los primeros tiempos), pero el movimiento browniano y la atracción entre las mismas daría la fuerza impulsora para que se produzca la floculación y luego la coalescencia de las gotas. Por otro lado, la presión de Laplace dentro de las gotas nanométricas es muy grande, por lo que son difíciles de cizallar y de elongar a menos que en la interfase la tensión sea muy baja. La presión de Laplace trae como consecuencia una diferencia de potencial químico

co entre las moléculas de las gotas de distinto tamaño, lo cual promueve la difusión molecular a través del solvente. Por otro lado, mientras gotas grandes ($r > 50\mu m$) se deforman durante la floculación, gotas pequeñas ($r < 1\mu m$) son renuentes a deformarse por su alta presión de Laplace [74]. De acuerdo a simulaciones de estabilidad de emulsiones, un umbral de deformación se manifiesta alrededor de $2,5\mu m$. Gotas con radios más pequeños a este valor se comportarán en su mayoría como gotas no deformables [74–77]. Cuando se da la deformación ocurre un drenaje de la película interfacial entre las gotas que toma un tiempo finito [75, 78, 79]. Aunque el proceso de coalescencia puede ser extremadamente complejo, la deformación permite distinguir entre floculación y coalescencia. Sin embargo, si dos gotas no se deforman durante la aproximación, el final del proceso de floculación y el comienzo de la coalescencia no pueden ubicarse, por lo que una evaluación del tiempo de floculación de gotas no deformables incluirá el efecto del proceso de coalescencia.

1.3.1 Formación de crema (efecto gravitatorio)

La *formación de crema* en emulsiones O/W es un proceso que se produce por la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la fase continua. En general, las gotas en una emulsión tienen una densidad diferente a la del líquido que las circunda, por lo que la gravedad actúa sobre ellas [3, 80]. La densidad de la mayoría de los aceites varía entre 0,6 y 0,9 gcm^{-3} , lo cual genera una sustancial cantidad de crema y con ello, la agregación y el crecimiento de las gotas [81].

Es bien sabido que las gotas de una emulsión experimentan una fuerza de flotación constante, producto de la competencia entre el efecto gravitatorio y la ley de Arquímedes:

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_2 - \rho_1)g_r, \quad (1.7)$$

donde r es el radio de la partícula, g_r la aceleración de gravedad y ρ es la densidad; los subíndices 1 y 2 se refieren a la fase continua y dispersa, respectivamente. Para la formación de crema, la diferencia $\rho_2 - \rho_1$ es negativa.

Una partícula que se mueve en un fluido con velocidad constante v , experimenta un roce proporcional a su velocidad:

$$F_v = -fv. \quad (1.8)$$

La magnitud del roce a dilución infinita puede calcularse y para una gota esférica de radio r es aproximadamente igual a:

$$f = 6\pi\eta r. \quad (1.9)$$

Si el movimiento de la partícula es únicamente producto del efecto gravitatorio, la fuerza viscosa de la Ec. 1.8 equilibra el roce con el solvente luego de un tiempo muy corto, alcanzándose una velocidad terminal:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_2 - \rho_1)g_r = 6\pi\eta r v. \quad (1.10)$$

De lo cual resulta que la velocidad "terminal" de la partícula es igual a:

$$v = \frac{2\Delta\rho g_r r^2}{9\eta}. \quad (1.11)$$

Siendo la velocidad de formación de crema de las gotas directamente proporcional a la diferencia de densidades entre las fases y al cuadrado de su radio. Si multiplicamos la Ec. 1.11 por el tiempo transcurrido, se obtiene el desplazamiento de la gota:

$$\Delta L = v\Delta t = \frac{2\Delta\rho g_r r^2}{9\eta}\Delta t. \quad (1.12)$$

Así, la gravedad origina un gradiente de gotas en dirección vertical, seguida de la aparición de una frontera distinguible que separa la capa superior de la crema de la zona inferior de emulsión clarificada [82]. Las Ecs. 1.11 y 1.12 permiten por tanto cuantificar la estabilidad de la emulsión respecto a su tasa de formación de crema. En general, las gotas interactúan a distancia entre sí, debido al movimiento del líquido circundante (interacción hidrodinámica), lo cual genera correcciones a la Ec. 1.12 que dependen de la fracción de volumen de las gotas en la emulsión.

Si vemos la dependencia de la velocidad de formación de crema con el radio (Ec. 1.11), nos damos cuenta que este fenómeno está presente más significativamente en las macroemulsiones que en las nanoemulsiones. Según estas ecuaciones, la tasa de formación de crema de nanoemulsiones es despreciable (en ausencia de agregación). Así una gota de dodecano con un radio de 100 nm situada en el fondo de un recipiente lleno de agua de 10cm de altura, requería 208 días en llegar al tope. A pesar de ello, con frecuencia se observa que una nanoemulsión iónica forma crema en 3 días, lo cual evidencia la ocurrencia de otros fenómenos adicionales [73].

1.3.2 Agregación de gotas

Las nanoemulsiones típicamente tienen una mayor estabilidad a la agregación de gotas (floculación y coalescencia) que las macroemulsiones debido a la influencia de su pequeño tamaño de partícula. En el caso más general, las moléculas que constituyen las gotas interactúan con un potencial atractivo V_A (que siempre está presente), y una fuerza repulsiva que depende de las características de la superficie de las gotas. De acuerdo a la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [83–85], el potencial total, $V_T = V_A + V_E$ (Fig. 1.20) entre las partículas es el resultado del potencial de van der Waals, V_A y un potencial repulsivo, V_E . Este potencial total muestra un mínimo primario, una barrera repulsiva y un mínimo secundario (ver Fig. 1.20). La floculación en el mínimo primario se considera irreversible debido a la fuerza atractiva de van der Waals a corta distancia. En general, la magnitud de ambos potenciales, atractivo y repulsivo tienden a incrementarse con el tamaño de gota. El inicio de la desestabilización se inicia cuando el máximo de la barrera repulsiva es igual a cero. Barreras repulsivas diferentes de cero le confieren a los sistemas estabilidad cinética contra la floculación irreversible [86, 87]. La **floculación** es el proceso durante el cual dos o más gotas se

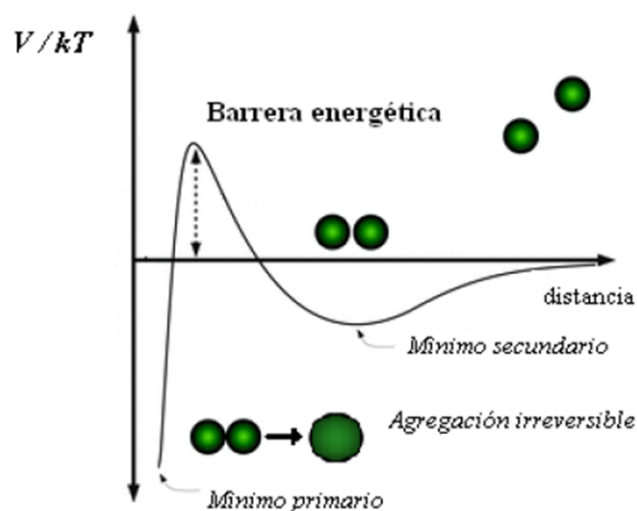


Figura 1.20: Potencial de interacción total entre gotas.

asocian manteniendo su integridad individual. La tendencia de las gotas a flocular se da principalmente por el balance entre las fuerzas de interacción atractivas y repulsivas que actúan entre las gotas: si las fuerzas atractivas dominan, entonces las gotas tenderán a agregarse [88]. La floculación usualmente promueve la

formación de crema, ya que favorece la formación de agregados más grandes. Por otro parte, la floculación es un paso previo a la coalescencia [89].

Smoluchowski [90] desarrolló una teoría para la floculación irreversible de partículas sólidas de igual tamaño suspendidas en un líquido, cuyo movimiento es producto *–exclusivamente–* de su interacción térmica con el solvente. De acuerdo con Smoluchowski, el movimiento Browniano de las partículas promueve colisiones que generan su unión irreversible. La concentración numérica de flóculos de k partículas existentes en la dispersión luego de transcurrido un tiempo t , $n_k(t)$, resulta de la competencia entre el número de flóculos de tamaño k producido por el choque de agregados más pequeños de tamaño i y j tal que $i + j = k$, y el número de flóculos de tamaño k que se pierde por colisiones con agregados de cualquier otro tamaño:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=k-i}^{i=k-1} k_{ij} n_i(t)n_j(t) - n_k(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{ik} n_i(t). \quad (1.13)$$

El kernel de la Ec. 1.13 es un conjunto de tasas de coagulación de agregados de tamaño i y j , k_{ij} . Suponiendo que las velocidades de floculación para todos los agregados de diferentes tamaños son iguales ($k_{ij} = k_f$), Smoluchowski dedujo una expresión analítica muy sencilla para el cambio en el número total de agregados como una función del tiempo, n .

$$n = \frac{n_0}{1 + k_f n_0 t}, \quad (1.14)$$

donde, $n_0 = n(t = 0)$ es el número de partículas iniciales. La constante de floculación sugerida por Smoluchowski para partículas que se agregan como producto de su movimiento browniano únicamente es:

$$k_f = \frac{4k_B T}{3\eta}, \quad (1.15)$$

donde k_B , T y η representan la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta y la viscosidad de la fase continua, respectivamente. Esta constante ($k_f = 6,4 \times 10^{-18} m^3 s^{-1}$), sólo considera que la floculación rápida de partículas coloidales (en ausencia de potenciales) está determinada por el número de colisiones entre ellas, y que están controladas por su difusión Browniana.

Smoluchowski también dedujo soluciones explícitas para el número de agregados de tamaño k , n_k :

$$n_k = \frac{(k_f n_0 t)^{k-1}}{(1 + k_f n_0 t)^{k+1}}. \quad (1.16)$$

A partir de la Ec. 1.16 se puede calcular el tamaño promedio de un agregado de k partículas primarias, así como el número promedio de partículas por agregado.

La *coalescencia* es el proceso en el que dos o más gotas de fusionan para formar una gota más grande. La ruptura de la película interfacial entre gotas floculadas se ha estudiado a través de instrumentos que forman películas de radio macroscópico pero anchos muy delgados, en ellas se observa que el proceso involucra al menos seis etapas diferentes, entre las que se tienen: la formación de un dimple, la generación de una película plana-paralela, la aparición y desarrollo de oscilaciones superficiales y la coalescencia de la gotas o la formación de películas de largo término [91]. La coalescencia depende del hecho de que las gotas deben estar en contacto o a una distancia muy corta, lo cual lo hace más dependiente de las fuerzas de corto-alcance, así como de detalles moleculares del sistema, en comparación con la separación gravitatoria o la floculación. En general, la susceptibilidad de las gotas a coalescer está determinada por los mecanismos físicos responsables del encuentro (movimiento browniano, agitación, turbulencia, gravedad), la naturaleza de las fuerzas que actúan entre las partículas (fuerzas coloidales e hidrodinámicas) y la resistencia a la ruptura de la película interfacial que separa a las gotas.

van den Tempel [92] consideró los procesos de coalescencia de sistemas O/W como una reacción de primer orden dependiente del número de películas entre las gotas agregadas. Usando la ecuación de Smoluchowski y suponiendo un crecimiento lineal de los agregados, fue capaz de deducir una expresión analítica explícita para el número total de agregados en una emulsión, los cuales dependen de las velocidades de floculación y coalescencia. Los ajustes de estas ecuaciones a los datos experimentales de emulsiones de aceite de soya en agua ($\phi = 0,30$), produjeron constantes de floculación del orden de $10^{-16} m^3s^{-1}$ con constantes de coalescencia entre $7,4 \times 10^{-6}$ y $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Danov et.al. [93] desarrollaron un modelo cinético para la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia. Estos autores demostraron que se recupera la ecuación de Smoluchowski del número total de agregados, si la velocidad de coalescencia es significativamente más rápida que la velocidad de floculación. Estos resultados fueron validados en nuestro laboratorio por medio de simulaciones de estabilidad de emulsiones (ESS) suponiendo que las gotas grandes individuales producto de la coalescencia sean contadas como singletes [94, 95].

Siempre y cuando el tiempo para la coalescencia sea despreciable frente al tiempo para la floculación, la ecuación de Smoluchowski puede soportar y describir emulsiones que coalescen, lo cual se debe a la suposición hecha para calcular la frecuencia de colisión. El consideró el caso en el que una partícula está fija en el espacio mientras las otras chocan con ella como consecuencia del gradiente de concentración que se

produce cuando se supone que en un tiempo inicial ($t=0$) no existe ninguna partícula a una distancia de la central igual al radio de colisión. La densidad de partículas en el radio de colisión se mantuvo igual a cero durante la agregación, de manera de simular un sumidero perfecto. Por lo tanto, la eficiencia de colisión de una agregación fue utilizada empleando el mismo procedimiento pero empleando el radio hidrodinámico promedio del agregado, para estimar su radio de colisión. Como resultado de estas suposiciones la teoría de Smoluchowski puede ser capaz de seguir el cambio en el número de agregados que ocurren en una emulsión incluyendo (dentro de ciertas aproximaciones) la ocurrencia del proceso de coalescencia [96].

En presencia de una barrera de potencial repulsiva entre las partículas, la floculación en el mínimo primario es restringida. Por lo tanto, el cambio en el número de agregados difiere del cambio obtenido a partir de la Ec. 1.14. En el caso de gotas no deformables y para fracciones de volumen menores a 0,30; *Urbina-Villalba y col.* [94] desarrollaron una simple expresión para describir el cambio en el número de agregados:

$$n = n_0 \left[\frac{A}{1 + k_A n_0 t} + B e^{-k_B n_0 t} \right] \quad (1.17)$$

Aquí, k_A es la velocidad de floculación que mide la frecuencia promedio de colisiones en la emulsión. k_B es una constante cinética de segundo orden atribuida formalmente a la coalescencia. A y B son las constantes que miden la importancia de la floculación y la coalescencia, respectivamente, durante el proceso de desestabilización ($A + B = 1$). Esta ecuación fue obtenida considerando procesos cinéticos de floculación y coalescencia por separado. Conociendo la evolución del número de gotas en el tiempo es posible ajustar estos datos a la Ec. 1.17 para de esta manera caracterizar su desestabilización en cuanto a floculación y coalescencia. Desafortunadamente se comprobó que las constantes cinéticas no contienen exclusivamente información sobre floculación y coalescencia, respectivamente [97]. La razón es que la Ec. 1.17 resulta de sumar dos soluciones separadas de las ecuaciones de segundo y primer orden escritas de forma independiente para tratar los procesos de floculación y coalescencia. Así pues, la ecuación ajusta con éxito la data experimental, pero la interpretación de los parámetros obtenidos durante el ajuste no es elemental.

Más recientemente, *Yang et. al* [98] modificaron el modelo de cinética de floculación de Smoluchowski para describir dos procesos simultáneos: la agregación de partículas y la ruptura de estos agregados. En el modelo que propusieron la agregación es un proceso cinético de segundo orden, mientras que la ruptura es de primer orden:

$$\frac{d(n(t)/n_0)}{dt} = -n_0 k_1 \left(\frac{n(t)}{n_0} \right)^2 + k_2 \left(\frac{n(t)}{n_0} \right), \quad (1.18)$$

donde $n(t)$ es la concentración de partículas en el tiempo t , k_1 y k_2 son las constantes cinéticas promedio para la agregación y la ruptura, respectivamente. Sin embargo este modelo puede ser modificado de manera de representar la floculación y la coalescencia. En tal caso, la coalescencia se describe con una cinética de primer orden, y como un proceso que contribuye a la disminución en el número de partículas, por lo que la Ec. 1.18 se reescribe:

$$\frac{d(n(t)/n_0)}{dt} = -n_0 k_1 \left(\frac{n(t)}{n_0} \right)^2 - k_2 \left(\frac{n(t)}{n_0} \right), \quad (1.19)$$

donde la constante k_2 pasa ahora a ser la constante de coalescencia. La constantes cinéticas k_1 y k_2 pueden ser obtenidas mediante el ajuste no lineal de la ecuación integral:

$$\frac{n(t)}{n_0} = \frac{k_2}{k_2 e^{k_2 t} - k_1 n_0 + k_1 n_0 e^{k_2 t}}. \quad (1.20)$$

Es importante mencionar que en este modelo, a diferencia del desarrollado por *Urbina et. al* [94], la ecuación cinética se resuelve considerando la ocurrencia simultánea de la floculación y la coalescencia, es decir, la Ec. 1.19 es la solución exacta de la ecuación diferencial del proceso, mientras que la Ec. 1.17 es una solución aproximada, con un grado de libertad adicional.

Recientemente, nuestro laboratorio desarrolló un modelo para cuantificar la constante de floculación a partir de la variación de turbidez en función del tiempo de nanoemulsiones iónicas dodecano/agua [81]. En ese trabajo, se realizaron modificaciones del procedimiento experimental y el enfoque teórico desarrollado en principio para suspensiones de partículas sólidas, para adaptarlo a las emulsiones. Ese trabajo es pionero en este tipo de medidas experimentales para cuantificar las constantes de floculación de emulsiones.

En el modelo de turbidez propuesto, que en lo sucesivo llamaremos MT, se tomó en cuenta la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia en una emulsión. Producto de estos fenómenos, se incrementa la turbidez del sistema debido a varias contribuciones que incluyen las gotas primarias (pequeñas), agregados de estas gotas primarias, gotas esféricas más grandes y agregados mixtos que se forman tanto por la floculación entre gotas grandes y pequeñas, como por la coalescencia parcial de los agregados de pequeñas gotas. En general, la turbidez de un sistema coloidal puede expresarse como:

$$\tau = \sum_{k=1}^{\infty} n_k(t) \sigma_k, \quad (1.21)$$

donde n_k es el número de agregados de k partículas por unidad de volumen y σ_k es la sección transversal total de luz dispersada. Bajo la aproximación de luz dispersada de Rayleigh, Gans y Debye (RGD) y cumpliendo con la condición:

$$C_{RGD} = (4 \pi r/\lambda)(m-1) \ll 1, \quad (1.22)$$

donde λ es la longitud de onda relativa al medio y m es el índice de refracción relativo entre la partícula y el medio. Esto permite evaluar numéricamente las expresiones de las secciones transversales:

$$\sigma_k = \frac{4}{9} \pi r^2 \alpha^4 (m-1)^2 \int_0^\pi P_k(\vartheta) (1 + \cos^2 \vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta. \quad (1.23)$$

Aquí, ϑ es el ángulo de dispersión de luz, $\alpha = 2\pi r/\lambda$ y $P_k(\vartheta)$ es el factor de forma de un agregado de tamaño k deducido por *Puertas et. al* [99, 100].

Si el número de agregados mixtos es despreciable, el modelo propone que la turbidez depende de la fracción (g) del número total de agregados de tamaño k (n_k) que resultan de la agregación irreversible de las gotas primarias existente en inicialmente en la emulsión:

$$\tau_{MT} = n_1 \sigma_1 + g \sum_{k=2}^{k_{max}} n_k \sigma_{k,a} + (1-g) \sum_{k=2}^{k_{max}} n_k \sigma_{k,s}. \quad (1.24)$$

Aquí, k_{max} representa el máximo número de partículas en un agregado de tamaño k y los subíndices a and s se refieren a agregados y esferas, respectivamente. $\sigma_{k,a}$ es la sección transversal de agregados, $\sigma_{k,s}$ es la sección transversal de esferas de mayor tamaño a las presentes inicialmente. En este caso, el radio de los "agregados" (gotas más grandes) es igual a $r_k = \sqrt[3]{kr_o}$. Por su parte, n_k es variado según Smoluchowski (ver Ec. 1.16). El término g en un principio fue considerado como el grado de agregación del sistema, es decir, cuando la coalescencia no ocurre, la fracción de flóculos producida por agregación es igual a uno ($g = 1$). De hecho, esta ecuación puede ser rearmada de tal manera de tener un término que represente una sección transversal efectiva:

$$\tau_{MT} = n_1 \sigma_1 + \sum_{k=2}^{k_{max}} n_k [g \sigma_{k,a} + (1-g) \sigma_{k,s}]. \quad (1.25)$$

Visto de esta manera y de acuerdo a estudios recientes realizados en nuestro grupo, se cree que g podría interpretarse como el grado de esfericidad de un agregado. En otras palabras, g mide cuan alargado o esférico es un agregado.

Los detalles teóricos y de cálculo pueden ser leídos en la Ref. [81]. Este modelo fue aplicado en este trabajo con las modificaciones experimentales correspondientes a las macroemulsiones y nanoemulsiones estudiadas, que serán detalladas en la metodología experimental.

1.3.3 Maduración de Ostwald

Es un mecanismo en el cual ocurre la transferencia de fase dispersa a través de la fase continua, desde las gotas pequeñas a las gotas más grandes. De acuerdo a la ecuación de Laplace, la presión a la que están

sometidas las moléculas de una gota (P_{int}) difiere de la presión del líquido circundante (P_{ext}) en una magnitud que es directamente proporcional a la tensión interfacial de la gota (γ) e inversamente proporcional a su radio (r_i) [101]:

$$\Delta P = P_{ext} - P_{int} = \frac{2\gamma}{r_i}. \quad (1.26)$$

En consecuencia, cuando dos gotas de aceite de distinto tamaño entran en contacto en una emulsión O/W, la más grande “devora” a la más pequeña (el fluido se mueve de mayor a menor presión). Tal comportamiento es bien conocido. Sin embargo, mucho menos trivial resulta el hecho de que la misma diferencia de presión origina un potencial químico distinto entre las moléculas que componen ambas gotas. Como la tensión interfacial es una energía libre por unidad de área, las moléculas de una gota tienen en promedio una energía libre $4\pi r_i^2 \gamma / N_{m,i}$ veces superior a las moléculas de aceite puro (donde $N_{m,i}$ es el número de moléculas de la gota i [102]). Dado que el número de moléculas de una gota esférica es igual a, $(4/3)\pi r_i^3 \rho_i / PM$ (donde ρ_i y PM son la densidad de la fase interna de la gota y el peso molecular de su componente, respectivamente) se estima que la referida diferencia de potencial químico es inversamente proporcional al radio de la gota. De allí que en su camino al equilibrio y en ausencia de contacto directo, las gotas intercambien moléculas de aceite a través del solvente de manera espontánea. Tal fenómeno se conoce con el nombre maduración de Ostwald (OR) [101].

La teoría más importante de maduración de Ostwald es la teoría LSW formulada por *Lifshitz et al.* [103] y *Wagner* [104] bajo las siguientes premisas: las partículas suspendidas están fijas en el espacio, el sistema es infinitamente diluido por lo que no existen colisiones entre partículas, la concentración de fase interna (aceite en nuestro caso) en el líquido circundante (agua) es la misma a través de todo el sistema excepto en una vecindad de las gotas del orden de su radio. En esa región la concentración de aceite C es igual a (de acuerdo a la ecuación de Kelvin):

$$C(r) = C(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right), \quad (1.27)$$

donde el radio capilar, α_c se define como:

$$\alpha_c = \frac{2\gamma V_m}{RT} \quad (1.28)$$

Aquí, $C(r)$ es la solubilidad en el agua del aceite ($cm^3 cm^{-3}$) contenido dentro de la gota de radio r , $C(\infty)$ es la solubilidad en ausencia de gotas y en presencia de una interfase plana aceite/agua (la solubilidad a la que estamos acostumbrados), γ es la tensión interfacial entre las dos fases de la emulsión, $V_m (m^3 mol^{-1})$ es el volumen molar del aceite, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Como consecuencia de su mayor solubilidad, las gotas más pequeñas tienden a disolverse y a difundir a través de

la fase acuosa hasta concentrarse en las gotas más grandes. Todo este proceso resulta en un incremento de las gotas de la emulsión acompañado de un decrecimiento de su área interfacial, lo cual constituye la fuerza impulsora del crecimiento de las gotas.

Bajo las premisas anteriores y para el llamado Régimen Estacionario que corresponde a un tiempo muy largo inespecífico, se deduce que en cualquier instante del proceso de maduración existe un radio crítico (r_c). Este radio corresponde al radio promedio de la distribución de tamaño pesada en número de partículas [105]. El radio crítico evoluciona en el tiempo a medida que las gotas de la emulsión cambian de tamaño. Partículas con radios menores al crítico se disuelven, mientras que partículas con radio superior crecen.

Por otra parte, esta teoría describe la velocidad del proceso definida como la variación temporal del radio cúbico promedio, es constante e igual a:

$$V_{LSW} = \frac{dr^3}{dt} = \frac{4 \alpha_c C(\infty) D}{9} \quad (1.29)$$

Donde D es el coeficiente de difusión ($m^2 s^{-1}$) de las especies disueltas en la fase acuosa y r es el radio del sistema a un tiempo dado. La Ec. 1.29 predice una relación lineal entre el cubo del radio de la gota, r^3 , y el tiempo t , siendo la pendiente, la velocidad de OR, V_{OR} . Esta última expresión es la que se ha empleado comúnmente para establecer al proceso de OR como el proceso de desestabilización predominante en nanoemulsiones.

El número de partículas por unidad de volumen disminuye con el tiempo según:

$$n_g = \left[\frac{1}{2 \alpha_c D C(\infty)} \right] \frac{1}{t} \quad (1.30)$$

En general es difícil determinar si el tamaño de gota se incrementa por maduración de Ostwald o a través de un proceso mixto de floculación y coalescencia. Se conoce que la coalescencia aumenta la polidispersidad de una dispersión. En consecuencia puede parecer difícil obtener una variación lineal de r^3 vs. t producto de floculación y coalescencia. Sin embargo, la variación del número de total de gotas por unidad de volumen para el caso de maduración de Ostwald sigue una ecuación diferencial cuadrática similar a la del fenómeno de floculación. Esto se hace evidente relacionando el radio promedio de las partículas de una dispersión con el número de partículas por unidad de volumen. Así:

$$\phi = \frac{4}{3} \pi r^3 n_g, \quad (1.31)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de aceite. De esta manera:

$$V_{LSW} = \frac{dr^3}{dt} = \frac{3\phi}{4\pi} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{n_g} \right) = \frac{3\phi}{4\pi} \left(-\frac{1}{n_g^2} \right) \frac{dn_g}{dt} = \frac{4\alpha_c C(\infty) D}{9}. \quad (1.32)$$

Por lo que:

$$\frac{dn_g}{dt} = - \left[\frac{4\alpha_c C(\infty) D}{9} \right] \left[\frac{4\pi}{3\phi} \right] n_g^2 \quad (1.33)$$

Esta es una ecuación de segundo orden similar a la ecuación de Smoluchowski, en consecuencia debe tener el mismo resultado para la variación de n excepto por el valor de la tasa de floculación (k_f) que queda ahora sustituida por:

$$n_g = \frac{n_0}{1 + k_{OR} n_0 t}, \quad (1.34)$$

donde, $n_0 = n_g(t = 0)$ es el número de partículas iniciales y k_{OR} es igual a:

$$\frac{16\pi\alpha_c DC(\infty)}{27\phi}. \quad (1.35)$$

Esta ecuación debe reproducirse si la maduración de Ostwald no produce la disolución total de las gotas pequeñas. Esto sólo puede ocurrir si la tasa de floculación y coalescencia es más rápida que la de maduración. En consecuencia, discriminar si el incremento del número de agregados o del radio promedio de una dispersión es producto del mecanismo de maduración de Ostwald o del fenómeno mixto de floculación y coalescencia resulta difícil. En el caso más común, todas estas contribuciones están reunidas en una tasa de agregación mixta.

La inestabilidad de una emulsión puede envolver un número de procesos los cuales pueden presentarse simultánea o consecutivamente, dependiendo de las condiciones. Bajo ciertas limitaciones, es posible caracterizar la desestabilización de las emulsiones por medio de ecuaciones modelo y de esta manera determinar los procesos que predominan durante la degradación de la misma. En este trabajo, varios de los modelos aquí planteados fueron ajustados a los datos experimentales a fin de dar cuenta de los procesos de desestabilización predominantes tanto en nanoemulsiones como en macroemulsiones.

Capítulo 2

Estudios preliminares: Síntesis de la nanoemulsión madre (NM)

2.1 Materiales

El n-dodecano fue purificado pasándolo a través de una columna de alúmina por duplicado. Se utilizó el dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante, el cual fue purificado por recristalización con etanol. La sal empleada fue cloruro de sodio (NaCl). Todos los reactivos anteriores se compraron a la casa comercial Merck. El alcohol isoamílico o isopentanol (Scharlau Chemie S.A.) fue de alta pureza (99%). El agua para todos los experimentos fue destilada y desionizada (conductividad $< 1\mu S\text{cm}^{-1}$).

2.2 Determinación de tamaño de gota

El tamaño de gota promedio y la distribución de tamaño fueron determinados empleando un equipo Coulter LS230 (Beckman Coulter, USA), el cual se basa en la difracción de luz láser. Este equipo permite medir partículas con diámetros entre 0,04 y 2000 μm . Cuenta además con un módulo especial que permite la medida entre 0,04 y 0,4 μm , rango para el cual la difracción láser no es eficaz; a la vez que permite mayor precisión en los tamaños cercanos a 1 μm . Dicho módulo, conocido como PIDS, se basa en la dispersión de la intensidad de la luz polarizada.

2.3 Selección de la *nanoemulsión madre*

Tanto las nanoemulsiones como las macroemulsiones estudiadas, se representaron sobre un mapa de formulación-composición. En este caso, fue necesario fijar las concentraciones de alcohol (%OH) y surfactante (%SDS). Estas concentraciones vinieron definidas por la composición de una *nanoemulsión madre* seleccionada luego de un proceso de optimización, que incluyó la selección del sistema preequilibrado de partida para la preparación de nanoemulsiones, así como la optimización de las condiciones de preparación. A partir de esta *nanoemulsión madre* fueron preparadas todas las nanoemulsiones y macroemulsiones estudiadas para realizar la comparación de estabilidad.

2.3.1 Diagrama de fases %NaCl vs. %SDS

Las nanoemulsiones en este trabajo fueron preparadas mediante la dilución de un sistema preequilibrado de partida con la adición de fase acuosa. Para seleccionar este sistema de partida, se realizaron barridos unidimensionales de concentración en peso de sal en fase acuosa (%NaCl) a diferentes concentraciones de surfactante (%SDS). La fracción en peso de dodecano para estos sistemas fue fijada en 0,80; lo que es equivalente a una fracción en peso de agua inicial de $f_w^i=0,20$. La concentración de isopentanol en todos los casos fue mantenida constante a 6,5 %p/p. Este alcohol fue añadido a fin de facilitar la transferencia del surfactante hacia la fase aceite. Cada uno de los sistemas fue preparado en viales pesando cada uno de los componentes hasta la composición final. Estos componentes fueron añadidos en el siguiente orden: agua, $NaCl(s)$, isopentanol, $SDS(s)$ y dodecano. Los viales fueron agitados ligeramente con un Varimix (Barnstead International) durante 2 horas para facilitar el contacto entre las fases. Estos sistemas fueron mantenidos a 25°C en un baño de agua termostatzado hasta que el equilibrio fue alcanzado, es decir, hasta que la separación de fases fuese observada. El número de fases fue identificado visualmente. Las fases de cristal líquido fueron observadas usando luz polarizada, mientras que las fases isotrópicas y de microemulsión fueron identificadas haciendo pasar un haz de luz láser a través de ellas.

La Fig. 2.1 muestra una región trifásica localizada en el centro del diagrama. Esta región está dividida en dos zonas: a) una subregión conteniendo agua (W), una microemulsión bicontinua (D) y una fase oleosa (O), la cual se forma a bajas concentraciones de sal (4 %SDS); y b) una segunda subregión compuesta por agua (W), un cristal líquido (CL) y una fase oleosa (O), formada a altas concentraciones de surfactante (> 6 %SDS). Cuando la cantidad de micelas es alta en el sistema, éstas se empaquetan a causa del aumento de las interacciones intermicelares, dando lugar a fases con estructuras de cristales líquidos. Por debajo de

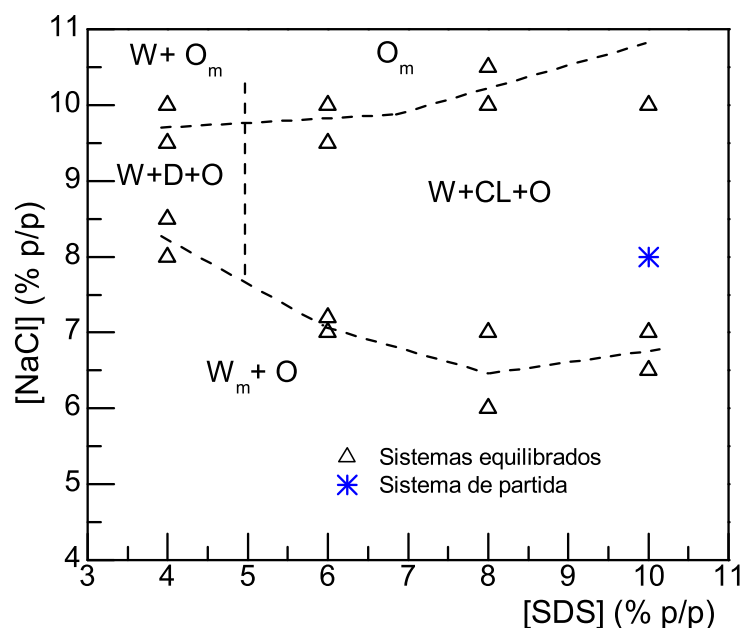


Figura 2.1: Diagrama %NaCl vs. %SDS del sistema W/NaCl/Isopentanol/SDS/dodecano. $f_w=0,20$. 6,5%OH. W_m : fase transparente (solución micelar directa o microemulsión O/W), D: fase de microemulsión transparente, O: fase de aceite, O_m : fase transparente (solución micelar indirecta o microemulsión W/O) y CL: cristal líquido. Se resalta el sistema de preequilibrado de partida empleado para preparar todas las emulsiones estudiadas (ver sección 2.3.2).

la zona trifásica se observa una región de dos fases constituida por una solución micelar O/W y una fase aceite en exceso (O). En esta región el surfactante se disuelve preferencialmente en la fase acuosa por lo cual está favorecida la formación de emulsiones O/W. Por encima de la zona trifásica podemos identificar una región bifásica compuesta por agua (W) en equilibrio con una solución micelar W/O (O_m). Cuando la concentración de surfactante supera el 6%SDS y por encima de 10% NaCl, se observa una región de una sola fase (O_m).

2.3.2 Selección del sistema preequilibrado de partida

Para la selección del sistema preequilibrado de partida, se ensayó la preparación de nanoemulsiones por medio de la dilución de cuatro sistemas del diagrama 2.1:

1. Sistema de partida 1: 8% NaCl-10% SDS (8-NaCl-10-SDS)
2. Sistema de partida 2: 10% NaCl-10% SDS (10-NaCl-10-SDS)
3. Sistema de partida 3: 8% NaCl-6% SDS (8-NaCl-6-SDS)

4. Sistema de partida 4: 10 % NaCl-6 % SDS (10-NaCl-6-SDS)

Dichos sistemas presentaron un comportamiento de fases $W_m + CL + O$, a excepción del sistema 10-NaCl-6-SDS que presentó un comportamiento O_m .

Para estos primeros ensayos, se probaron cuatro procedimientos de dilución con agua, a una velocidad baja de agitación (100 r.p.m.) durante la emulsificación:

1. **Adición de agua al sistema preequilibrado de partida lentamente (ASL):** adición gradual de agua al sistema preequilibrado.
2. **Adición de agua al sistema preequilibrado de partida rápidamente (ASR):** adición en un sólo paso de agua al sistema preequilibrado.
3. **Adición del sistema preequilibrado de partida al agua lentamente (SAL):** adición gradual del sistema preequilibrado al agua.
4. **Adición del sistema preequilibrado de partida al agua rápidamente (SAR):** adición en un sólo paso del sistema preequilibrado al agua.

Aplicando los cuatro métodos de emulsificación señalados, se ensayó la preparación de nanoemulsiones hasta distintas fracciones en peso de agua finales, $f_w^f = 0,38; 0,46; 0,54$ y $0,62$; . Para las dos primeras f_w^f se obtuvieron emulsiones W/O , mientras que para el resto de las fracciones, las emulsiones fueron del tipo O/W . Es por ello que se decidió continuar la optimización preparando las nanoemulsiones hasta los valores de $f_w^f = 0,54$ y $0,62$. En las Figs. 2.2 y 2.3 se muestran los resultados obtenidos. Las emulsiones preparadas a partir de los sistemas 8-NaCl-6-SDS y 10-NaCl-6-SDS presentaron diámetros de gotas $> 2000nm$ y con una alta polidispersidad ($> 80\%$), por lo que estos sistemas de partida fueron descartados.

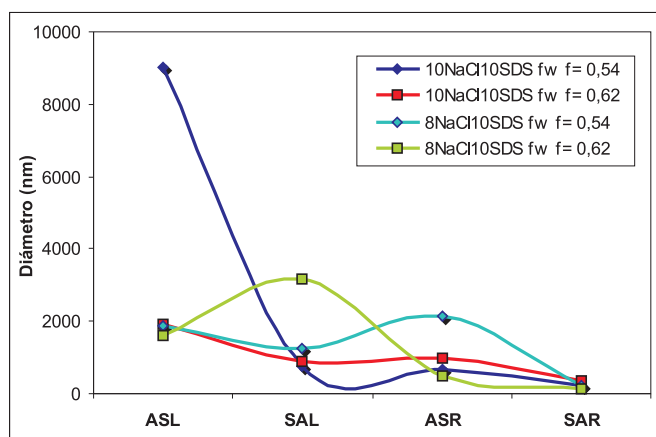


Figura 2.2: Evaluación del diámetro de las emulsiones preparadas a partir de la dilución de los sistemas 8-NaCl-10-SDS y 10-NaCl-10-SDS.

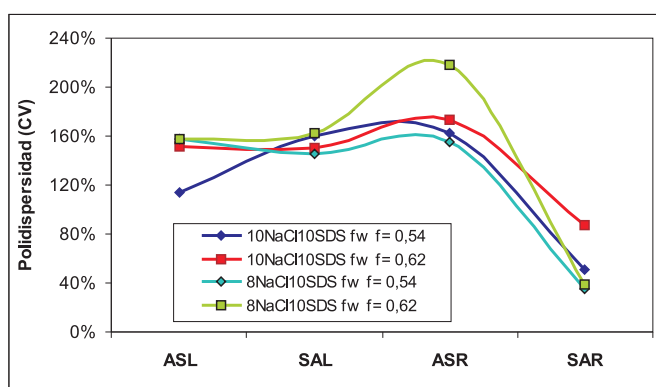


Figura 2.3: Evaluación de la polidispersidad de las emulsiones preparadas a partir de la dilución de los sistemas 8-NaCl-10-SDS y 10-NaCl-10-SDS. La polidispersidad es presentada como el coeficiente de varianza experimental (CV).

De los resultados obtenidos de estos ensayos se apreció que con los métodos de adición rápida se obtuvieron los menores tamaños de gota. En general, no hubo diferencia entre las emulsiones preparadas a partir de los sistemas 8-NaCl-10-SDS y 10-NaCl-10-SDS. Sin embargo, en lo sucesivo se escogió el sistema **8-NaCl-10-SDS** (ver Fig. 2.1) como sistema de partida, por poseer el menor contenido de sal entre ambos.

2.3.3 Optimización de las condiciones de preparación de las nanoemulsiones

Una vez escogido el sistema de partida, se realizó una optimización típica en la que una de las variables es cambiada mientras el resto permanece constante. Las variables de preparación consideradas fueron las siguientes:

- Método de preparación: ASL, ASR, SAL y SAR.
- Velocidad de agitación del sistema: 300, 600 y 1000 r.p.m.

En la Tabla 2.1 se resumen los experimentos de optimización. Los resultados de la misma se muestran en las Tablas 2.2 y 2.3.

Tabla 2.1: *Tabla resumen de los experimentos realizados para optimizar las condiciones de preparación de nanoemulsiones.*

Sistema de partida	f_w^f	f_w^f	Método	Agitación (r.p.m)
8-NaCl-10-SDS	0,54	0,62	ASL	300/600/1000
8-NaCl-10-SDS	0,54	0,62	ASR	300/600/1000
8-NaCl-10-SDS	0,54	0,62	SAL	300/600/1000
8-NaCl-10-SDS	0,54	0,62	SAR	300/600/1000

Tabla 2.2: *Resultados de la optimización de las condiciones de preparación de nanoemulsiones ($f_w^f = 0,62$) a partir del sistema 8-NaCl-10-SDS.*

Sistema de partida 8-NaCl-10-SDS										
Condiciones iniciales				Condiciones finales				Preparación		Resultado
f_w^i	%SDS ⁱ	%NaCl ⁱ	%OH ⁱ	f_w^f	%SDS ^f	%NaCl ^f	%OH ^f	Método	r.p.m	D (nm)
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASL	300	1040
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASL	600	620
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASL	1000	393
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASR	300	397
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASR	600	490
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	ASR	1000	158
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAL	300	736
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAL	600	626
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAL	1000	200
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAR	300	672
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAR	600	263
0,20	10	8	6,5	0,62	5	1,3	3,3	SAR	1000	119

Tabla 2.3: Resultados de la optimización de las condiciones de preparación de nanoemulsiones ($f_w^f = 0,54$) a partir del sistema 8-NaCl-10-SDS.

Sistema de partida 8-NaCl-10-SDS										
Condiciones iniciales				Condiciones finales				Preparación		Resultado
f_w^i	%SDS ⁱ	%NaCl ⁱ	%OH ⁱ	f_w^f	%SDS ^f	%NaCl ^f	%OH ^f	Método	r.p.m	D (nm)
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASL	300	2200
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASL	600	949
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASL	1000	678
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASR	300	637
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASR	600	314
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	ASR	1000	204
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAL	300	536
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAL	600	598
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAL	1000	186
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAR	300	525
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAR	600	314
0,20	10	8	6,5	0,54	6	1,8	3,9	SAR	1000	144

Podemos notar como los tamaños más pequeños son obtenidos empleando una velocidad de agitación de 1000 r.p.m y empleando el método SAR. Esto se enfatiza en las Figs. 2.4a y 2.4b donde se muestran las distribuciones de tamaño correspondientes. Podemos apreciar como una agitación alta junto con un mezclado rápido de los componentes del sistema, asegura una distribución monomodal y más angosta.

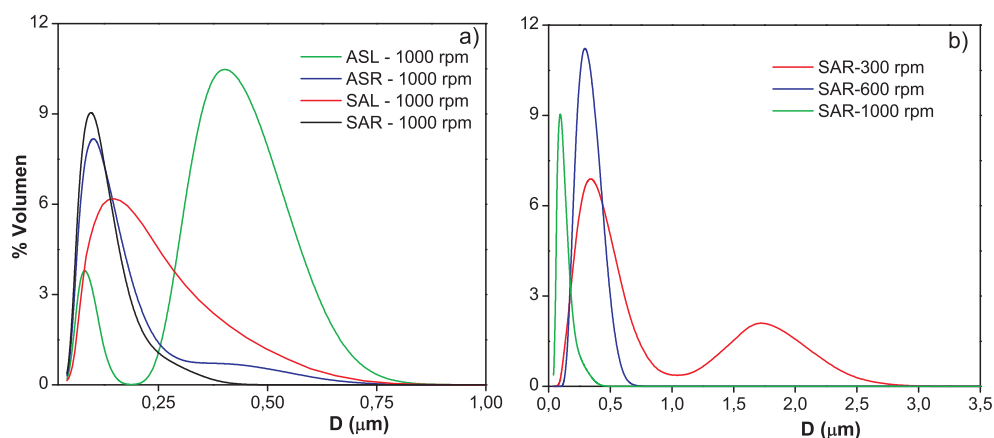


Figura 2.4: Distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones preparadas a) por los diferentes métodos a 1000 r.p.m. y b) por el método SAR a las diferentes velocidades de agitación.

De aquí, finalmente, se establecieron las condiciones optimizadas de preparación de nanoemulsiones:

- **Método de preparación:** Adición del sistema preequilibrado de partida al agua (SAR).
- **Velocidad de agitación:** 1000 r.p.m.

2.3.4 Efecto de la dilución sobre el tamaño de gota de las nanoemulsiones

Una vez optimizadas las condiciones de preparación de nanoemulsiones, fue necesario verificar la estabilidad del tamaño de gota al ser diluidas con solución de $W/NaCl/OH/SDS$. Se empleó una solución acuosa de estos componentes a fin de mantener su concentración igual a la de la emulsión de partida. Se prepararon las nanoemulsiones concentradas $f_w^f = 0,54$ y $0,62$ que luego fueron diluidas hasta $f_w = 0,80$; $0,85$ y $0,90$. El diámetro tanto de las emulsiones concentradas como diluidas fueron determinados al término de su preparación. La estabilidad en este caso, fue evaluada mediante observación visual, verificando el tiempo en el cual comenzó a clarificarse el fondo de la muestra (ver Tabla 2.4).

Tabla 2.4: Resultados de la dilución de nanoemulsiones concentradas con solución de $W/SDS/NaCl/OH$.

Sistema de partida 8-NaCl-10-SDS							
f_w^f	f_w	%SDS ^f	%NaCl ^f	%OH ^f	Diámetro (nm)	CV	Estabilidad
0,54	-	6,0	1,8	4,0	143	57 %	24 h
	0,80	6,0	1,8	4,0	190	56 %	48 h
	0,85	6,0	1,8	4,0	215	51 %	48 h
	0,90	6,0	1,8	4,0	206	51 %	48 h
0,62	-	5,0	1,3	3,3	122	41 %	24 h
	0,80	5,0	1,3	3,3	122	48 %	48 h
	0,85	5,0	1,3	3,3	121	42 %	48 h
	0,90	5,0	1,3	3,3	129	45 %	48 h

De estos resultados se seleccionó la emulsión a $f_w^f=0,62$ como NM, dado que la variación de tamaño al diluir con solución $W/NaCl/OH/SDS$ fue mínima en comparación con $f_w^f=0,54$; donde esta variación fue notable. En la Tabla 2.4 se resalta esta emulsión a fin de identificar los valores que seguidamente serían tomados como las composiciones finales de SDS e isopentanol fijadas para la elaboración del mapa formulación-composición:

- 5 % p/p SDS.
- 3,3 % p/p Isopentanol.

En adelante denominaremos al sistema iónico de estudio **W/NaCl/5 % SDS/3,3 % Isopentanol/dodecano** como **sistema A**.

2.3.5 Selección de NM

En resumen, partiendo del sistema preequilibrado *8-NaCl-10-SDS* con $f_w^i=0,20$ y diluyéndolo con solución acuosa hasta $f_w^f=0,62$; se obtuvo la nanoemulsión con las características deseadas: a) alta concentración de aceite, b) baja concentración de sal, c) diámetro nanométrico, d) baja polidispersidad, e) estabilidad a la formación de crema mínima de 24 horas, y f) su tamaño de gota no cambia al ser diluida. Esta nanoemulsión fue seleccionada como **nanoemulsión madre (NM)** para preparar por dilución con solución *W/NaCl/OH/SDS* el resto de las nanoemulsiones de estudio.

2.4 Preparación de nanoemulsiones y macroemulsiones para la comparación

Partiendo de NM ($f_w^f=0,62$) sólo fue posible obtener emulsiones por encima de esta fracción, lo que limitó la zona de estudio.

Las emulsiones fueron preparadas diluyendo NM con solución de *W/NaCl/OH/SDS* hasta las diferentes fracciones en peso, $f_w= 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85$ y $0,90$; y ajustando la concentración de NaCl hasta 2, 4, 6, 8 y 10 %p/p. Esto permitió cubrir el área de trabajo con treinta (30) emulsiones. Las concentraciones de SDS y OH fueron ajustadas a 5 % y 3,3 % p/p, respectivamente. La dilución fue realizada con sumo cuidado, ya que una vez añadida la sal, el sistema comenzaría a desestabilizarse. En función de iniciar los estudios de estabilidad una vez añadida la sal y sin perder información, la dilución se realizó de la siguiente manera:

1. Paso 1: se mezcló la mitad del agua a emplear con el isopentanol y el SDS correspondientes (Solución A).
 2. Paso 2: la otra mitad del agua se mezcló con la sal (Solución B).
 3. Paso 3: la alícuota correspondiente de NM fue añadida sobre la solución A y luego esta fue mezclada con la solución B, para dejar preparada la emulsión a la composición correspondiente dentro del mapa.
-

La emulsión fue inmediatamente fraccionada en 15 viales. Cada uno de ellos se utilizó para caracterizar un tiempo de evolución del sistema, evitando así perturbar el estado de una sola muestra original con extracciones sucesivas. A partir de este momento, se iniciaría el estudio de estabilidad.

En el caso de las macroemulsiones, *NM* (con un diámetro promedio inicial de 122 nm, ver Tabla 2.4) fue dejada crecer durante 8-10 días hasta alcanzar un diámetro de 1 μm aproximadamente. Una vez alcanzado este tamaño mínimo, *la macroemulsión madre (MM)* fue diluída siguiendo el procedimiento descrito anteriormente a fin de cubrir la zona de estudio con las treinta (30) macroemulsiones correspondientes.

Es importante destacar que cada una de las sesenta (60) emulsiones estudiadas fueron preparadas a partir de una *NM* de manera independiente.

En la Fig. 2.6 se esquematiza todo el procedimiento experimental descrito en los párrafos anteriores.

A continuación se presentan los valores de algunas propiedades fisicoquímicas del sistema estudiado y que son útiles en la determinación de varias de las cantidades que se presentarán en el desarrollo de esta tesis:

Tabla 2.5: *Propiedades fisicoquímicas de los componentes y mezcla de componentes del sistema estudiado.*

Propiedad	Valor
Tensión interfacial (C_{12}/W) (5%SDS-3,3%OH, 25°C)	1,1 mNm^{-1} ^a
Viscosidad del agua (25°C)	8,9 $\times 10^{-4}$ Pa s
Viscosidad del C_{12}	1,3 $\times 10^{-3}$ Pa s
$C(\infty)$ (C_{12})	5,4 $\times 10^{-9}$ $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$ ^b
V_m (C_{12})	2,3 $\times 10^{-4}$ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
Coefficiente de difusión del C_{12} en agua (D)	5,40 $\times 10^{-10}$ m^2s^{-1} ^c

^aDeterminada experimentalmente en el Lab. Dispersiones e Interfases (CEIF-IVIC) empleando un tensiómetro de gota giratoria modelo TGG1110-M3 fabricado en la Universidad de Los Andes, Venezuela.

^bTomado de la ref. [106]

^cTomado de la ref. [106]

2.5 Mapa de formulación-composición

Conocidas las concentraciones fijas de surfactante y alcohol se construyó un mapa de formulación vs. composición mediante barridos de formulación (%NaCl) a varios valores de la composición (f_w), y barridos de composición a varios valores de la formulación, lo que reproduce un rastreo bidimensional a lo largo de líneas horizontales y verticales. La Fig. 2.5 muestra un esquema de construcción de este tipo de diagramas. El diagrama se construyó a 25°C, preparando los sistemas en viales y pesando cada uno de los componentes hasta la composición final. El orden de adición fue el siguiente: agua, $NaCl(s)$, isopentanol, $SDS(s)$ y dodecano. Los viales fueron agitados ligeramente con un Varimix (Barnstead International) durante 2 horas para facilitar el contacto entre las fases. Estos sistemas fueron mantenidos a 25°C en un baño de agua termostatzado hasta que el equilibrio fue alcanzado (entre 1-8 semanas aproximadamente dependiendo de la formulación). El número de fases fue identificado visualmente. Las fases de cristal líquido fueron observadas usando luz polarizada, mientras que las fases isotrópicas y de microemulsión fueron identificadas haciendo pasar un haz de luz láser a través de ellas. Los sistemas con más de 14%NaCl requirieron 3-4 meses para observar claramente la separación de fases y en muchos casos no se pudo observar al término del tiempo establecido para esta primera etapa (estos sistemas son identificados sobre el mapa bajo la nomenclatura M_{CL} (ver en la sección de Resultados). Para trazar la curva de inversión y definir las zonas O/W y W/O sobre el mapa, se determinó la conductividad de cada uno de los sistemas bajo agitación constante durante 1 minuto empleando un conductímetro (Crison Basic 30, España). Ya que la fase acuosa contiene cierta cantidad de NaCl, la inversión es fácilmente monitoreada por un cambio de 1 a 2 órdenes de magnitud en conductividad [41].

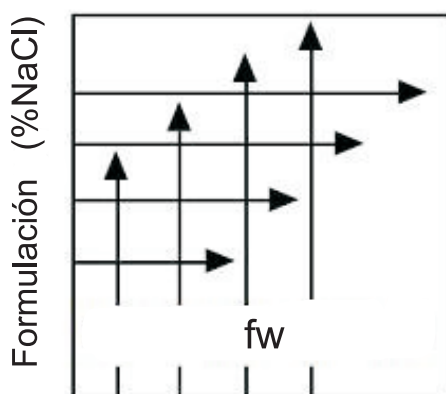


Figura 2.5: Esquema de construcción de una mapa de formulación-composición (barrido bidimensional).

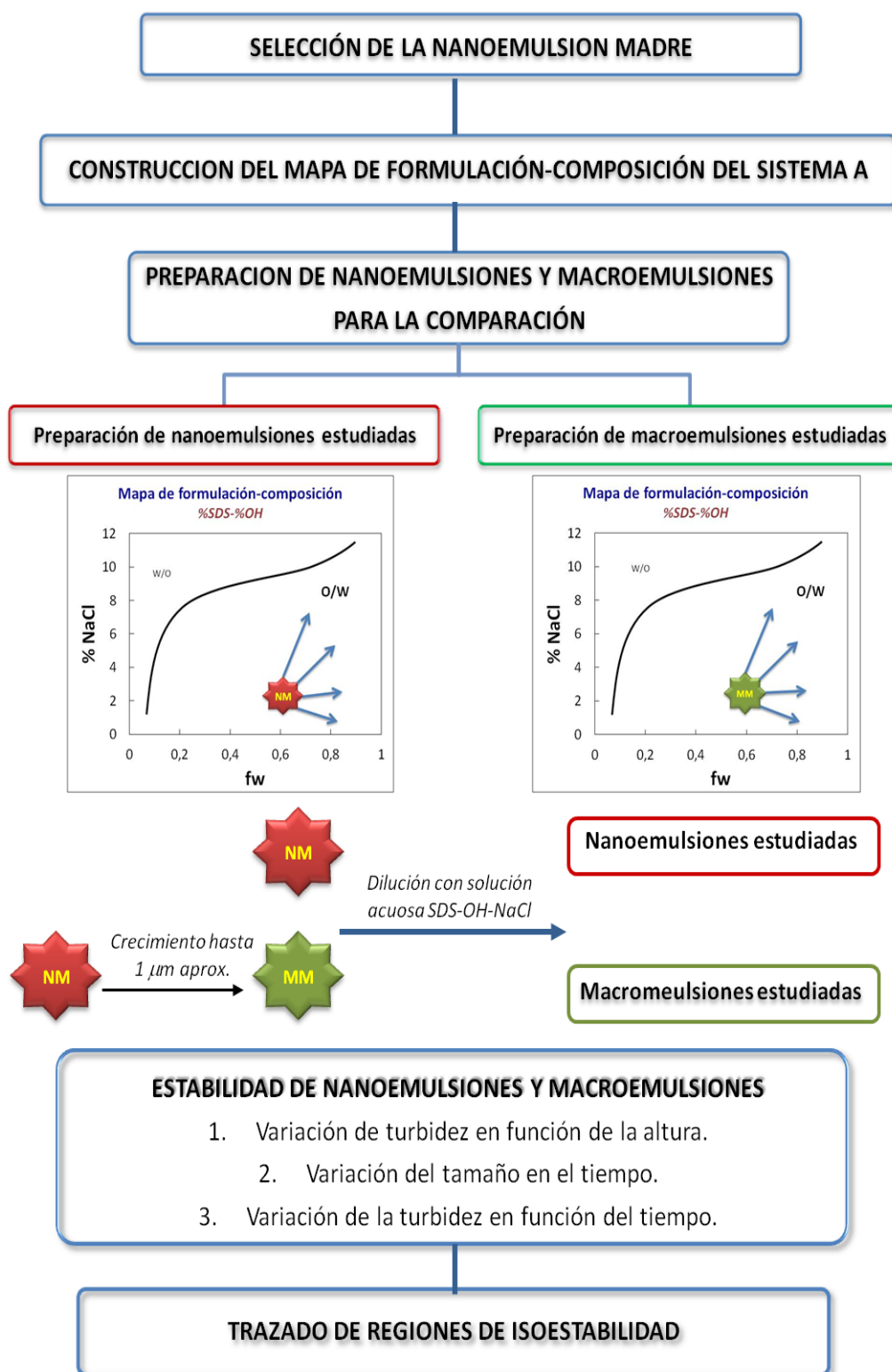


Figura 2.6: Esquema general de la metodología experimental.

Capítulo 3

Estudios de estabilidad de nanoemulsiones y macroemulsiones

Las nanoemulsiones y macroemulsiones fueron preparadas de acuerdo al esquema de la Fig. 3.1.

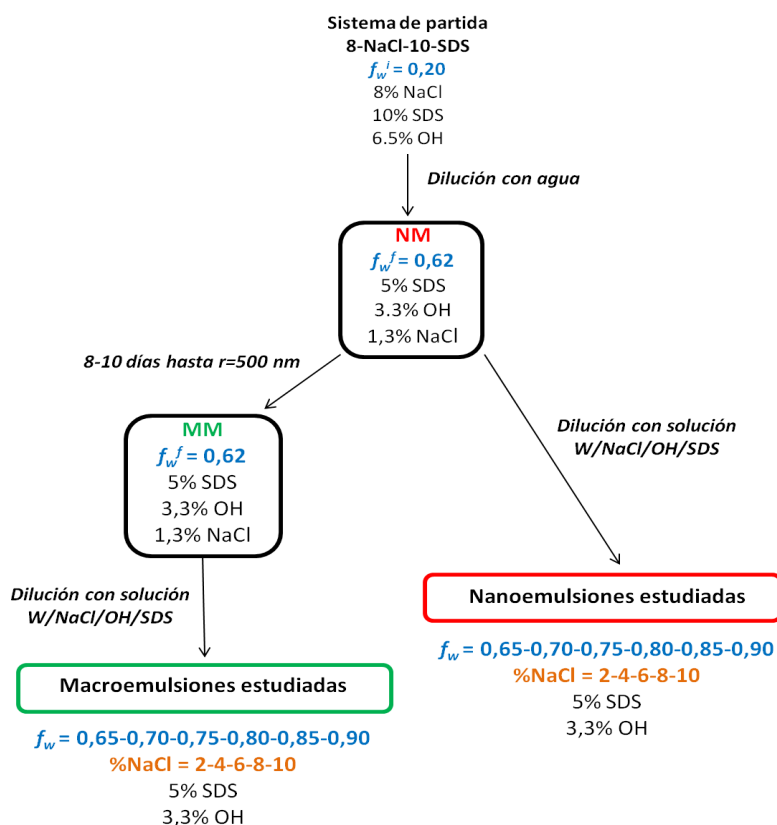


Figura 3.1: Esquema general de preparación de las nanoemulsiones y las macroemulsiones.

En la Fig. 3.2 se esquematiza todo el procedimiento para el estudio experimental de estabilidad de las emulsiones.

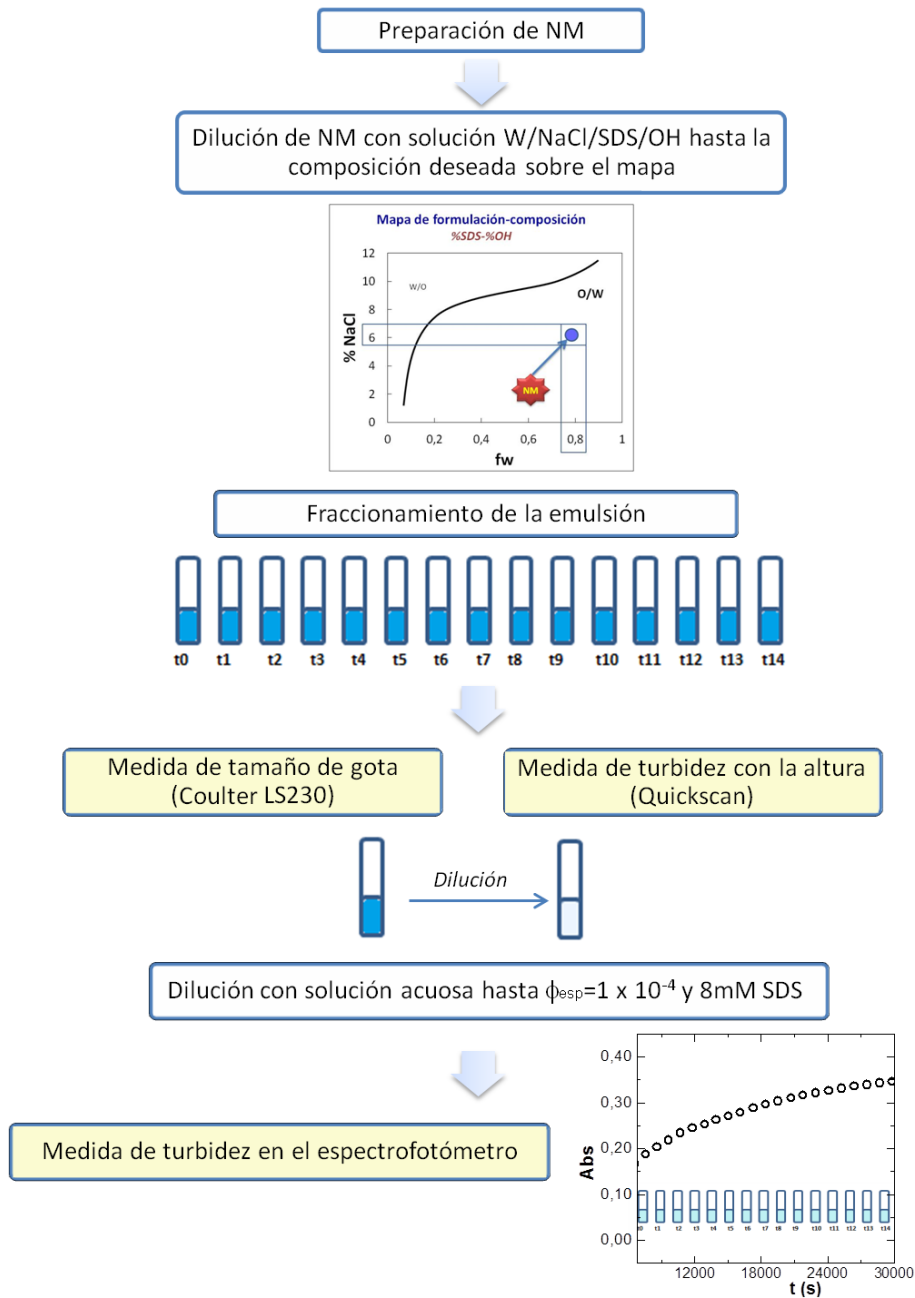


Figura 3.2: Esquema de estudios de estabilidad de las emulsiones.

3.1 Estabilidad de nanoemulsiones y macroemulsiones

Una vez preparada una emulsión a las condiciones del mapa de formulación-composición, inmediatamente se le realizaron los estudios de estabilidad.

3.1.1 Variación de la turbidez en función de la altura

Para evaluar el cambio de turbidez en función de la altura de cada emulsión, se utilizó un Quickscan (Beckman Coulter, USA) con una fuente de luz de diodo electroluminiscente (longitud de onda cercana a 850nm) que se desplaza en un eje vertical, barriendo secuencialmente todas las alturas de la muestra contenida en un cilindro de vidrio. El aparato consta de dos detectores, uno para detectar la luz que atraviesa la muestra (a un ángulo de 0° con respecto al haz incidente) y otro para la luz retrodispersada por la muestra (a un ángulo de 45°). A partir de la data obtenida se pueden observar perfiles característicos del proceso de desestabilización.

Las emulsiones fueron estudiadas durante 24 horas bajo la siguiente programación: a) barridos cada 1 min durante los primeros 90 minutos, y b) barridos cada 5 minutos durante 22,5 horas.

Sobre los perfiles de transmitancia en función de la altura se evaluaron los siguientes criterios:

1. $\tau_{50\%T}(H/2)$: tiempo en el que la transmitancia se incrementa en un 50% en la mitad de la altura ($H/2$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida.
2. $\tau_{50\%T}(H/4)$: tiempo en el que la transmitancia se incrementa en un 50% a un cuarto de la altura ($H/4$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida.
3. $\tau_{c,v}$: tiempo en el que las gotas recorren una distancia $\Delta H = H/2$ de la celda de medida a la velocidad de migración experimental (v) calculada por el programa *Migration*. Se calcula como el cociente $\Delta H/v$.

Las velocidades de migración fueron calculadas a partir de los perfiles de transmitancia y empleando el programa *Migration* que usa la ecuación:

$$v = \frac{2r^2 \Delta\rho g_r}{9\eta} \left[\frac{1-\phi}{\left| \frac{1+4.6\phi}{(1-\phi)^3} \right|} \right], \quad (3.1)$$

aquí $\Delta\rho$ representa la diferencia de densidad entre las fases, η es la viscosidad del medio y g_r la aceleración de gravedad.

3.1.2 Variación de tamaño en función del tiempo

Se evaluó la variación de tamaño de gota en función del tiempo de todas las emulsiones durante un período de 6 horas. En algunos casos, este tiempo fue menor ya que se observó la separación de aceite en la superficie de la emulsión.

3.1.3 Variación de la turbidez en función del tiempo

Para el evaluar el cambio de turbidez en función del tiempo se utilizó un espectrofotómetro Turner (Thermo Scientific, USA) a una longitud de onda, $\lambda = 800$ nm. Previamente se verificó que ninguno de los componentes de las emulsiones absorbieran a esta longitud de onda y que se cumplieran las condiciones de la aproximación RGD. Kerker [107] estimó los porcentajes de error en la sección transversal de una esfera para una rango de valores de α y m . Para el caso dodecano/agua ($m = 1,07$; $\lambda = 800$ nm), en la Tabla 3.1 podemos observar los valores de α y C_{RGD} en un rango de radio de 50nm (nanoemulsiones) y 500nm (macroemulsiones). En la Fig. 3.3 se puede verificar que dentro de este rango, los errores producidos en el cálculo de las secciones transversales ópticas de las gotas empleando la aproximación RGD son menores al 10%.

Tabla 3.1: Valores de C_{RGD} y α para el rango de tamaño de las emulsiones estudiadas.

r (nm)	C_{RGD}	α
50	0,07	0,52
60	0,09	0,63
70	0,10	0,73
80	0,12	0,84
100	0,15	1,04
500	0,75	5,22

Como referencia se tomó en cuenta el procedimiento experimental reportado por nuestro grupo [81]. En el caso particular de las emulsiones representadas sobre el mapa de formulación-composición, las mismas tienen una alta fracción de volumen de aceite, fuera del rango permitido para su estudio de agregación por métodos espectrofotométricos. A estos niveles de concentración, el fenómeno de dispersión múltiple está presente alterando las medidas experimentales, por lo cual resulta imposible obtener una constante de agregación confiable a partir de las mismas. Ante estas limitaciones, fue necesario idear una metodología

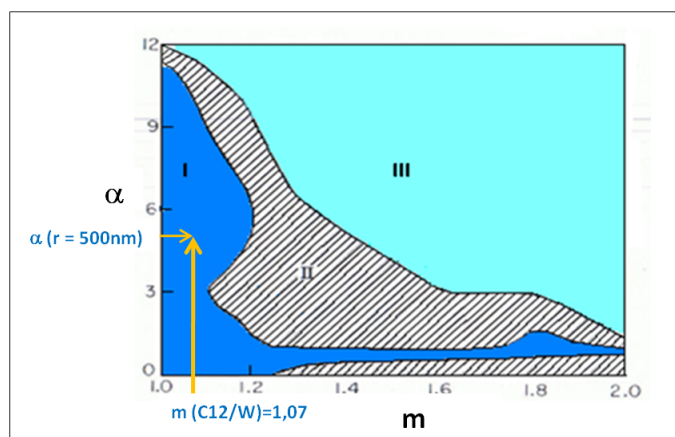


Figura 3.3: Rango de error para la validez de la teoría RGD, zona I= $\pm 10\%$, zona II= 100% , zona III $> 100\%$. [107]

experimental que permitiera seguir la evolución de la turbidez en función del tiempo de una emulsión concentrada. Para ello se hicieron los siguientes ajustes sobre la metodología ya reportada:

1. Para registrar la turbidez a cada tiempo de medida, la emulsión concentrada (a las condiciones $\%NaCl$ - f_w del mapa) fue diluida hasta una fracción de volumen adecuada para su estudio en el espectrofotómetro, $\phi_{esp} = 10^{-4}$. Durante esta dilución, la concentración de SDS fue mantenida constante a 8×10^{-3} M empleando una solución acuosa adecuada. Inmediatamente después, la emulsión diluida fue colocada dentro de la celda de medida para registrar el valor de la turbidez al tiempo correspondiente.
2. La emulsión concentrada se dejó evolucionar y a varios tiempos se realizó el procedimiento descrito en el punto anterior.
3. Cada registro de turbidez-tiempo permitió la construcción de la curva completa turbidez vs. tiempo para una emulsión ubicada dentro de la zona de estudio del mapa formulación-composición.
4. Los puntos 1, 2 y 3 fueron repetidos sobre cada nanoemulsión y macroemulsión por triplicado partiendo de emulsiones independientes.

El estudio de turbidez en función del tiempo sólo se realizó en las emulsiones a 2 y 4%NaCl para todos los f_w estudiados. Esta limitación se debió a que a partir de 6% NaCl los sistemas comenzaban a desestabilizarse muy rápidamente impidiendo tomar un registro confiable de la evolución de su turbidez. La Tabla 3.2 muestra la composición y tamaño de gota inicial, $r_{0,exp}$ (promedio de tres muestras independientes) de las emulsiones estudiadas. Se especifican los valores de n_0^c de las emulsiones concentradas a las condiciones del mapa y la concentración n_0^d empleada en los estudios de turbidez con el espectrofotómetro (ver Tabla

3.2).

Tabla 3.2: Características de las emulsiones estudiadas. Se denotan como Nano y Macro seguido de su $\%f_w$ - $\%NaCl$ correspondiente. Los $r_{0,exp}$ corresponden a la primera medida de tamaño luego de la adición de la solución de $W/NaCl/SDS/OH$ para llevar la emulsión a las condiciones del mapa de formulación-composición.

ID	f_w	$\%NaCl$	ϕ	$r_{0,exp}$ nm	n_0^c $\times 10^{16} m^{-3}$	n_0^d $\times 10^{12} m^{-3}$	ID	$r_{0,exp}$ nm	n_0^c $\times 10^{16} m^{-3}$	n_0^d $\times 10^{12} m^{-3}$
Nano65-2	0,65	2	0,42	74	24707	58914	Macro65-2	545	62	147
Nano65-4	0,65	4	0,42	75	23732	56588	Macro65-4	605	45	108
Nano65-6	0,65	6	0,42	88	14945		Macro65-6	465	100	
Nano65-8	0,65	8	0,42	138	3810		Macro65-8	670	33	
Nano65-10	0,65	10	0,42	111	7420		Macro65-10	478	92	
Nano70-2	0,70	2	0,37	161	2094	5720	Macro70-2	505	68	185
Nano70-4	0,70	4	0,37	156	2324	6349	Macro70-4	580	45	122
Nano70-6	0,70	6	0,37	221	810		Macro70-6	592	42	
Nano70-8	0,70	8	0,37	175	1631		Macro70-8	790	18	
Nano70-10	0,70	10	0,37	212	924		Macro70-10	715	24	
Nano75-2	0,75	2	0,31	165	1631	5314	Macro75-2	560	42	136
Nano75-4	0,75	4	0,31	204	863	2812	Macro75-4	486	64	209
Nano75-6	0,75	6	0,31	535	48		Macro75-6	515	54	
Nano75-8	0,75	8	0,31	108	5818		Macro75-8	311	245	
Nano75-10	0,75	10	0,31	285	317		Macro75-10	384	129	
Nano80-2	0,75	2	0,25	115	3975	15697	Macro80-2	505	47	185
Nano80-4	0,80	4	0,25	319	186	735	Macro80-4	474	57	224
Nano80-6	0,80	6	0,25	347	145		Macro80-6	670	20	
Nano80-8	0,80	8	0,25	368	122		Macro80-8	428	77	
Nano80-10	0,80	10	0,25	268	314		Macro80-10	269	312	
Nano85-2	0,85	2	0,19	161	1094	5720	Macro85-2	550	27	143
Nano85-4	0,85	4	0,19	285	198	1037	Macro85-4	500	37	191
Nano85-6	0,85	6	0,19	279	211		Macro85-6	530	31	
Nano85-8	0,85	8	0,19	WIV	WIV		Macro85-8	WIV	WIV	
Nano85-10	0,85	10	0,19	WIV	WIV		Macro85-10	WIV	WIV	
Nano90-2	0,90	2	0,13	129	1403	11121	Macro90-2	500	24	191
Nano90-4	0,90	4	0,13	1375	1	9	Macro90-4	645	12	89
Nano90-6	0,90	6	0,13	WIV	WIV		Macro90-6	WIV	WIV	
Nano90-8	0,90	8	0,13	WIV	WIV		Macro90-8	WIV	WIV	
Nano90-10	0,90	10	0,13	WIV	WIV		Macro90-10	WIV	WIV	

Como una referencia de turbidez inicial ($Abs(NaCl = 0)$), previo al inicio de la desestabilización por adición de sal, las emulsiones estudiadas en esta sección fueron diluídas con solución 8×10^{-3} M SDS hasta

ϕ_{esp} y su turbidez fue registrada. Este valor fue tomado como referencia para validar los tiempos iniciales de agregación, t_0 .

En la Tabla 3.3 se hace referencia a los potenciales ζ de la nanoemulsión (NM) y la macroemulsión madre (MM), medidos a las condiciones empleadas en las medidas de turbidez con el espectrofotómetro empleando un equipo Delsa 440SX (Beckman Coulter, USA).

Tabla 3.3: Características de las emulsiones estudiadas. Los errores corresponden a la desviación estándar (SD) del promedio de todas las medidas realizadas.

	Nanoemulsiones	Macroemulsiones
$r_{0,exp}$ promedio (nm)	207 ± 111	531 ± 117
Potencial ζ (NM/MM) (mV)	-78 ± 24	-83 ± 16
ϕ_{esp}	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{-4}$	
SDS, esp (M)	8×10^{-3}	

Ajuste de las curvas de turbidez vs. tiempo

El modelo MT descrito en el Cap. 1 (Ec. 1.24) fue programado para el desarrollo del artículo [81]. En esta tesis fue empleado para ajustar las curvas experimentales de turbidez. Los valores de k_{MT} , g y t_0 fueron obtenidos de los ajustes. El radio promedio teórico (r_{fit}) fue un parámetro de cálculo que fue ligeramente variado del valor promedio experimental ($r_{0,exp}$) a fin de maximizar la calidad del ajuste. El tiempo inicial de agregación (t_0) es un valor desconocido en este tipo de experimentos. En el caso del procedimiento original, se realizaba una medida del valor inicial de absorbancia (Abs[NaCl=0]) para luego ubicarlo dentro de la curva experimental turbidez vs. t , y asociarlo a un tiempo inicial experimental ($t_{0,exp}$). En el caso del procedimiento para emulsiones concentradas, no se pueden determinar los valores $t_{0,exp}$. Por tanto, como una aproximación se consideró como parámetro de selección del mejor t_0 , aquel que produjera un menor error en la constante k_{MT} (Δk_{MT}). Se tomaron en cuenta cuatro (4) valores de t_0 dentro de un rango de 100 segundos. Los errores de la variable g fueron calculados como la desviación estándar del promedio de tres medidas. En todos los casos, la absorbancia leída por el espectrofotómetro fue convertida a turbidez utilizando la relación, $\tau = 230Abs$.

Cálculo del error de las constantes k_{MT}

Para asignar un error a las estimaciones teóricas de k_{MT} , se aproximó un error promedio de la turbidez por un diferencia promedio entre los valores experimentales de turbidez (τ_{exp}) y la predicción teórica (τ_{fit}).

El error promedio de la constante k_T fue calculado a partir de las desviaciones de la absorbancia (ΔAbs):

$$\Delta Abs = \frac{1}{N_{total}} \sum |Abs_{fit} - Abs_{exp}|, \quad (3.2)$$

N_{total} representa el número de valores de Abs de cada curva experimental de turbidez. El error de k_{MT} (Δk_{MT}) fue calculado de la propagación de errores de la forma teórica de τ del modelo MT utilizando álgebra simbólica (*Mathematica 8.0.1.0*).

$$\Delta k_{MT} = \frac{\Delta Abs}{|\partial \tau / \partial k_{MT}|} \quad (3.3)$$

3.1.4 Microscopía óptica

Se tomaron micrografías de algunas de las emulsiones empleando un Microscopio Meiji con un objetivo de 160X. Para tomar las imágenes, el Departamento de Fotografía Científica del IVIC acopló al microscopio una cámara Nikon modelo D7100 con lente macro.

Para este estudio, se escogieron 12 sistemas de los 24 estudiados en esta sección, para los $f_w = 0,65$; 0,75 y 0,85. Sin embargo, dadas las limitaciones de esta técnica, sólo fue posible observar las emulsiones una vez que el tamaño de gota fue superior a un diámetro de $1,0 \mu m$, para lo que fue necesario esperar 24 y hasta 48 horas en algunos casos. Las emulsiones se diluyeron a los niveles de concentración utilizados para los estudios espectrofotométricos (ver Tabla 3.3). Luego, una pequeña porción de las mismas fue colocada sobre un portaobjetos para observarlas a través del microscopio.

Para tomar una escala de referencia de tamaño se empleó una cámara de Neubauer cuyas dimensiones están bien definidas. Sobre la misma se colocó una emulsión con un tamaño de gota (medido con LS Coulter) de $4,5 \pm 1,5 \mu m$ (ver Fig. 3.4).

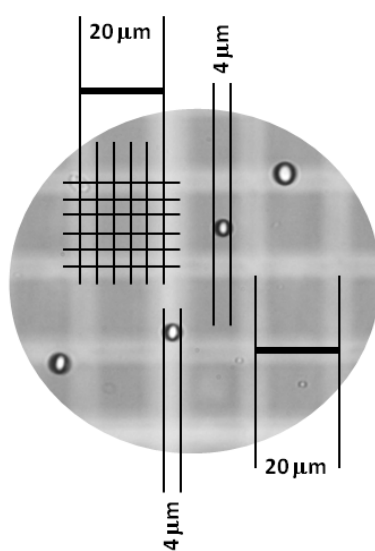


Figura 3.4: Escala de tamaño de referencia a partir de una micrografía de gotas sobre una cámara de Neubauer.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Mapa de formulación-composición

La Fig. 4.1 muestra el mapa formulación-composición del sistema A. De este mapa podemos destacar las siguientes características:

- En la región O/W la conductividad se incrementa con la salinidad y el contenido de agua (f_w), lo que se espera cuando la fase externa de la emulsión es acuosa.
 - La región W/O presenta una diferencia de uno a dos órdenes de magnitud en conductividad con respecto a los valores de la región O/W, criterio que permitió el trazado de la línea de inversión que separa a estas dos regiones.
 - Por debajo de $f_w=0,2$ y hasta 7% NaCl y por encima de $f_w=0,8$ y 13% NaCl, una vez que el sistema se encuentra fuera de la zona de tres fases, se manifiestan variaciones bruscas de conductividad. Si estos sistemas son emulsificados, se esperaría que la fase externa fuese aquella que se encuentra en mayor proporción. Sin embargo, las variaciones bruscas de conductividad podrían indicar la posible formación de emulsiones múltiples.
 - La rama central de la línea de inversión no siempre corresponde a una línea recta que cruza la región de tres fases como se muestra en el diagrama de sistemas puros (ver Fig. 1.14), tal es el caso en este mapa de inversión. Factores como la pureza de los componentes del sistema, hacen que la zona central no sea completamente horizontal. Por otro lado, apreciamos que las ramas laterales de la línea de inversión no son completamente verticales, la forma de estas ramas depende del tipo de surfactante, el alcohol y el tipo de aceite empleado en la formulación [41]. Sin embargo, podemos notar como el
-

patrón general de este tipo de diagramas se conserva en muchos aspectos. La línea de inversión cruza de manera oblicua la región de tres fases, lo que indica que las emulsiones preparadas en esta zona presentan una conductividad baja cerca de la zona W/O y una conductividad alta cerca de la zona O/W.

- De $f_w=0,85$ a $0,90$ y por encima de 8% NaCl hasta 10% NaCl, se presentó una región de sistemas transparentes y homogéneos de tipo solución micelar o microemulsión O/W, conocido también como un sistema Winsor IV [36]. Es posible que a estos niveles de concentración, el surfactante forme estructuras que permitan solubilizar el aceite que se encuentra en el medio y de esta manera manifestar un sistema tipo microemulsión. Este comportamiento de fase es esperado a altos valores de f_w y alrededor de la zona ternaria, como puede observarse en los mapas de referencia del Cap. 1 (ver Fig.1.12).

Resulta difícil establecer comparaciones de este mapa de formulación-composición tomando como referencia la Fig. 1.16, ya que hay notables diferencias entre ellos como lo son la concentración de SDS y alcohol, que en nuestro caso es 5% (aprox. $1,7 \times 10^{-1}$ M) y $3,3\%$, mientras que en el mapa reportado es de 2×10^{-2} M y 5% , respectivamente. El hecho de que la concentración de SDS sea sustancialmente mayor, implica que la cantidad de sal necesaria para inducir las transiciones WI-WIII-WII sea mas alta. Esto es algo que notamos rápidamente en el eje de las ordenadas. Por otro lado, se empleó en nuestro caso una mayor concentración de alcohol justamente por la mayor concentración de surfactante. Esto con el objeto de facilitar el estudio del comportamiento de fases así como evitar la formación de estructuras tipo gel.

Empleando luz polarizada y luz láser se pudieron identificar las zonas isotrópicas y anisotrópicas de cada uno de los sistemas iónicos ubicados sobre la Fig. 4.1. Cada una de estas fases se indican sobre la Fig. 4.2. Este diagrama de fases presenta las siguientes características:

- La zona O/W del diagrama de $f_w=0,2$ y $f_w=0,9$, se caracteriza por un comportamiento de fase $W_m + O$, donde una solución micelar O/W está en equilibrio con una fase aceite en exceso. El surfactante se encuentra disuelto en su mayoría en la fase acuosa y de acuerdo a la regla de Bancroft se espera que el tipo de emulsión que se forme sea O/W.
- La formación de cristales líquidos se inicia alrededor de una concentración alta de 10% NaCl y a partir de $f_w=0,2$. Tomando en cuenta que se trabajó con un surfactante iónico de alta solubilidad en agua, resulta difícil inducir que el mismo pase a la fase oleosa con la adición de NaCl y de esta

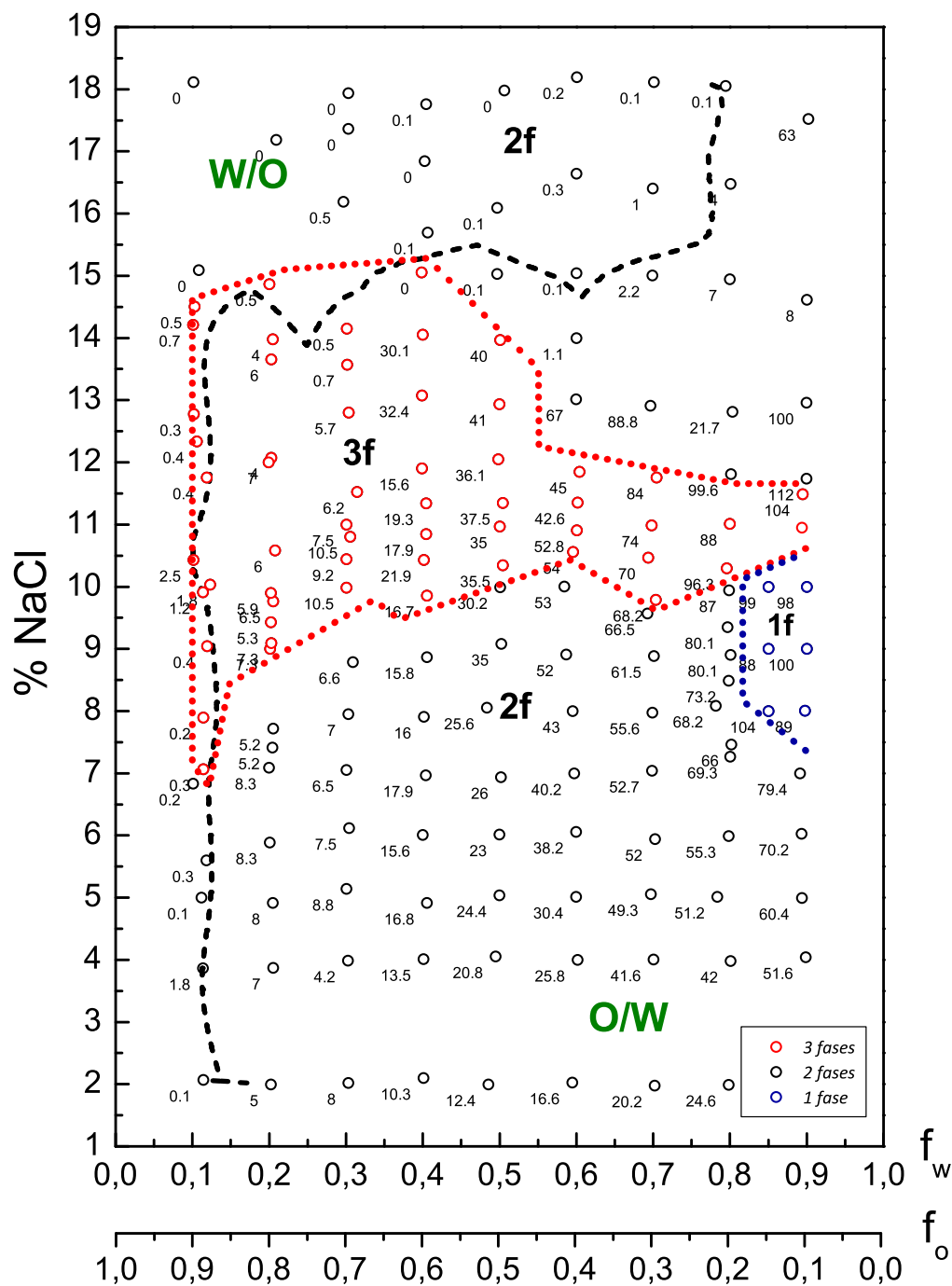


Figura 4.1: Mapa de inversión del sistema A. Diagrama %NaCl vs. composición (f_w y f_o : fracciones en peso de agua y aceite, respectivamente). Se indican sobre el diagrama los valores de conductividad de cada uno de los sistemas. La línea negra punteada indica la línea de inversión.

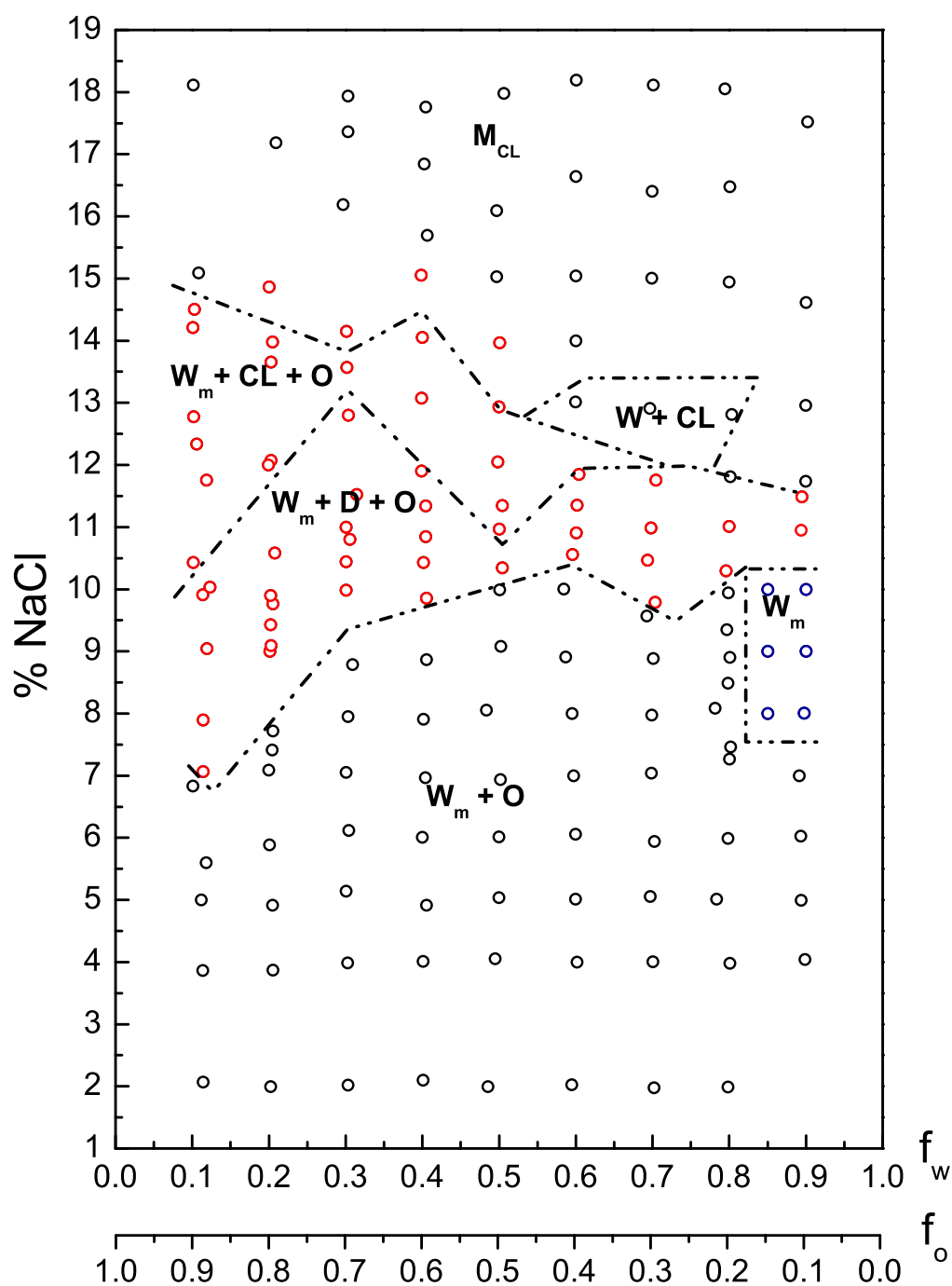


Figura 4.2: Diagrama de fases del sistema A. Diagrama %NaCl vs. composición (f_w y f_o : fracciones en peso de agua y aceite, respectivamente). W_m : fase isotrópica transparente (solución micelar directa o microemulsión O/W), D : fase de microemulsión isotrópica transparente, O : fase isotrópica de aceite, O_m : fase isotrópica transparente (solución micelar indirecta o microemulsión W/O), CL : cristal líquido y M_{CL} : región de multifases con cristal líquido en proceso de separación.

manera favorecer la formación de estructuras bicontinuas o tipo cristal líquido, en las cuales, como se describió en la revisión bibliográfica, solubilizan altas concentraciones de aceite.

- La zona de tres fases se divide en dos subzonas con los comportamientos de fase $W_m + CL + O$ y $W_m + D + O$, donde una solución micelar O/W está en equilibrio junto con una fase de cristal líquido o microemulsión bicontinua y con una fase en exceso de aceite.
- Por encima de $f_w=0,5$ y el límite superior de la zona $W_m + CL + O$ se identificaron sistemas con comportamiento de fases $W + CL$. Por encima de esta fracción, los niveles de aceite son bajos, por lo que el mismo parece ubicarse dentro de la estructura del cristal líquido y no se manifiesta como una fase en exceso.
- Por encima de 14% NaCl, muchos sistemas no se separaron en sus fases correspondientes en un tiempo de 3-4 meses, sólo se pudo identificar la presencia de cristales líquidos. Esta región fue identificada como M_{CL} , una zona de multifases de no equilibrio con cristal líquido presente.
- En la región O/W se encuentra una zona con sistemas transparentes y homogéneos constituidos de una fase de microemulsión W_m .

Los límites de la región de estudio de estabilidad fueron: $f_w = 0,65 - 0,90$; $[NaCl] = 2 - 10\%$. Esta región se destaca en la Fig. 4.3.

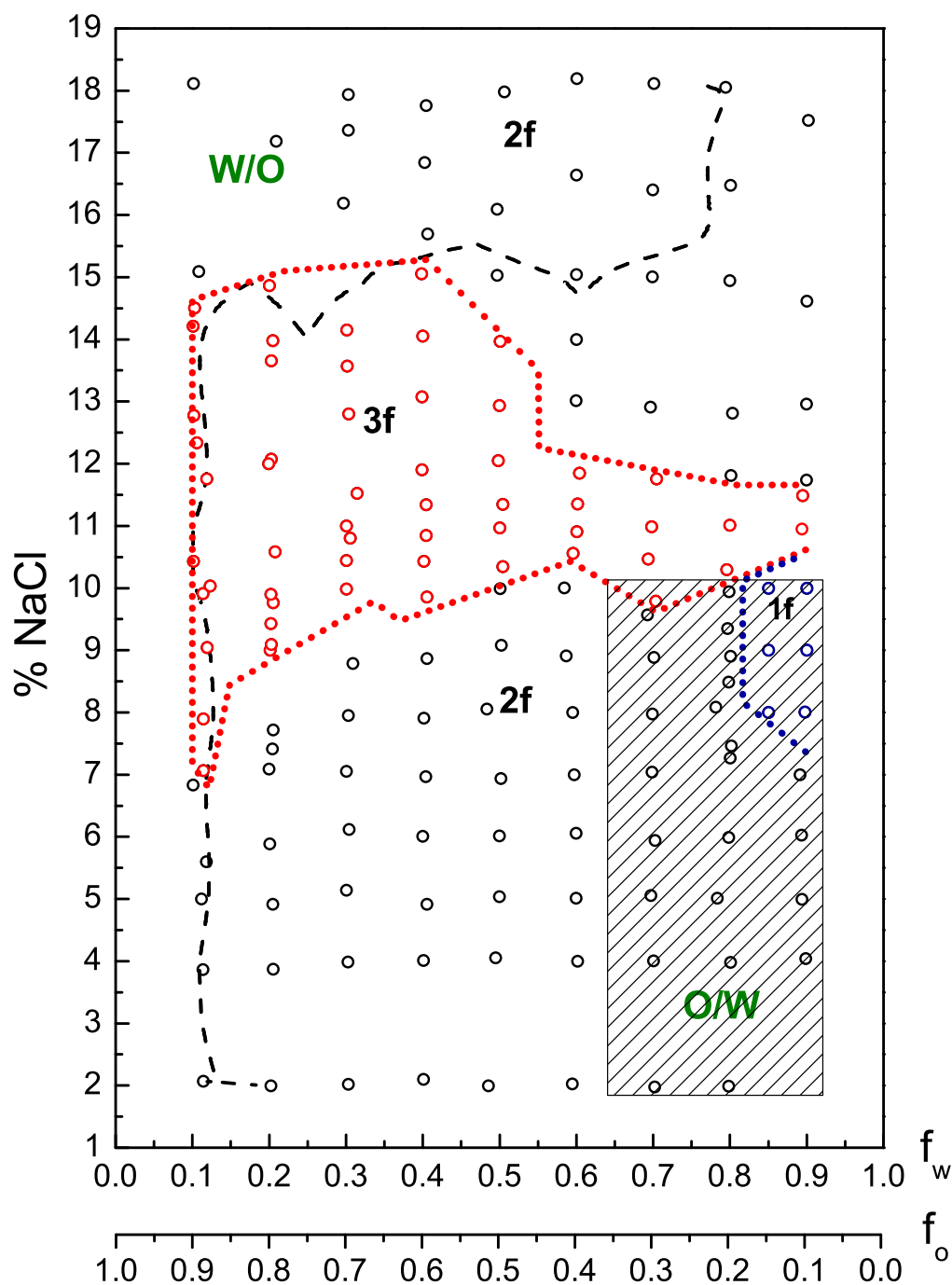


Figura 4.3: Diagrama de fases del sistema W/NaCl/5% SDS/3,3% Isopentanol/C₁₂. La región destacada corresponde a la zona de estudio.

La región de estudio abarca en gran medida la región etiquetada como C⁻ (O/W) en los mapas de formulación-composición. Se ha reportado que en la mayoría de los casos, estas emulsiones son similares a

su contraparte A^- pero con una baja fracción de fase interna. Entre las características observadas se tienen: una baja viscosidad y una estabilidad más baja, en la mayoría de los casos [43].

4.2 Comparación de estabilidad nanoemulsiones vs. macroemulsiones

Para realizar la comparación de estabilidad entre ambos tipos de emulsiones, se consideró un *tiempo característico* (τ_c) para cuantificar todas las medidas experimentales sobre una misma base. Si tomamos en cuenta la ecuación de Smoluchowski para el cambio en el número de agregados, esta puede reescribirse de la siguiente manera:

$$n = \frac{n_0}{1 + t/\tau_c}, \quad (4.1)$$

donde τ_c representa un tiempo característico de desestabilización frente a agregación equivalente a:

$$\tau_c = \frac{1}{k_f n_0}. \quad (4.2)$$

Obsérvese que τ_c es una cantidad que considera la densidad de partículas (n_0) y la tasa de ocurrencia del proceso (k_f). Este valor permitió la comparación entre las diferentes medidas experimentales a través de un criterio equivalente, con las consideraciones de cada caso.

Sobre el mapa de formulación-composición se trazaron regiones en las que la variable empleada para medir la estabilidad exhibía valores similares (regiones de isovalor), ya que la magnitud de los valores hacía difícil el establecimiento de curvas de isoestabilidad. A fin de evitar trazar las regiones arbitrariamente se empleó un procedimiento estadístico incluido en el programa *Origin 8.1* que emplea un algoritmo de trazado directo de contornos sobre un espacio cartesiano.

Como observaremos en las secciones posteriores, las regiones fueron divididas por color de acuerdo a los niveles en los que se distribuyeron los *tiempos característicos* (en segundos) de cada una de las cantidades experimentales. Cada nivel representa un incremento de $0,5 \text{Log} \tau_c$. Los tiempos característicos dependen de la característica de cada proceso de desestabilización (ver abajo). Los números mostrados sobre cada punto experimental corresponden a los valores de $\text{Log} \tau_c$ (s).

4.2.1 Criterios basados en el efecto de la gravedad

A continuación se presentan los tiempos característicos evaluados con tres criterios de estabilidad:

- $\tau_{50\%T} (H/2)$: tiempo en el que la transmitancia se incrementa en un 50% en la mitad de la altura ($H/2$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida (Fig. 4.4).
- $\tau_{50\%T} (H/4)$: tiempo en el que la transmitancia se incrementa en un 50% a un cuarto de la altura ($H/4$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida (Fig. 4.5).
- $\tau_{c,v}$: tiempo en el que las gotas recorren una distancia $\Delta H = H/2$ de la celda de medida a la velocidad de migración experimental (v) calculada por el programa *Migration*. Se determina como el cociente $\Delta H/v$. En este caso difiere de $\tau_{50\%T} (H/2)$ en que en el primer caso, el proceso de clarificación resulta de un balance entre las gotas que suben, las que bajan por movimiento browniano, y el hecho de que las gotas más grandes suben más rápido que las pequeñas. En esta evaluación el programa calcula el tamaño de una gota promedio representativa que reproduzca el complicado patrón de transmitancia del sistema en estudio, a partir de lo cual estima su velocidad de migración. De esta cantidad se calcula el tiempo en el que esa gota llega a la mitad del recipiente. Esta es una estimación mucho más gruesa que $\tau_{50\%T}$, por lo que sólo es una guía de estabilidad (Fig. 4.6).

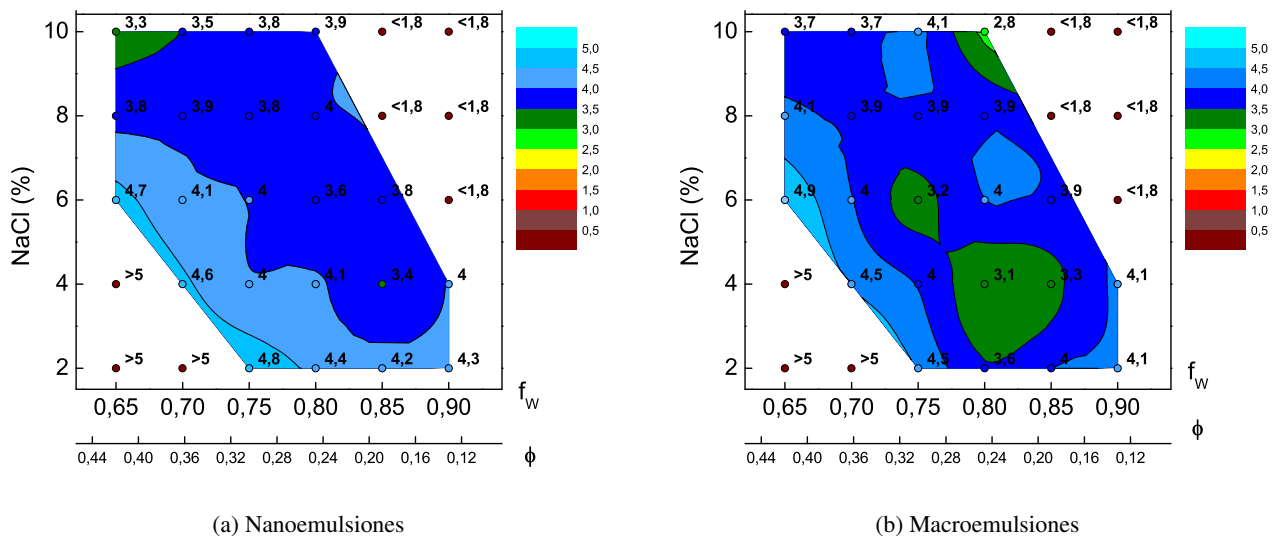


Figura 4.4: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_{50\%T}(H/2)$.

Al comparar las Figs. 4.4 y 4.5 podemos notar algunas características:

- Entre ambas figuras no se observan diferencias significativas en la distribución de las regiones.
- Los sistemas que se muestran con valores de $\text{Log}\tau_c > 5$ corresponden a emulsiones cuya estabilidad

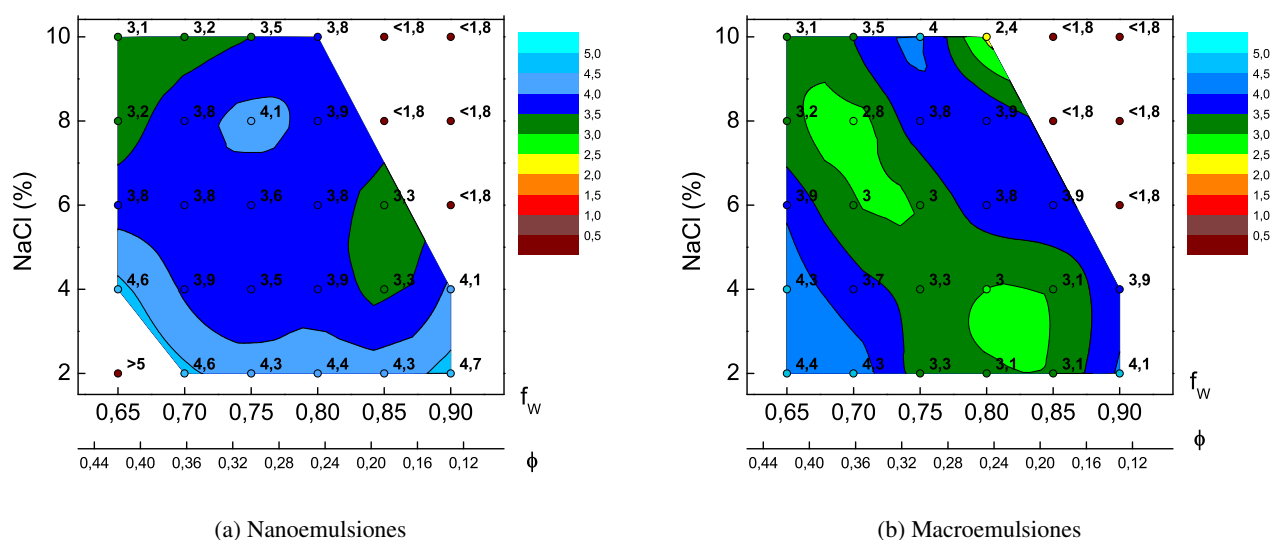


Figura 4.5: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_{50\%T}(H/4)$.

superó el tiempo de estudio (24h). En contraparte, los sistemas con valores de $\text{Log}\tau_c < 1,8$ son muy inestables y registraron un cambio de 50 %T en un tiempo menor a 1 minuto de medida.

- Se puede distinguir que los valores de $\text{Log}\tau_c$ a $H/2$ son ligeramente mayores que a $H/4$, dado que a una menor altura se registrará más rápidamente el cambio de transmitancia.
- En general, en ambos casos la inestabilidad se incrementa del vértice inferior izquierdo al vértice superior derecho. En particular para el caso de la macroemulsiones encontramos una zona de menor estabilidad en la parte central del diagrama, producto de la dependencia de velocidad de formación de crema con el r^2 (ver Ec. 1.11).

Tomando en cuenta los resultados de la evaluación de $\tau_{c,v}$, en la Fig. 4.6 tenemos:

- Igual al caso anterior, si comparamos entre ambos sistemas, no hay una diferencia significativa en la distribución de las regiones.
- Si comparamos ambos mapas por debajo de 4 % NaCl para $f_w = 0,80$ y $0,85$ vemos una diferencia notable de estabilidad entre ambos sistemas, indicando que en esta región, la estabilidad de las nanoemulsiones está favorecida por encima de las macroemulsiones (ver Fig. 4.7). Esta característica la notamos igualmente en los criterios anteriores (Figs. 4.4 y 4.5) en la misma región.
- A grosso modo podemos decir que la tendencia de desestabilización se incrementa en la misma dirección de los diagramas anteriores y que no se distinguen tendencias distintas a las observadas con las

otras medidas por gravedad.

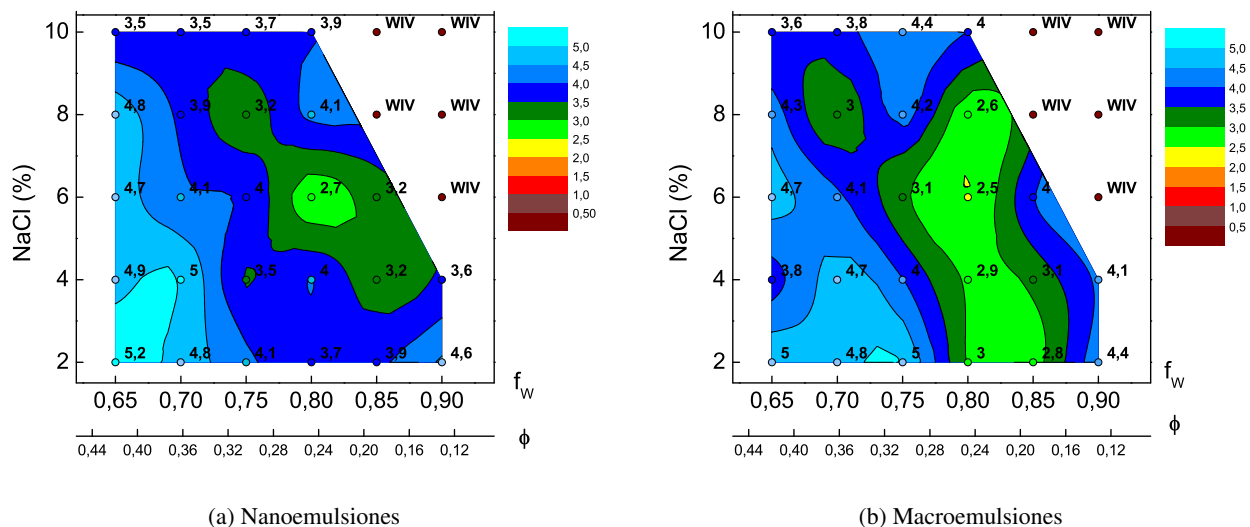


Figura 4.6: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_{c,v}$.

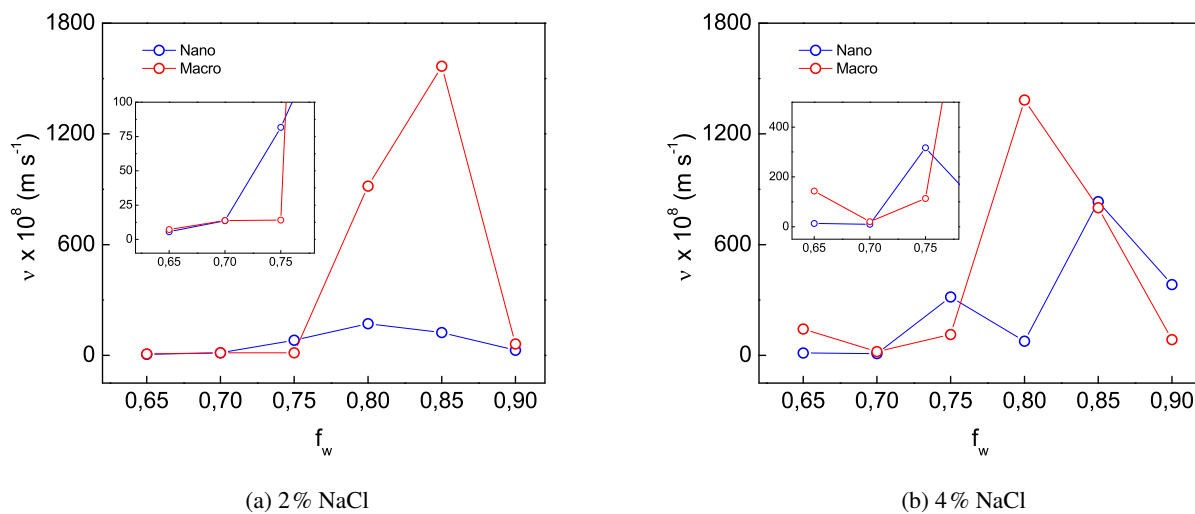


Figura 4.7: Velocidad de migración experimental vs. f_w a 2 y 4% NaCl.

De acuerdo a la ecuación de Stokes (Ec. 1.11), una gota de dodecano de 100 nm de radio tarda 208 días en ascender al tope de un recipiente de 10 cm, mientras que para una gota de 500 nm este tiempo sería de 8 días. Si comparamos estos valores con los obtenidos a partir de las velocidades de migración experimental (Tabla 4.1), podemos notar como estos tiempos son mucho menores a los teóricos. En el caso de las nanoe-

mulSIONES, los tiempos difieren hasta en tres órdenes de magnitud mientras que para las macroemulsiones es de uno a dos órdenes. Estas diferencias con los valores teóricos se debe a que la ecuación de Stokes no toma en cuenta variables como la fracción de volumen y la composición del sistema. Recordemos que las emulsiones estudiadas tienen de 2-10% NaCl con fracciones $\phi = 0,35-0,10$; lo cual induce la agregación y con ello el aumento de tamaño de los agregados, dando como resultado una mayor velocidad de migración.

Tabla 4.1: Valores experimentales de tiempos para que una gota de dodecano ascienda 10 cm de altura.

ID	$t - 10cm$ (días)	ID	$t - 10cm$ (días)	ID	$t - 10cm$ (días)	ID	$t - 10cm$ (días)
Nano65-2	20,4	Nano80-2	0,7	Macro65-2	16,1	Macro80-2	0,1
Nano65-4	9,0	Nano80-4	1,5	Macro65-4	0,8	Macro80-4	0,1
Nano65-6	7,3	Nano80-6	0,1	Macro65-6	6,3	Macro80-6	0,0
Nano65-8	8,0	Nano80-8	1,7	Macro65-8	1,1	Macro80-8	0,1
Nano65-10	0,4	Nano80-10	0,9	Macro65-10	0,4	Macro80-10	1,3
Nano70-2	8,5	Nano85-2	0,9	Macro70-2	8,4	Macro85-2	0,1
Nano70-4	11,6	Nano85-4	0,1	Macro70-4	5,8	Macro85-4	0,1
Nano70-6	1,5	Nano85-6	0,1	Macro70-6	1,4	Macro85-6	1,2
Nano70-8	0,8	Nano85-8	WIV	Macro70-8	0,2	Macro85-8	WIV
Nano70-10	0,5	Nano85-10	WIV	Macro70-10	0,5	Macro85-10	WIV
Nano75-2	1,4	Nano90-2	4,1	Macro75-2	8,3	Macro90-2	1,9
Nano75-4	0,4	Nano90-4	0,3	Macro75-4	1,0	Macro90-4	1,4
Nano75-6	0,7	Nano90-6	WIV	Macro75-6	0,1	Macro90-6	WIV
Nano75-8	0,2	Nano90-8	WIV	Macro75-8	2,0	Macro90-8	WIV
Nano75-10	0,6	Nano90-10	WIV	Macro75-10	2,6	Macro90-10	WIV

La mejor referencia que se tiene para comparar estos resultados con los reportados es la Fig. 4.8. Sin embargo, es importante destacar como ya se mencionó anteriormente, que es un sistema diferente en cuanto a las concentraciones de SDS y alcohol, además del tipo de aceite. Aunque las medidas no fueron tomadas de la misma manera, ya que en el mapa reportado se considera el Log (tiempo) en el que se clarifica $2/3$ del volumen de la fase interna correspondiente, los órdenes de magnitud de tiempo ($Log(t)=5,5-2,0$) están dentro del rango de los aquí obtenidos ($Log\tau_c=4,9-2,5$). Aunque es importante señalar una notable diferencia entre ambos estudios, ya que la fase separada en nuestro caso fue fase acuosa mientras que en la Fig. 4.8 se considera la separación de fase coalescida, que para la zona O/W corresponde al aceite.

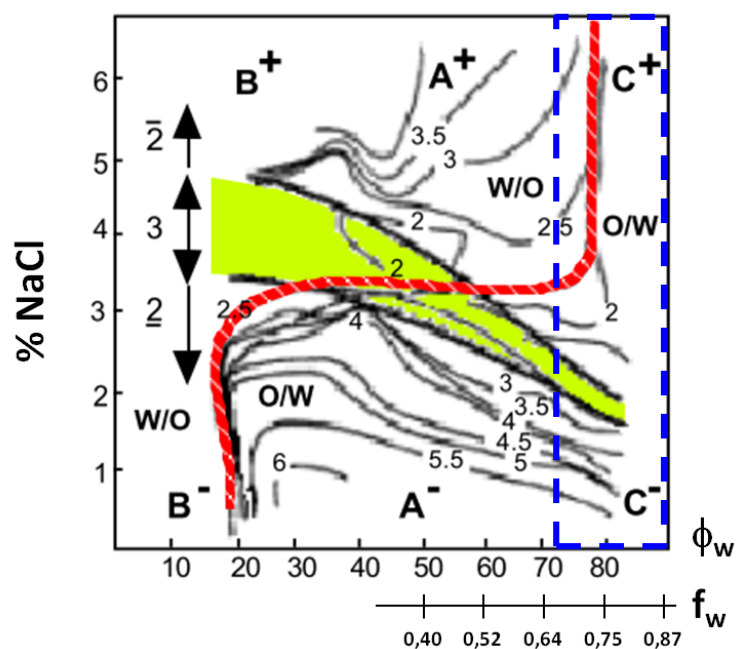


Figura 4.8: Contornos de isoestabilidad sobre un mapa de formulación-composición ($[SDS] = 2 \times 10^{-2} M$, $[n\text{-pentanol}] = 5\%$, kerosene ($EACN=C_{11}$). Se ubica la región equivalente a la estudiada en esta tesis. [45]

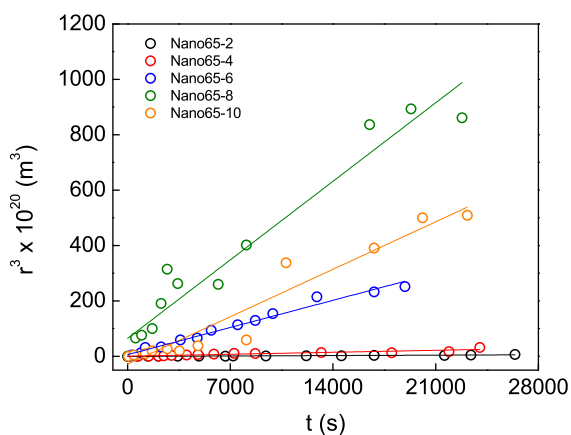
Se tomaron en cuenta una serie de criterios adicionales que no arrojaron tendencias distintas y son presentados en el apéndice como información complementaria (ver apéndice Figs. 7.1 y 7.2).

4.2.2 Variación del radio cúbico en función del tiempo

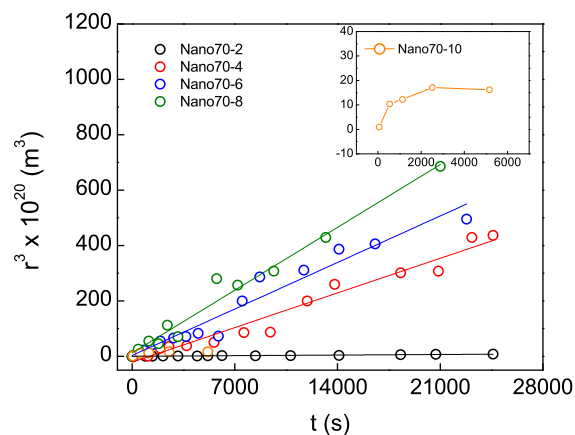
En la Tabla 4.2 se muestran los valores experimentales de las pendientes dr^3/dt . A efectos de estudiar la tendencia de desestabilización de las emulsiones, se consideraron todos los valores de las pendientes independientemente de la calidad del ajuste lineal, ya que de igual manera este valor marca una tendencia de estabilidad. Nótese que la variación del radio promedio contiene el efecto de todos los fenómenos de desestabilización.

Tabla 4.2: Valores experimentales de dr^3/dt de las emulsiones.

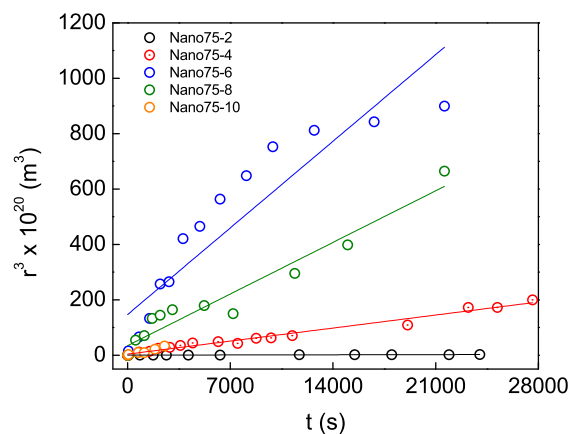
ID	$dr^3/dt \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	R^2	ID	$dr^3/dt \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	R^2
Nano65-2	0,21	0,9080	Macro65-2	0,30	0,7230
Nano65-4	1,02	0,8660	Macro65-4	2,01	0,9570
Nano65-6	14,00	0,9830	Macro65-6	11,20	0,9500
Nano65-8	44,80	0,9600	Macro65-8	11,40	0,9670
Nano65-10	24,80	0,9370	Macro65-10	44,70	0,9370
Nano70-2	0,31	0,9550	Macro70-2	0,32	0,9680
Nano70-4	18,10	0,9660	Macro70-4	3,12	0,9330
Nano70-6	26,60	0,9500	Macro70-6	56,80	0,9510
Nano70-8	34,40	0,9140	Macro70-8	55,30	0,9740
Nano70-10	2,90	0,6000	Macro70-10	16,20	0,9570
Nano75-2	0,15	0,9370	Macro75-2	7,60	0,4490
Nano75-4	6,62	0,9770	Macro75-4	1,92	0,9420
Nano75-6	66,20	0,9450	Macro75-6	43,10	0,9710
Nano75-8	26,00	0,9410	Macro75-8	48,00	0,8420
Nano75-10	12,40	0,9400	Macro75-10	4,30	0,6910
Nano80-2	0,06	0,9311	Macro80-2	0,02	0,7240
Nano80-4	8,84	0,9020	Macro80-4	4,66	0,8410
Nano80-6	60,90	0,8980	Macro80-6	61,60	0,8440
Nano80-8	2,50	0,4650	Macro80-8	13,90	0,8170
Nano80-10	5,50	0,6670	Macro80-10	1,90	0,7720
Nano85-2	0,11	0,8720	Macro85-2	0,06	0,9240
Nano85-4	31,10	0,9530	Macro85-4	36,70	0,9460
Nano85-6	76,00	0,9560	Macro85-6	33,60	0,9160
Nano85-8	WIV	WIV	Macro85-8	WIV	WIV
Nano85-10	WIV	WIV	Macro85-10	WIV	WIV
Nano90-2	0,08	0,9450	Macro90-2	0,03	0,6840
Nano90-4	60,00	0,7906	Macro90-4	56,20	0,9680
Nano90-6	WIV	WIV	Macro90-6	WIV	WIV
Nano90-8	WIV	WIV	Macro90-8	WIV	WIV
Nano90-10	WIV	WIV	Macro90-10	WIV	WIV



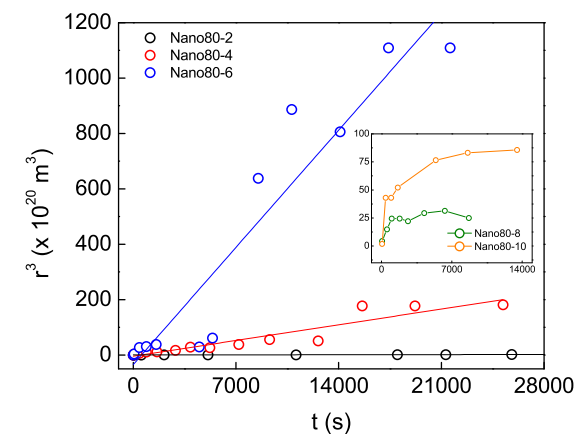
(a) Nano65



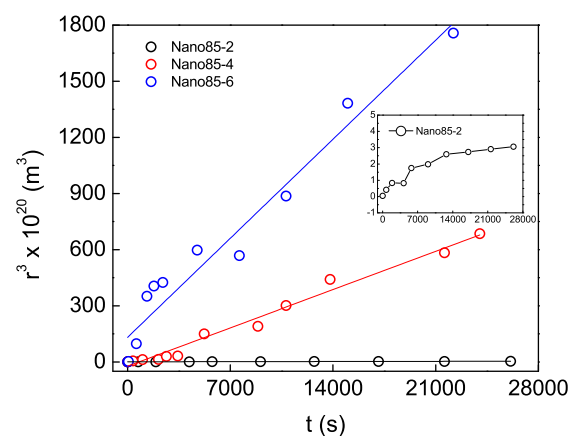
(b) Nano70



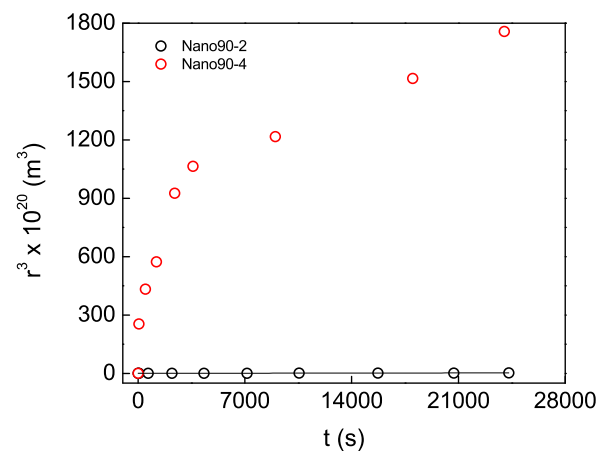
(c) Nano75



(d) Nano80

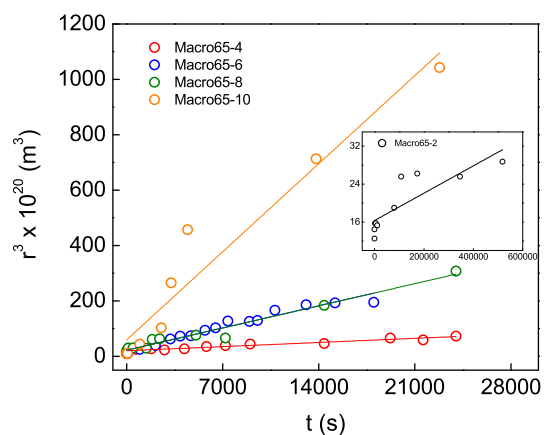


(e) Nano85

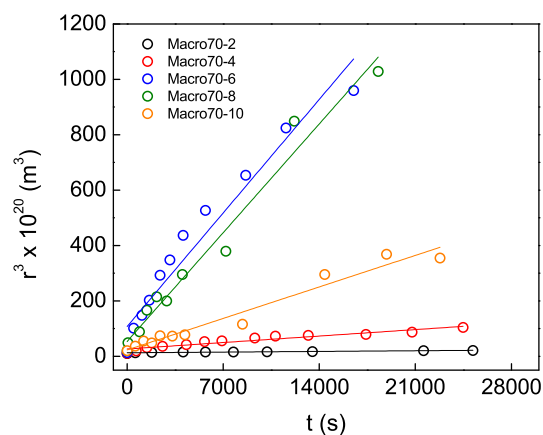


(f) Nano90

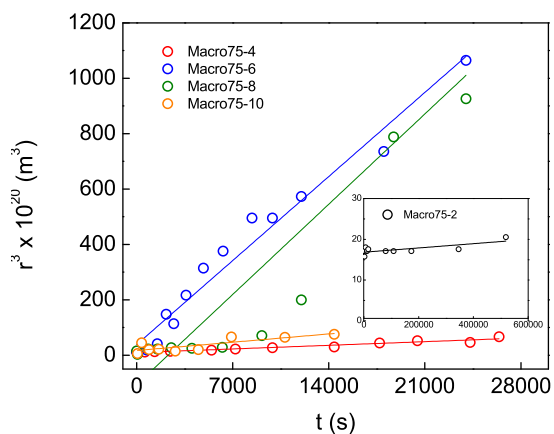
Figura 4.9: Curvas de r^3 vs. tiempo de nanoemulsiones.



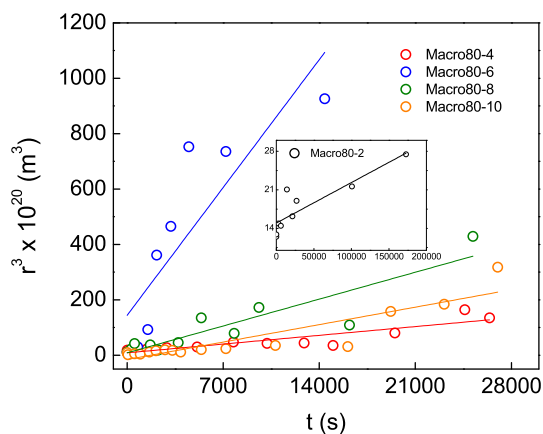
(a) Macro65



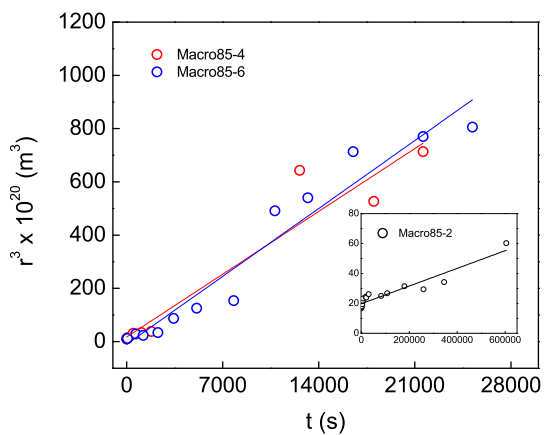
(b) Macro70



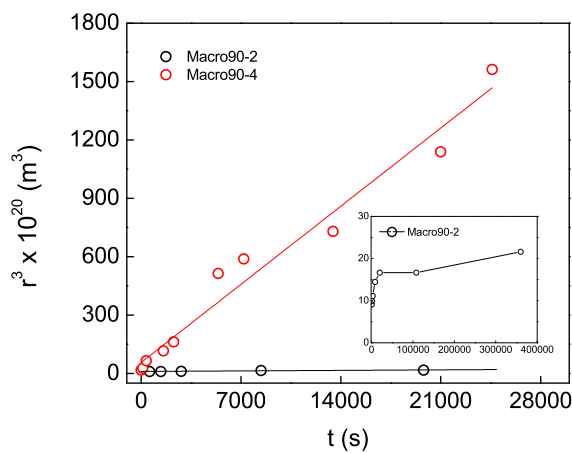
(c) Macro75



(d) Macro80



(e) Macro85



(f) Macro90

Figura 4.10: Curvas de r^3 vs. tiempo de macroemulsiones.

En las Figs. 4.9 y 4.10 se pueden observar los datos experimentales de r^3 vs. t de todas las emulsiones junto con el ajuste lineal correspondiente. En particular, los sistemas Macro75-10, Nano70-10, Nano75-10, Nano80-8, Nano80-10 debieron estudiarse en un tiempo más corto ya que se observó la separación de aceite en la superficie de la emulsión en menos de 6 horas. Esta es una evidencia clara del fenómeno de coalescencia. En contraparte, muchas de las emulsiones a 2%NaCl se midieron durante tiempos superiores al establecido, dada su alta estabilidad.

Se puede observar que las curvas de r^3 vs. t de las emulsiones Nano70-10, Nano80-8, Nano80-10, Nano85-2, Nano90-4, Macro65-2, Macro65-10, Macro70-6, Macro80-2, Macro80-6 y Macro90-2 presentaron una forma cóncava hacia abajo. Esto ha sido atribuido en parte, a la disminución de la difusión con el incremento del tamaño de las gotas, así como también, es producto de la presencia de un potencial repulsivo entre gotas que se acercan y en consecuencia, se retardan los procesos de floculación y posterior coalescencia [101].

La variación lineal del radio cúbico en función del tiempo ha sido asociada al fenómeno de maduración de Ostwald, especialmente en las nanoemulsiones donde este fenómeno se considera predominante. En ausencia de surfactante y según la teoría LSW, la tasa de OR para una emulsión de C_{12} en agua es de $1,3 \times 10^{-26} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ [106]. En presencia de surfactante, las tasas de OR varían tanto por el efecto directo de disminución de la tensión interfacial, así como por la posible contribución de las micelas al transporte de la fase interna entre gotas, cuya influencia no está muy clara en la bibliografía dada la cantidad de resultados contradictorios [108–111]. Como una referencia para este trabajo, se muestran en la Tabla 4.3 algunos valores experimentales de V_{OR} reportados para sistemas C_{12} /agua con SDS.

Tabla 4.3: Valores reportados de V_{OR} para emulsiones C_{12} /agua a diferentes concentraciones de SDS.

	γ (mNm^{-1})	[SDS] (M)	ϕ	$V_{OR} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Weiss et al. [109]	7,5	3,3	0,06	$1,10 \times 10^{-25}$
Kabalnov et al. [108]	9,6	0,1	0,1	$1,70 \times 10^{-26}$
Taylor [111]	52,5	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-26}$

Considerando el cambio del número de gotas en función del tiempo, Urbina-Villalba [101] definió la tasa de maduración de Ostwald (k_{OR}) de acuerdo a la Ec. 1.35, que toma en cuenta el efecto de la tensión

interfacial así como de ϕ . Los valores de k_{OR} de acuerdo a esta ecuación se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores teóricos de k_{OR} según la Ec. 1.35. Los parámetros para la evaluación de esta constante fueron tomados de la Tabla 2.5.

f_w	ϕ	$k_{OR} \times 10^{-27} m^3 s^{-1}$
0,65	0,42	2,6
0,70	0,37	3,0
0,75	0,31	3,6
0,80	0,25	4,4
0,85	0,19	5,7
0,90	0,13	8,7

Los valores de dr^3/dt (2×10^{-25} - $6,6 \times 10^{-22} m^3 s^{-1}$) están por encima de los valores mostrados en las tablas anteriores (ver Tablas 4.3 y 4.4). De hecho, en la medida que se incrementa la concentración de sal vemos como se alejan más significativamente, lo cual sugiere un incremento de la desestabilización producto probablemente de la floculación y la coalescencia. Valores de pendientes dr^3/dt del orden de 10^{-22} - $10^{-24} m^3 s^{-1}$ se han asociado a estos procesos [97, 101].

En este estudio, de estarse desarrollando la maduración de Ostwald en las emulsiones estudiadas no podríamos identificarlo al menos a partir del valor de la pendiente dr^3/dt , ya que los procesos de floculación y coalescencia parecen estar predominando durante el tiempo de medición y promoviendo el incremento de tamaño bien sea por formación de agregados más grandes o de gotas de mayor tamaño.

En la Fig. 4.11 observamos que la tendencia de desestabilización entre nanoemulsiones y macroemulsiones de acuerdo a los valores de dr^3/dt , no se presentan diferencias significativas. Es notable como en las emulsiones con $f_w = 0,70-0,75-0,80$ las pendientes después de alcanzar un máximo decaen con el incremento de sal, lo cual sugiere un incremento de la estabilidad en la región cercana a la zona de balance. Notemos como los sistemas a 10% NaCl se acercan y en algunos casos entran a la zona de balance en el mapa de formulación-composición (ver Fig. 4.8).

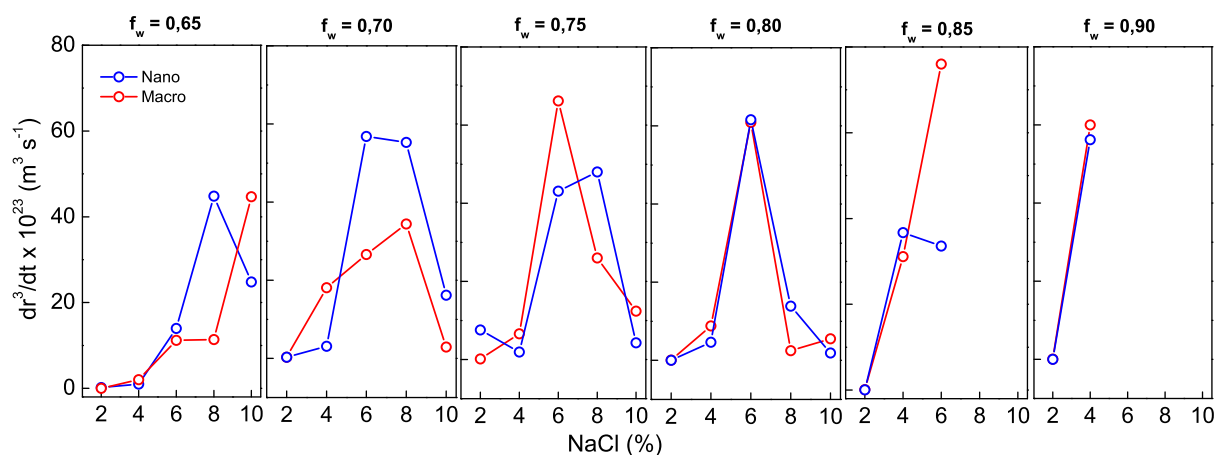


Figura 4.11: Comparación de las pendiente dr^3/dt de nano- y macro-emulsiones.

Esta misma tendencia la podemos observar en una mapa de contorno, donde la distribución de las regiones entre nano- y macro-emulsiones es equivalente (ver Fig. 4.12).

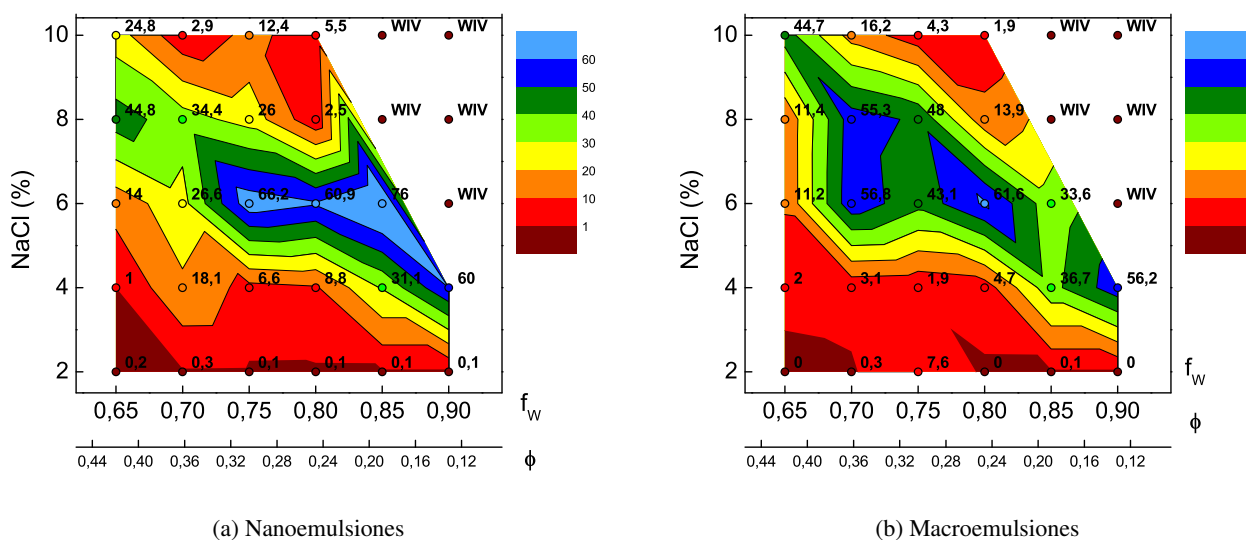


Figura 4.12: Mapa de contorno considerando las pendientes dr^3/dt .

Ahora bien, para conectar la medida experimental dr^3/dt sobre la base de un *tiempo característico*, fue necesario tomar en cuenta la Ec. 1.32:

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{3\phi}{4\pi} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{n} \right) = \frac{3\phi}{4\pi} \left(-\frac{1}{n^2} \right) \frac{dn}{dt}. \tag{4.3}$$

En esta ecuación de segundo orden similar a la ecuación de Smoluchowski para el número total de partículas

que flocculan de manera irreversible por unidad de volumen, tenemos que:

$$\frac{dn}{dt} = - \left[\frac{4 \pi dr^3}{3 \phi dt} \right] n^2, \tag{4.4}$$

Esta ecuación tiene una solución similar a la ecuación de Smoluchowski excepto en el valor de la constante de agregación (k_f) que en este caso queda sustituida por k_p :

$$n = \frac{n_0}{1 + k_p n_0 t}, \tag{4.5}$$

donde n_0 igualmente representa la concentración en volumen inicial de gotas y:

$$k_p = \frac{4 \pi dr^3}{3 \phi dt}. \tag{4.6}$$

Finalmente, el tiempo característico $\tau_c(k_p)$ queda representado por:

$$\tau_c(k_p) = \frac{1}{k_p n_0}. \tag{4.7}$$

A partir de las pendientes dr^3/dt (Tabla 4.2), y con las Ecs. 4.6 y 4.7 se calcularon los valores de tiempos característicos, $\tau_c(k_p)$. En la Fig. 4.13 se muestra la evaluación de este criterio sobre cada una de las emulsiones estudiadas.

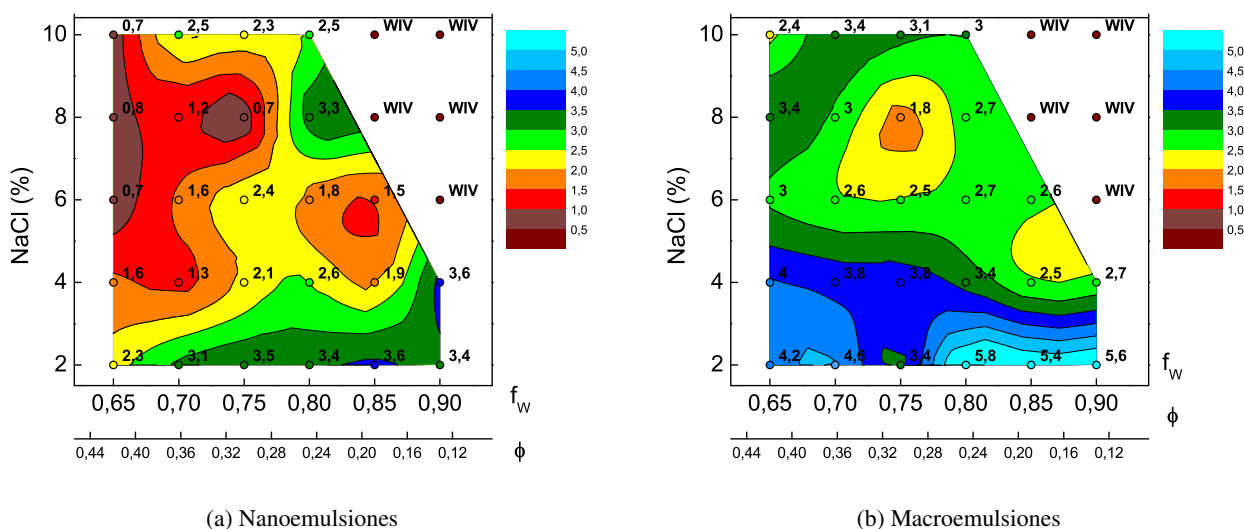


Figura 4.13: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log} \tau_c(k_p)$.

Comparando las Figs. 4.13a y 4.13b tenemos:

- En general, los valores de $\text{Log} \tau_c(k_p)$ son menores para las nanoemulsiones ($\text{Log} \tau_c(k_p)=0,7-3,6$) en comparación con las macroemulsiones ($\text{Log} \tau_c(k_p)=1,8-5,8$), lo que sugiere una mayor estabilidad en estos últimos sistemas.

- En contraste con la tendencia por dr^3/dt , notamos la dependencia con n_0 . Al tener una misma tasa de cambio sobre una población menor de partículas, obtendremos tiempos característicos mayores y viceversa. Por esta razón notamos la diferencia de estabilidad al considerar las tasas de agregación (Fig. 4.12) y los tiempos característicos (Fig. 4.13).
- Por debajo de 6% NaCl, claramente se observa que la distribución de las regiones sugiere que la tendencia de desestabilización se da verticalmente (con el incremento de sal).

Si comparamos estos resultados con los obtenidos por gravedad, notamos que aunque a simple vista (o mediante medidas de turbidez en función de la altura) observamos un efecto de gravedad equivalente sobre ambos tipos de emulsiones, dando como resultado una tendencia de desestabilización similar; microscópicamente nos damos cuenta que las nanoemulsiones aumentan su tamaño más rápidamente que las macroemulsiones. La tasa de evolución en tamaño de las nanoemulsiones permite que en el mismo rango de tiempo visualicemos un cambio por gravedad similar (ver Figs. 4.13, 4.4 y 4.5).

Constantes de floculación y coalescencia

A partir de los datos de variación del radio de gota en función del tiempo y conociendo la fracción de volumen de aceite (ϕ) de todas las emulsiones, se calculó la variación promedio de la concentración en volumen de gotas (n) en función del tiempo a partir de:

$$n = \phi/V_1, \quad (4.8)$$

donde $V_1 = (4/3)\pi r^3$ es el volumen de una gota de tamaño promedio r .

Los datos experimentales de la variación del número de gotas en el tiempo fueron ajustados a tres modelos teóricos: Smoluchowski (modelo MS, Ec. 1.14), la ecuación propuesta por *Urbina et al.* (modelo MAB, Ec. 1.17) y la ecuación de *Yang et al.* modificada en esta tesis para coalescencia (modelo MYM, Ec. 1.20).

Los resultados del ajuste del modelo MS a los datos experimentales se muestran en la Tabla 4.5. La mayoría de los ajustes son deficientes ($R^2 < 0,90$). Esto era previsible porque tal y como se explicó en el Cap. 1, la existencia de un potencial repulsivo cambia la variación de n vs. t con respecto a la predicha por Smoluchowski. Recordemos que un sistema en ausencia de barrera de potencial sigue la ecuación de Smoluchowski, ya que el número total de agregados varía de igual manera que el número de partículas. Dado que este modelo no ajustó, en principio podemos considerar que algún potencial sobrevive bajo las condiciones

de salinidad de estas emulsiones. Sin embargo, las constantes de Smoluchowski (k_S) obtenidas por ajuste de la data experimental (independientemente del coeficiente de regresión) son una medida de la variación promedio del número de partículas y su valor sirve de referencia. Esto lo podemos notar en las Figs. 4.16 y 4.17 donde en algunos casos MS logra ajustarse bien a la data experimental.

Tabla 4.5: Resultados del ajuste de MS a los datos experimentales n vs. t de las emulsiones.

ID	$k_S \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	R^2	ID	$k_S \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	R^2
Nano65-2	1	0,9047	Macro65-2	1	0,7600
Nano65-4	2	0,9060	Macro65-4	2	0,9380
Nano65-6	78	0,8140	Macro65-6	140	0,9900
Nano65-8	18	0,8300	Macro65-8	77	0,8330
Nano65-10	9	0,8280	Macro65-10	290	0,9650
Nano70-2	3	0,9850	Macro70-2	4	0,9540
Nano70-4	8	0,7870	Macro70-4	57	0,9140
Nano70-6	50	0,7980	Macro70-6	1100	0,9230
Nano70-8	2300	0,8870	Macro70-8	680	0,9770
Nano70-10	55	0,8670	Macro70-10	120	0,9300
Nano75-2	1	0,8011	Macro75-2	6	-1,4700
Nano75-4	65	0,8815	Macro75-4	20	0,9730
Nano75-6	730	0,9544	Macro75-6	210	0,8975
Nano75-8	12	0,8287	Macro75-8	48	0,7562
Nano75-10	98	0,9416	Macro75-10	250	0,5800
Nano80-2	13	0,8982	Macro80-2	1	0,3200
Nano80-4	73	0,9772	Macro80-4	71	0,9438
Nano80-6	340	0,8834	Macro80-6	550	0,5965
Nano80-8	250	0,9500	Macro80-8	440	0,7664
Nano80-10	210	0,8100	Macro80-10	6600	0,9231
Nano85-2	2,9	0,8965	Macro85-2	6	0,7083
Nano85-4	170	0,9558	Macro85-4	400	0,9402
Nano85-6	290	0,8461	Macro85-6	480	0,9472
Nano85-8	WIV	WIV	Macro85-8	WIV	WIV
Nano85-10	WIV	WIV	Macro85-10	WIV	WIV
Nano90-2	3	0,9424	Macro90-2	5	0,1400
Nano90-4	8090	0,9172	Macro90-4	1800	0,8980
Nano90-6	WIV	WIV	Macro90-6	WIV	WIV
Nano90-8	WIV	WIV	Macro90-8	WIV	WIV
Nano90-10	WIV	WIV	Macro90-10	WIV	WIV

De igual manera podemos representar en un mapa de contorno los tiempos característicos derivados de

la constante de Smoluchowski, a partir de una ecuación equivalente a la Ec. 4.2:

$$\tau_c(k_S) = \frac{1}{k_S n_0}. \tag{4.9}$$

En la Fig. 4.14 se muestran las regiones de isoestabilidad distribuidas de acuerdo a los valores de $\text{Log}\tau_c(k_S)$.

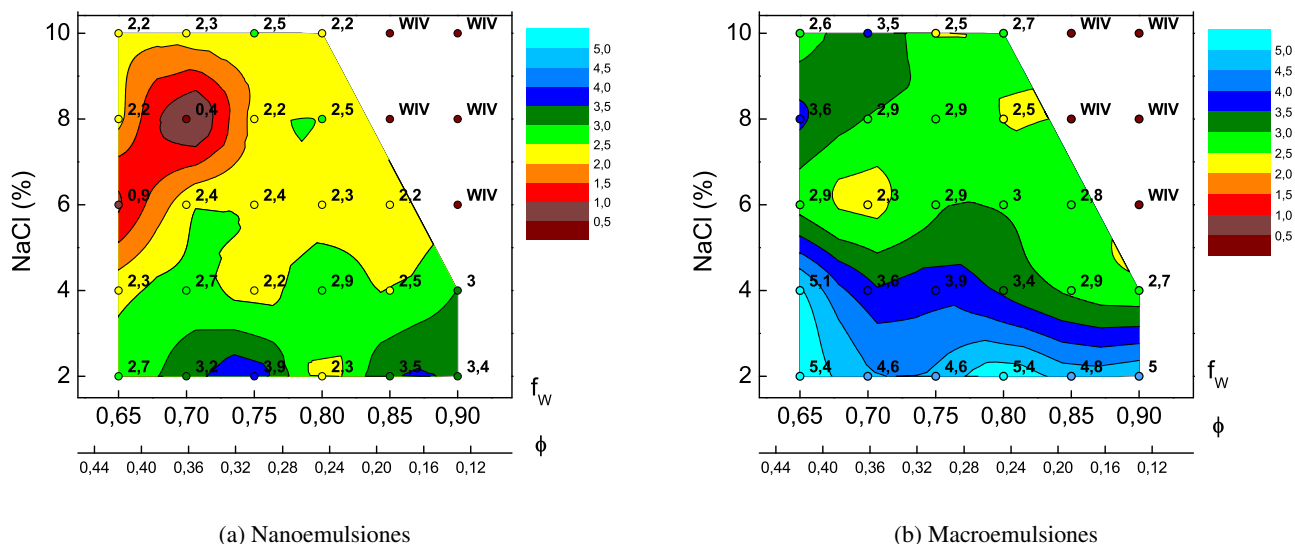
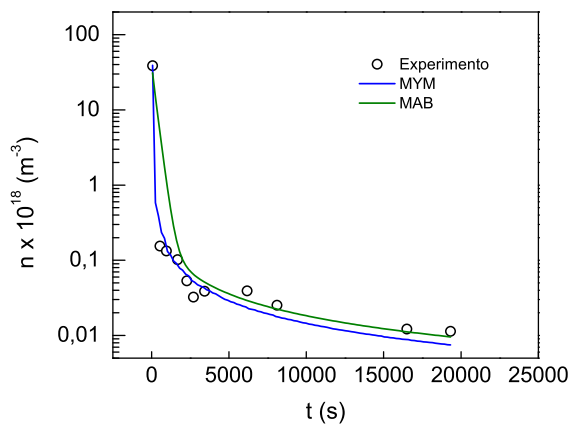
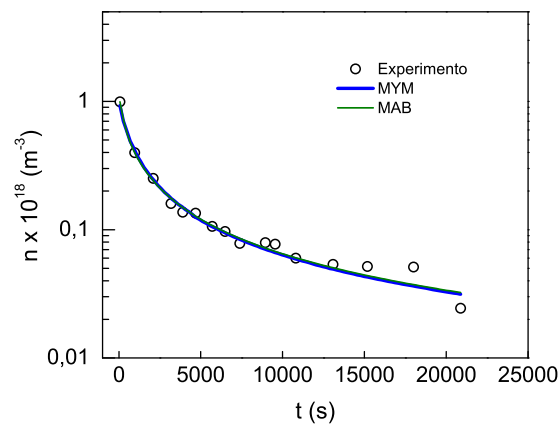


Figura 4.14: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_c(k_S)$.

Los modelos MAB y MYM fueron ajustados a los datos experimentales de n vs. t . Los valores de las constantes y términos correspondientes se muestran en las Tablas 4.6 y 4.7. En el caso particular de Nano70-10 y Macro75-10 no se realizaron los ajustes ya que los datos experimentales fueron muy pocos para lograr un buen ajuste teórico. En las Figs. 4.16 y 4.17 se muestra una comparación entre los valores experimentales de n vs t y los predichos por el modelo MYM. Sólo se muestra este modelo dado que las predicciones teóricas del modelo MAB son muy similares al modelo MYM para la mayoría de las emulsiones (ver Fig. 4.15).

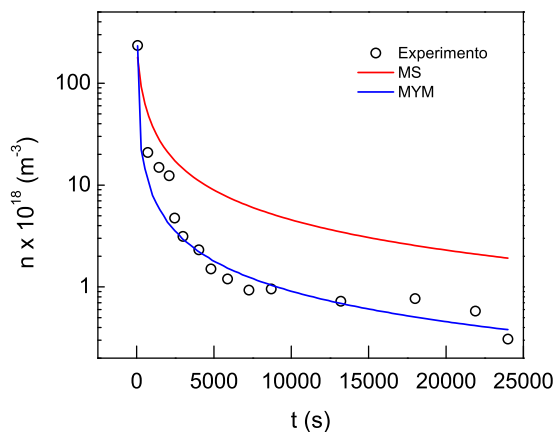


(a) Nano65-8

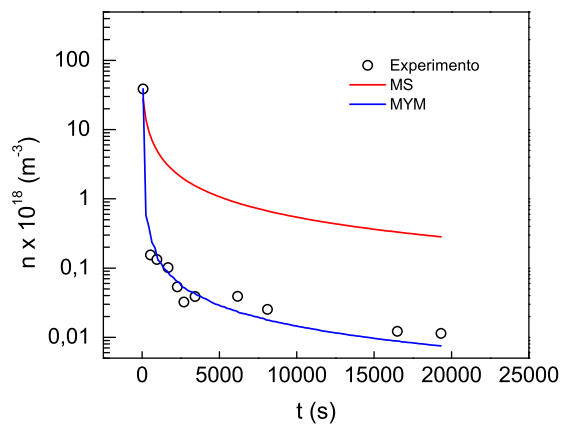


(b) Macro65-6

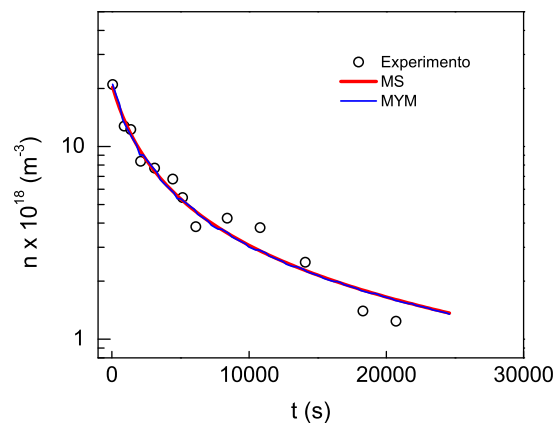
Figura 4.15: Comparación de los ajustes teóricos de MAB y MYM.



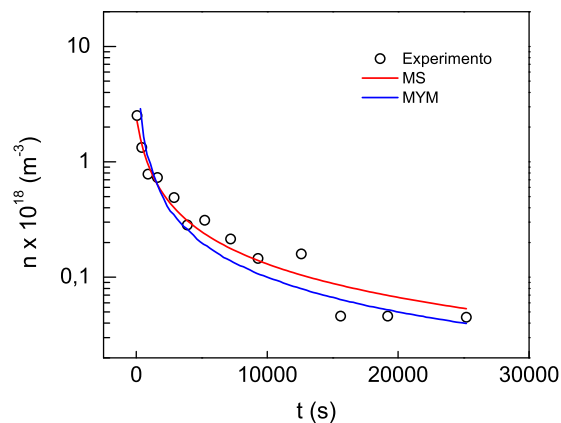
(a) Nano65-4



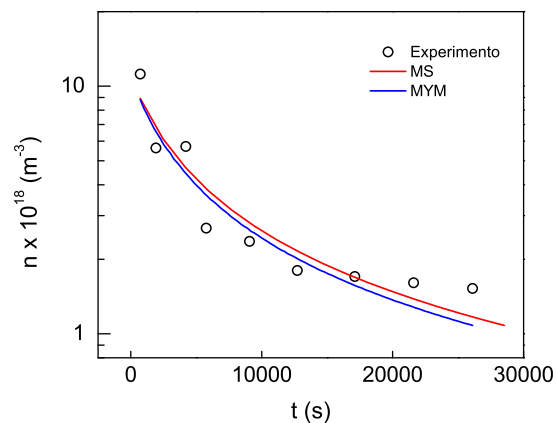
(b) Nano65-8



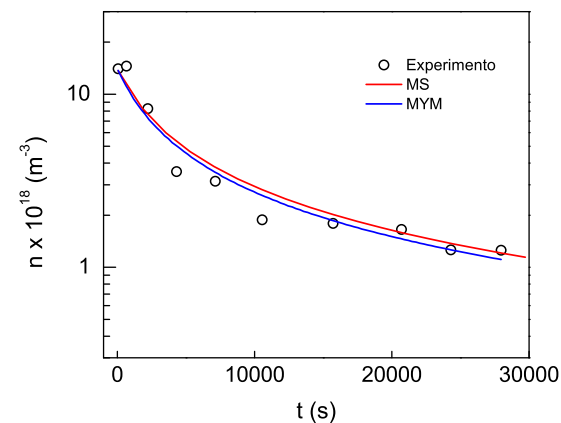
(c) Nano70-2



(d) Nano80-4



(e) Nano85-2



(f) Nano90-2

Figura 4.16: Comparación de los ajustes teóricos de MS y MYM a la data n vs. t de nanoemulsiones.

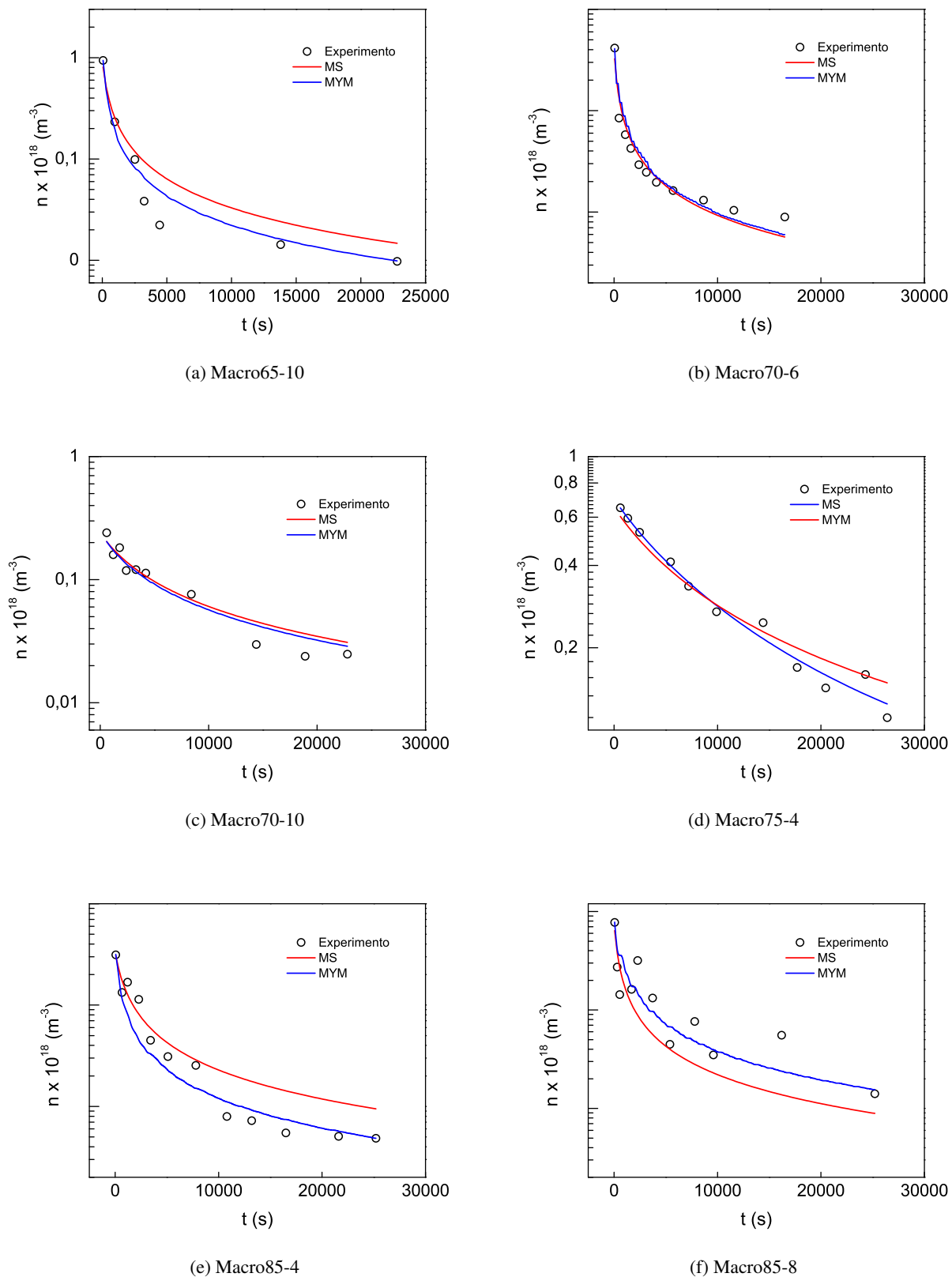


Figura 4.17: Comparación de los ajustes teóricos de MS y MYM a la data n vs. t de macroemulsiones.

Los modelos MAB y MYM muestran buenos ajustes de algunos de los datos experimentales ($R^2 > 0,90$). En el caso de MAB resulta difícil establecer conclusiones acerca del proceso predominante ya que, como ha sido reportado [101, 112], la floculación y la coalescencia están mezclados en ambas constantes, así como en los términos A y B. En el caso particular del modelo MYM, a diferencia del propuesto por *Urbina et. al* [94], la ecuación cinética se resuelve considerando la ocurrencia simultánea de la floculación y la coalescencia, es decir, la Ec. 1.19 es la solución exacta de la ecuación diferencial del proceso, mientras que la Ec. 1.17 es una solución aproximada, con un grado de libertad adicional. Para MYM los valores de las constantes k_1 y k_2 están asociados a los procesos de floculación y coalescencia, específicamente, por lo que nos proporciona las tasas de ocurrencia de ambos procesos por separado.

Podemos notar que los valores de k_1 ($1,0 \times 10^{-23}$ - $6,6 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) se encuentran en el orden de las k_S ($1,0 \times 10^{-23}$ - $5,6 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) y solapan con las tasas experimentales de dr^3/dt ($2,0 \times 10^{-25}$ - $6,6 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Por su parte, los valores de k_2 indican una baja probabilidad de ocurrencia de coalescencia con valores entre $3,0 \times 10^{-20}$ y $5,9 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ ($3,9 \times 10^{14}$ - $2,0 \times 10^{11}$ días). Estas constantes son bajas si los comparamos con algunos reportes. *Borwankar et al.* [113] encontraron valores de constantes de coalescencia para emulsiones de aceite de soya/agua ($\phi=0,30$) del orden de 10^{-6} - 10^{-4} s^{-1} . Por otro lado, *Urbina et. al* [94] obtuvieron tasas de coalescencia entre 6×10^{-4} - $2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para emulsiones de bitumen/agua con $0,1 \leq \phi \leq 0,3$.

Considerando las constantes k_1 y k_2 , en las Figs. 4.18 y 4.19 se muestra la tendencia de desestabilización en los tiempos característicos correspondientes calculados a partir de la Ec. 4.2.

Tabla 4.6: Resultados del ajuste MAB a los datos experimentales n vs. t de las emulsiones. Los valores de las constantes k_A y k_B están expresados en $10^{-23} m^3 s^{-1}$.

ID	k_A	k_B	A	B	R^2	ID	k_A	k_B	A	B	R^2
Nano65-2	1,7	0,4	0,71	0,29	0,9810	Macro65-2	0,2	130,0	0,73	0,27	0,8300
Nano65-4	0,4	1,1	0,03	0,96	0,9530	Macro65-4	17,0	25,0	0,85	0,15	0,9340
Nano65-6	34,0	18,0	0,22	0,78	0,8751	Macro65-6	120,0	440,0	0,87	0,13	0,9984
Nano65-8	10,0	9,8	0,02	0,98	0,9303	Macro65-8	24,0	85,0	0,36	0,64	0,7510
Nano65-10	7,8	700,0	0,10	0,90	0,9634	Macro65-10	0,1	160,0	0,02	0,98	0,9700
Nano70-2	3,9	0,4	0,87	0,13	0,9830	Macro70-2	3,0	120,0	0,95	0,05	0,9610
Nano70-4	5,9	3,4	0,15	0,85	0,8534	Macro70-4	13,0	95,0	0,44	0,56	0,9170
Nano70-6	31,0	29,0	0,15	0,85	0,8994	Macro70-6	40,0	800,0	0,07	0,93	0,9306
Nano70-8	1400,0	1700,0	0,35	0,65	0,9252	Macro70-8	88,0	600,0	0,23	0,77	0,9736
Nano70-10						Macro70-10	15,0	120,0	0,18	0,82	0,8900
Nano75-2	1,0	6,8	0,95	0,05	0,9473	Macro75-2	0,1	120,0	0,65	0,35	0,9821
Nano75-4	31,0	61,0	0,44	0,56	0,9025	Macro75-4	21,0	0,2	0,80	0,20	0,9895
Nano75-6	180,0	410,0	0,16	0,84	0,9850	Macro75-6	140,0	110,0	0,25	0,75	0,9576
Nano75-8	6,8	6,7	0,01	0,99	0,9282	Macro75-8	34,0	33,0	0,20	0,80	0,8400
Nano75-10	19,0	67,0	0,20	0,80	0,9529	Macro75-10					
Nano80-2	0,1	1,3	0,20	0,80	0,9082	Macro80-2	0,1	9,6	0,64	0,36	0,8900
Nano80-4	47	73,0	1,00	0,00	0,9700	Macro80-4	180,0	17,0	0,31	0,69	0,8601
Nano80-6	9,3	220	0,02	0,98	0,8667	Macro80-6	300,0	320,0	0,09	0,91	0,6915
Nano80-8	27,0	200,0	0,18	0,82	0,9604	Macro80-8	33,0	670,0	0,24	0,76	0,7800
Nano80-10	160,0	150,0	0,40	0,60	0,8700	Macro80-10	39,0	73,0	0,61	0,39	0,9033
Nano85-2	0,9	3,2	0,38	0,62	0,8900	Macro85-2	0,6	77,0	0,69	0,31	0,9680
Nano85-4	220,0	49,0	0,40	0,60	0,9631	Macro85-4	840,0	98,0	0,58	0,42	0,9356
Nano85-6	140,0	160,0	0,01	0,99	0,9347	Macro85-6	1000,0	56,0	0,68	0,32	0,9272
Nano85-8	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV	Macro85-8	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV
Nano85-10	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV	Macro85-10	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV
Nano90-2	2,0	2,4	0,65	0,35	0,9442	Macro90-2	0,1	45,0	0,47	0,52	0,9148
Nano90-4	210,0	10000,0	0,25	0,75	0,9818	Macro90-4	380,0	1900,0	0,28	0,72	0,8871
Nano90-6	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV	Macro90-6	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV
Nano90-8	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV	Macro90-8	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV
Nano90-10	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV	Macro90-10	WIV	WIV	WIV	WIV	WIV

Tabla 4.7: Resultados del ajuste de MYM a los datos experimentales n vs. t de las emulsiones. Los valores de las constantes k_1 y k_2 están expresados en $10^{-23} m^3 s^{-1}$ y $10^{-19} s^{-1}$, respectivamente.

ID	k_1	k_2	R^2	ID	k_1	k_2	R^2
Nano65-2	1	86	0,3918	Macro65-2	1	0,3	0,7086
Nano65-4	11	18	0,9950	Macro65-4	19	13,0	0,9359
Nano65-6	110	40	0,7924	Macro65-6	150	32,0	0,9930
Nano65-8	690	17	0,9999	Macro65-8	80	15,0	0,8223
Nano65-10	96	330	0,9524	Macro65-10	440	19,0	0,9950
Nano70-2	3	8	0,9877	Macro70-2	4	67,0	0,9480
Nano70-4	180	3	0,5800	Macro70-4	57	590,0	0,9070
Nano70-6	300	600	0,3100	Macro70-6	990	7,2	0,9851
Nano70-8	4300	56	0,9252	Macro70-8	720	10,0	0,9842
Nano70-10				Macro70-10	130	28,0	0,9250
Nano75-2	2	3	0,8409	Macro75-2	3	3,5	-3,0000
Nano75-4	65	6	0,8925	Macro75-4	25	1,9	0,9275
Nano75-6	1300	55	0,9215	Macro75-6	450	17,0	0,8224
Nano75-8	600	2	0,9999	Macro75-8	48	28,0	0,7400
Nano75-10	99	200	0,9241	Macro75-10			
Nano80-2	1	5	0,9044	Macro80-2	1	0,5	0,0800
Nano80-4	77	36	0,9751	Macro80-4	45	25,0	0,8723
Nano80-6	750	13	0,9686	Macro80-6	1000	30,0	0,4200
Nano80-8	380	13	0,9909	Macro80-8	250	370,0	0,7900
Nano80-10	190	3	0,9122	Macro80-10	72	13,0	0,9305
Nano85-2	3	38	0,8731	Macro85-2	1	10,0	0,7300
Nano85-4	240	13	0,9999	Macro85-4	800	8,2	0,8767
Nano85-6	2900	6	0,9985	Macro85-6	620	6,7	0,9146
Nano85-8	WIV	WIV	WIV	Macro85-8	WIV	WIV	WIV
Nano85-10	WIV	WIV	WIV	Macro85-10	WIV	WIV	WIV
Nano90-2	3	35	0,9330	Macro90-2	2	4,1	-0,1700
Nano90-4	5600	18	0,8656	Macro90-4	2400	24,0	0,9320
Nano90-6	WIV	WIV	WIV	Macro90-6	WIV	WIV	WIV
Nano90-8	WIV	WIV	WIV	Macro90-8	WIV	WIV	WIV
Nano90-10	WIV	WIV	WIV	Macro90-10	WIV	WIV	WIV

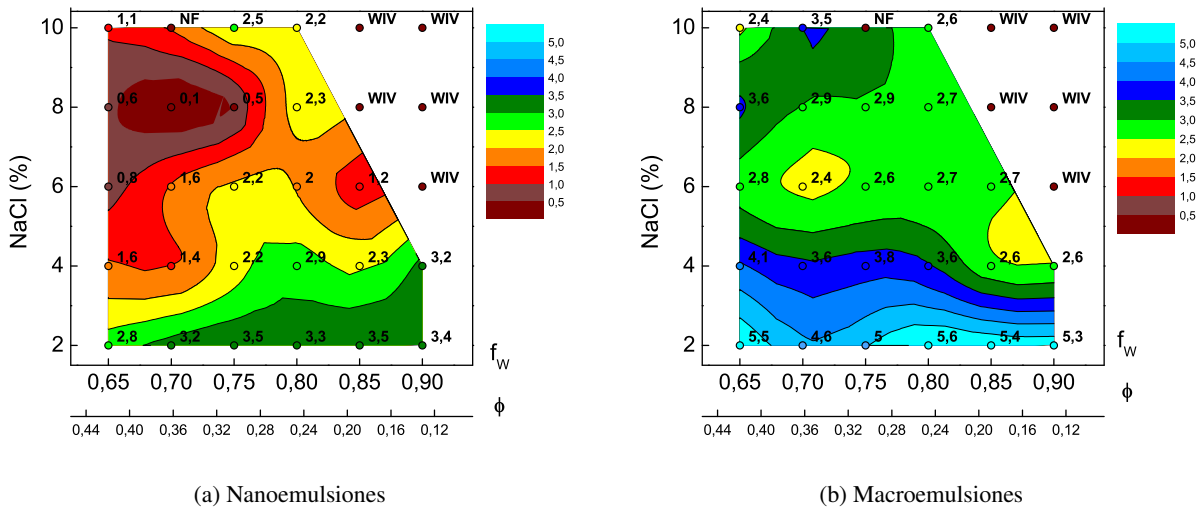


Figura 4.18: Mapas de contorno de $\text{Log } \tau_c (k_1)$.

A esta altura del estudio es destacable la similitud encontrada entre el mapa de contorno experimental de $\tau_c (k_p)$ (Fig. 4.13) y los mapas de $\tau_c (k_S)$ (Fig. 4.14) y $\tau_c (k_1)$ (Fig. 4.18). Entre ellos notamos que la distribución de las regiones de estabilidad es muy parecida. Mientras que con los tiempos de las medidas de formación de crema, no encontramos grandes diferencias de estabilidad entre nano- y macro-emulsiones, al evaluar los tiempos característicos a partir de las constantes k_p , k_S y k_1 , si se evidencian diferencias de estabilidad, siendo las macroemulsiones más estables.

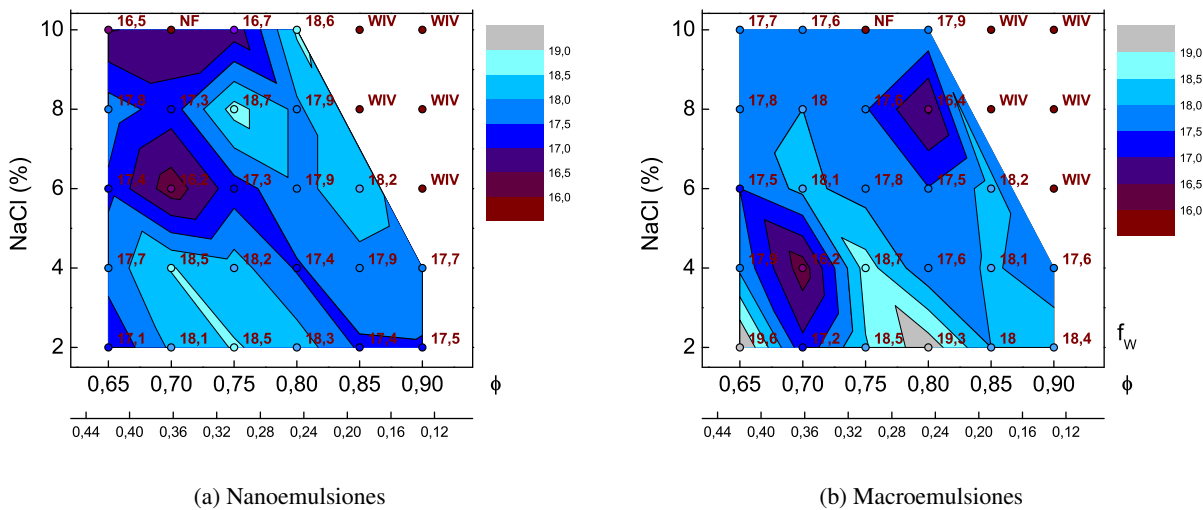


Figura 4.19: Mapas de contorno de $\text{Log } \tau_c (k_2)$.

Ajuste de las curvas de turbidez al modelo teórico desarrollado por nuestro laboratorio (MT)

Sobre un grupo particular de emulsiones de la zona destacada en la Fig. 4.3 se realizó un estudio más detallado de estabilidad con el objeto de poder dar cuenta de los fenómenos de desestabilización predominantes. El modelo MT que toma en cuenta la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia, fue tomado en cuenta para ajustar las curvas experimentales de turbidez en función del tiempo de las nanoemulsiones y macroemulsiones a 2 y 4% de NaCl.

Las condiciones experimentales (n_0 , λ y ϕ) fueron ajustadas de tal manera de mantener una fracción de volumen constante ($\phi = 10^{-4}$) tanto para nano como para macroemulsiones. Para ello, se realizaron varios ensayos a fin de lograr una lectura confiable de la turbidez con un mínimo de interferencia de la dispersión múltiple: a) se compararon las señales de absorbancia obtenidas a diferentes ϕ , n_0 y λ , b) se escogió el tiempo óptimo de medida de manera de generar una data capaz de ser ajustada por el modelo, y c) se descartó la formación de cristales hidratados de SDS a las condiciones de medida en el espectrofotómetro. Se debió llegar a una situación de compromiso entre la concentración n_0 de nano- y macro-emulsiones, y λ . En el caso de las macroemulsiones las condiciones fueron más difíciles de conseguir, ya que por su tamaño la dispersión de luz es mayor, lo cual se traduce en un incremento rápido de la turbidez en cuanto comienza la agregación. En este caso, se ajustó la fracción de volumen al valor mínimo al cual se obtenía una buena lectura de turbidez de las nanoemulsiones. Sin embargo, es claro que era más conveniente un menor n_0 para las macroemulsiones, pero esto resultaba en una menor ϕ que dificultaba las medidas en nanoemulsiones. Por otro lado, el valor de $\lambda=800\text{nm}$, aunque desfavorece la señal de turbidez dada la relación entre la intensidad dispersada y la longitud de onda ($1/\lambda^4$) fue escogido porque mantenía favorables las condiciones de la aproximación RGD, tomando en consideración un rango de radio de 50-500 nm (ver Tabla 3.1 y Fig. 3.3).

La constante k_{MT} determinada mediante medidas de turbidez no es igual a la constante que corresponde a las emulsiones concentradas bajo estudio. Esto se hizo obvio trabajando con la ecuación de Smoluchowski y observando que no es lo mismo seguir el comportamiento de una misma emulsión en el tiempo, que tomar alícuotas de una emulsión concentrada a varios tiempos, diluirlas y entonces evaluar su constante de agregación. En los experimentos de turbidez, partimos de una nanoemulsión madre con una concentración de partículas n_0^c , que posteriormente es diluida hasta una concentración n_0^d , para registrar su turbidez a cada tiempo. En este caso existe una relación de dilución (f_d) que se cumple para todos los tamaños de

agregados k :

$$f_d = \frac{n^c}{n^d}. \quad (4.10)$$

De la ecuación anterior y según Smoluchowski, para el número total de agregados (n) se cumple:

$$\begin{aligned} \frac{n_0^d}{1 + k_{MT}^d n_0^d t} &= \frac{1}{f_d} \frac{n_0^c}{1 + k_{MT}^c n_0^c t} \\ n_0^d (1 + k_{MT}^c n_0^c t) &= \frac{1}{f_d} n_0^c (1 + k_{MT}^d n_0^d t) \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde k_{MT}^c y k_{MT}^d son las constantes de las emulsiones concentrada y diluida, respectivamente.

La Ec. 4.10 igualmente se cumple para las concentraciones iniciales de partículas (n_0):

$$f_d = \frac{n_0^c}{n_0^d}. \quad (4.12)$$

Por tanto, de la Ec. 4.11 nos queda:

$$k_{MT}^c n_0^c = k_{MT}^d n_0^d. \quad (4.13)$$

De aquí nos damos cuenta que los tiempos característicos de la emulsión diluida y concentrada son iguales. Finalmente obtenemos una relación entre las constantes de ambos sistemas y partir de la cual fueron estimadas las constantes k_{MT}^c partiendo de k_{MT}^d :

$$k_{MT}^c = k_{MT}^d \frac{n_0^d}{n_0^c}. \quad (4.14)$$

En la Fig. 4.20 se presenta la comparación entre las curvas teóricas predichas por MT y los valores experimentales para todas las emulsiones estudiadas. No se pudieron ajustar los valores experimentales de Nano90-4 al modelo MT, debido a su alta inestabilidad ($r_{0,exp}=1375$ nm). Durante el desarrollo de este estudio notamos que la turbidez de las emulsiones Nano65-2, Macro65-2, Macro70-2 y Macro75-2 debieron medirse durante tiempos largos (16 horas en el caso de Nano65-2 y 5 días para las macroemulsiones), ya que al realizar los ajustes de MT a tiempos menores se obtenían valores de $g < 0$ y/o en algunos casos no convergía. Es característico de estas emulsiones, su alta estabilidad en comparación con todas las emulsiones estudiadas, lo cual se ve reflejado en sus distribuciones de tamaño (ver apéndice Figs. 7.9, 7.10 y 7.11), donde notamos un mínima variación en el tiempo y además sus tasas dr^3/dt son bajas en comparación con el resto.

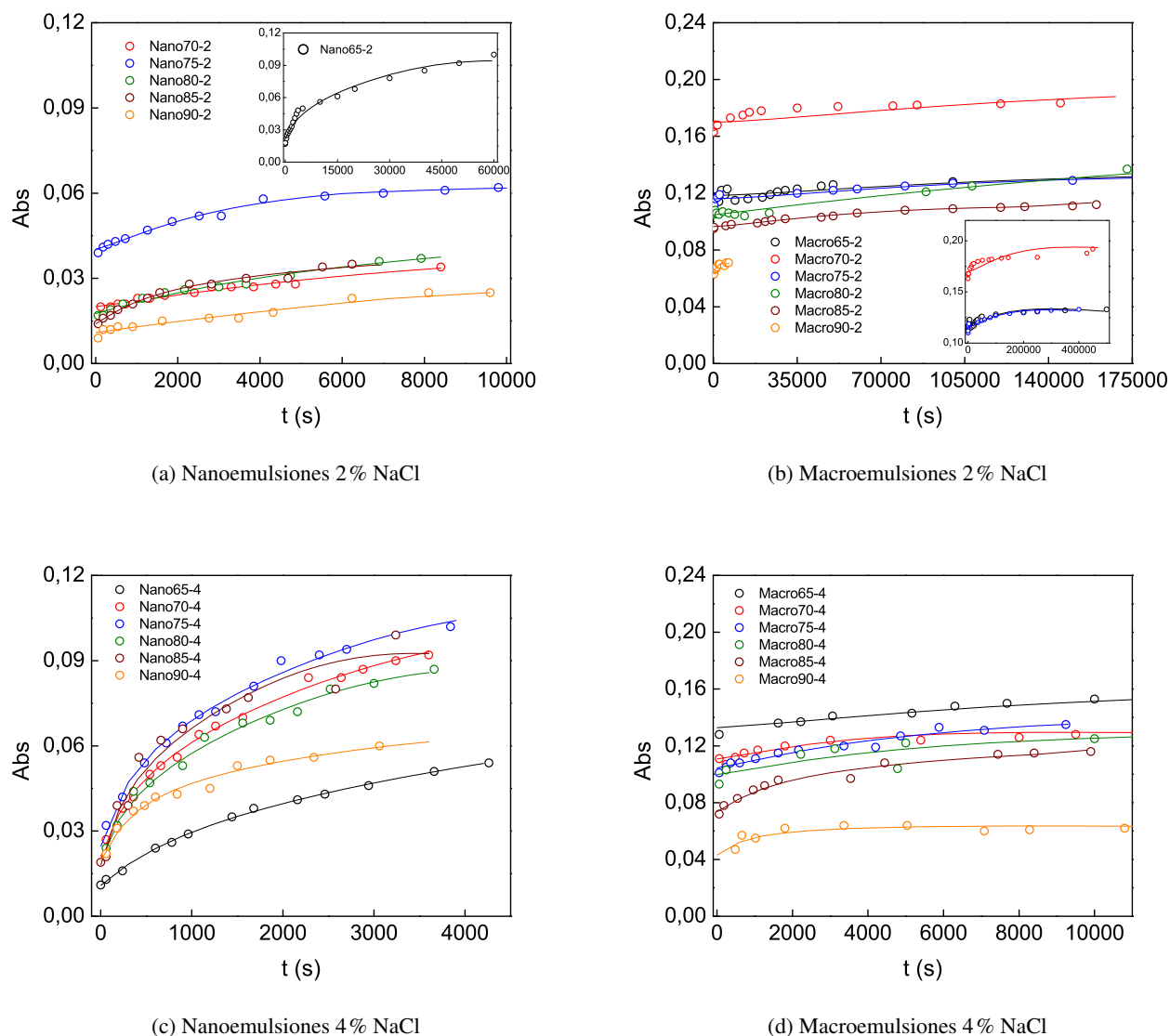


Figura 4.20: Comparación de las curvas teóricas de turbidez predichas por el modelo MT con las medidas experimentales. Las líneas continuas representan la predicción del modelo.

En las tablas 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 se muestran los resultados de los ajustes de MT a la data experimental.

Para todas las emulsiones es notable que las constantes k_{MT} a 4% NaCl, son mayores que a 2%NaCl producto de una mayor desestabilización inducida por el efecto de apantallamiento de la carga superficial con la adición de sal. En la Fig. 4.20 en algunos casos podemos notar una ligera desviación en los tiempos iniciales. Esto puede ser debido a que no pudo determinarse experimentalmente el valor de t_0 , sino más bien se tuvo que hacer uso de la herramienta teórica para escoger el mejor tiempo inicial. Como una manera de

Tabla 4.8: Constantes cinéticas obtenidas a partir de MT para nanoemulsiones al 2% NaCl.

ID	r_{fit} (nm)	g	Δg	$k_{MT} \times 10^{-23} m^3 s^{-1}$	Δk_{MT}	$t_{0,fit}$ (s)	$r_{0,exp}$ (nm)
Nano65-2	90	0,51	0,18	0,20	0,04	54,9	74
Nano70-2	143	0,50	0,10	6,2	1,4	17,5	161
Nano75-2	173	0,97	0,04	1,5	2,1	39,9	165
Nano80-2	110	0,70	0,22	1,5	0,4	311,7	115
Nano85-2	122	0,79	0,13	15,1	5,8	74,2	161
Nano90-2	125	0,66	0,33	11,2	2,9	21,8	129

Tabla 4.9: Constantes cinéticas obtenidas a partir de MT para nanoemulsiones al 4% NaCl.

ID	r_{fit} (nm)	g	Δg	$k_{MT} \times 10^{-23} m^3 s^{-1}$	Δk_{MT}	$t_{0,fit}$ (s)	$r_{0,exp}$ (nm)
Nano65-4	78	0,35	0,16	4,7	0,8	5,6	75
Nano70-4	141	0,15	0,16	27,7	4,0	18,6	102
Nano75-4	181	0,33	0,04	70,0	7,0	14,5	204
Nano80-4	264	0,64	0,51	203,9	72,1	44,1	319
Nano85-4	170	0,34	0,18	635,4	2117,9	8,1	285

Tabla 4.10: Constantes cinéticas obtenidas a partir de MT para macroemulsiones al 2% NaCl.

ID	r_{fit} (nm)	g	Δg	$k_{MT} \times 10^{-23} m^3 s^{-1}$	Δk_{MT}	$t_{0,fit}$ (s)	$r_{0,exp}$ (nm)
Macro65-2	436	1,67	0,40	0,6	1,2	13,00	545
Macro70-2	469	1,21	0,47	0,4	2,9	18,83	505
Macro75-2	424	1,60	0,20	1,1	0,7	8,10	560
Macro80-2	437	0,71	0,19	3,9	2,7	18,16	505
Macro85-2	462	1,42	0,24	18,9	4,4	1,20	550
Macro90-2	386	1,99	0,00	72,1	70,2	37,00	500

Tabla 4.11: Constantes cinéticas obtenidas a partir de MT para macroemulsiones al 4% NaCl.

ID	r_{fit} (nm)	g	Δg	$k_{MT} \times 10^{-23} m^3 s^{-1}$	Δk_{MT}	$t_{0,fit}$ (s)	$r_{0,exp}$ (nm)
Macro65-4	503	1,34	0,05	15,9	7,4	57,50	605
Macro70-4	432	0,98	0,48	17,2	6,0	9,04	580
Macro75-4	446	0,94	0,40	16,2	10,7	33,35	486
Macro80-4	430	1,31	0,14	57,1	92,2	29,62	474
Macro85-4	398	0,95	0,04	155,1	32,4	3,20	500
Macro90-4	402	1,06	0,00	1111,6	1392,3	8,80	645

validar los $t_{0,fit}$; se evaluó la turbidez al tiempo $t_{0,fit}$ ($Abs(t_{0,fit})$) sobre la curva teórica y este fue comparado con la turbidez inicial de la emulsión (previo a la adición de sal), $Abs([NaCl = 0]) = Abs_{ref}$. En la Tabla 4.12 podemos notar en líneas generales, que los valores de t_0 se desvían poco del valor de referencia con algunas excepciones notables, probablemente relacionadas con la calidad del ajuste de la turbidez.

Tabla 4.12: Comparación entre $Abs(t_{0,fit})$ y Abs_{ref} .

ID	$t_{0,fit}$ (s)	Abs_{ref}	$Abs(t_{0,fit})$	% Desviación	ID	$t_{0,fit}$ (s)	Abs_{ref}	$Abs(t_{0,fit})$	% Desviación
Nano65-2	54,9	0,016	0,020	25	Macro65-2	13,00	0,115	0,118	3
Nano70-2	5,6	0,019	0,020	5	Macro70-2	18,80	0,166	0,169	2
Nano75-2	17,5	0,045	0,055	22	Macro75-2	8,30	0,099	0,115	16
Nano80-2	18,6	0,017	0,017	0	Macro80-2	18,60	0,110	0,104	5
Nano85-2	39,9	0,012	0,014	17	Macro85-2	1,20	0,114	0,096	16
Nano90-2	14,5	0,011	0,010	9	Macro90-2	37,00	0,079	0,066	16
Nano65-4	311,7	0,014	0,020	43	Macro65-4	57,50	0,167	0,133	20
Nano70-4	44,05	0,023	0,024	4	Macro70-4	9,00	0,105	0,102	3
Nano75-4	74,2	0,031	0,039	26	Macro75-4	33,35	0,106	0,104	2
Nano80-4	8,1	0,019	0,020	5	Macro80-4	29,62	0,116	0,105	9
Nano85-4	8,1	0,013	0,019	46	Macro85-4	3,20	0,093	0,074	20
Nano90-4	-	-	-	-	Macro90-4	8,80	0,093	0,043	54

El modelo teórico logró reproducir bastante bien la mayoría de los datos experimentales con algunas excepciones que podemos notar en casos donde las barras de error observadas en la Fig. 4.21 son mucho más grandes que el valor promedio. Los radios r_{fit} escogidos para los ajustes, fluctúan alrededor de los valores de $r_{0,exp} \pm SD$ (ver Tabla 3.3), mostrando que pueden ser tomados como una medida robusta, a pesar de la inherente polidispersidad de los sistemas. Las secciones transversales totales calculadas por MT, se fundamentan en la aproximación RGD, la cual se cumple para los casos en los cuales los tamaños de las partículas son mucho más pequeños que la longitud de onda del haz incidente. En este caso, la aproximación RGD es válida dentro del rango de tamaño estudiado de acuerdo a *Kerker et al.* [107] (ver Fig. 3.3), ya que la diferencia entre el índice de refracción del agua y el dodecano es pequeña, por lo que el valor del índice de refracción relativo es bajo ($m = 1,07$). Por otro lado, existen algunos trabajos en los cuales se ha extendido el uso de esta aproximación a tamaños más grandes de partículas, dando resultados satisfactorios [114, 115].

De las tablas 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 podemos notar como los errores en las constantes son mayores para las macroemulsiones, lo cual puede atribuirse al hecho de que nos desviamos más de la aproximación RGD

en cuanto las partículas comienzan aumentar su tamaño. Sin embargo, los ajustes obtenidos son bastante buenos (ver Figs. 4.20b y 4.20d), y el modelo teórico logra reproducir la data experimental.

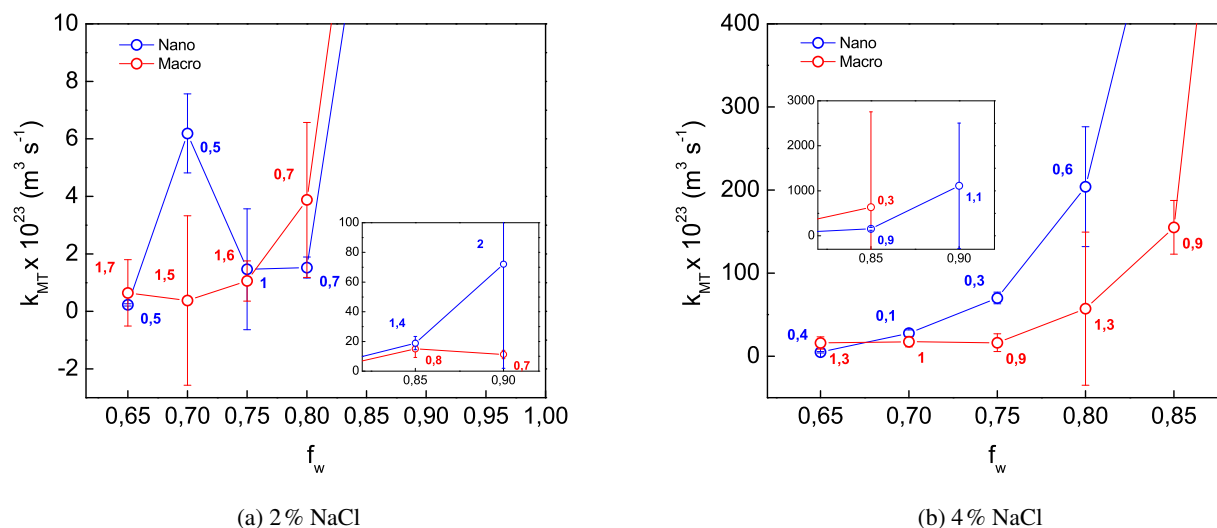


Figura 4.21: Constantes cinéticas (k_{MT}) de las emulsiones en función de f_w para 2 y 4% NaCl. Se indican los valores de g en cada punto.

En la Fig. 4.21 vemos representadas las constantes y los valores de g obtenidos para nano- y macroemulsiones a ambas concentraciones de sal. En general podemos decir que la constante k_{MT} se incrementa en la medida que aumenta f_w . Para 2% NaCl no se evidencian diferencias notables entre las constantes de nano- y macro-emulsiones, excepto para $f_w=0,70$. Para 4% NaCl, pudiera considerarse una pequeña diferencia entre las constantes de ambas emulsiones, dado las diferencias entre los valores promedios de sus constantes para $f_w=0,75$; $0,80$ y $0,85$. Sin embargo, estas no son significativas debido a las barras de error.

El modelo MT también permite identificar a través de un factor definido como g , el grado de floculación (g) y coalescencia ($1 - g$) del sistema de estudio. Podemos notar que para todas las nanoemulsiones, el valor de g disminuye con el incremento de la concentración de sal, indicando en principio un aumento del desarrollo del fenómeno de coalescencia. A su vez, es evidente que los valores de las constantes k_{MT} son mayores con el incremento de sal. En el caso de las macroemulsiones, los valores de g oscilan alrededor de 1.00, esto parece indicar el predominio de la floculación en estos sistemas. En los casos en que $g > 1$, esto puede deberse a la presencia de agregados mixtos que no están considerados en el modelo [81].

A partir de la constante k_{MT} se calcularon los tiempos característicos de las emulsiones (ver Fig. 4.22).

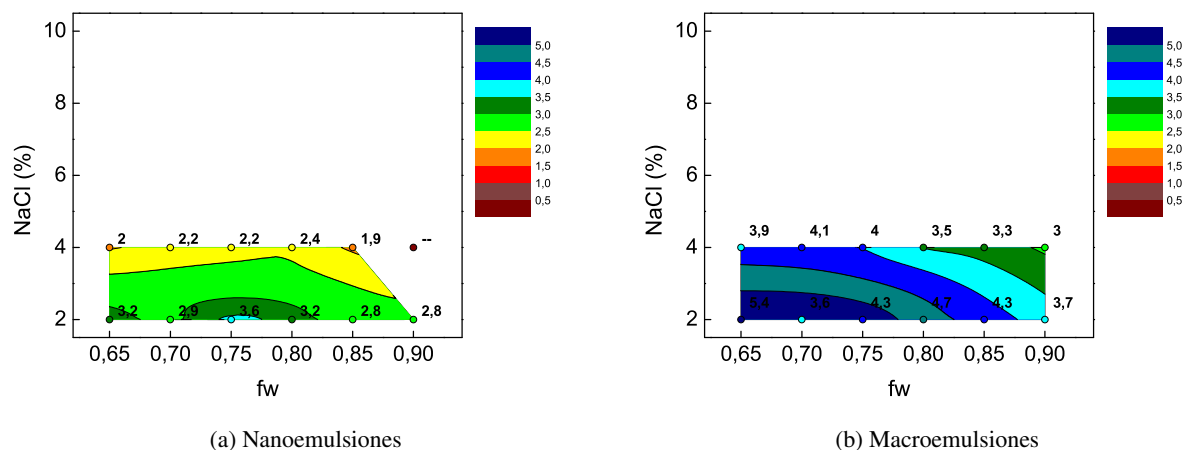


Figura 4.22: Mapas de contorno de $\text{Log } \tau_c$ (k_{MT}).

Al comparar estas regiones con la distribución de estabilidad de acuerdo a τ_c (k_p) (Fig. 4.13) notamos como en este caso partiendo de medidas de turbidez para determinar la tasa de agregación, obtuvimos resultados similares al evaluar el incremento del radio cúbico en el tiempo.

4.2.3 Análisis de micrografías

Micrografías de nanoemulsiones

Se realizó la observación por microscopía óptica a fin de complementar los resultados obtenidos. Dadas las limitaciones en cuanto a sensibilidad del microscopio óptico, sólo fue posible observar las emulsiones una vez que incrementaran sus tamaños hasta hacerse visibles. En particular, esto limitó la observación de las nanoemulsiones a etapas avanzadas de desestabilización.

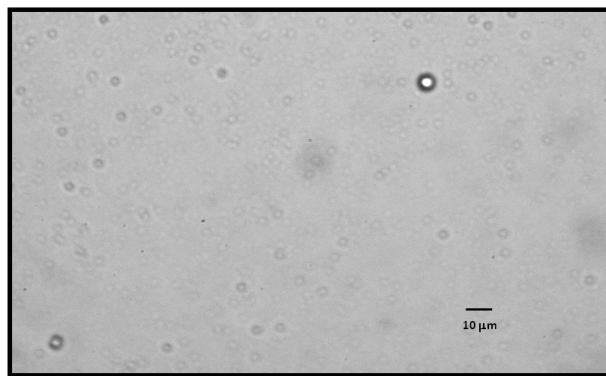
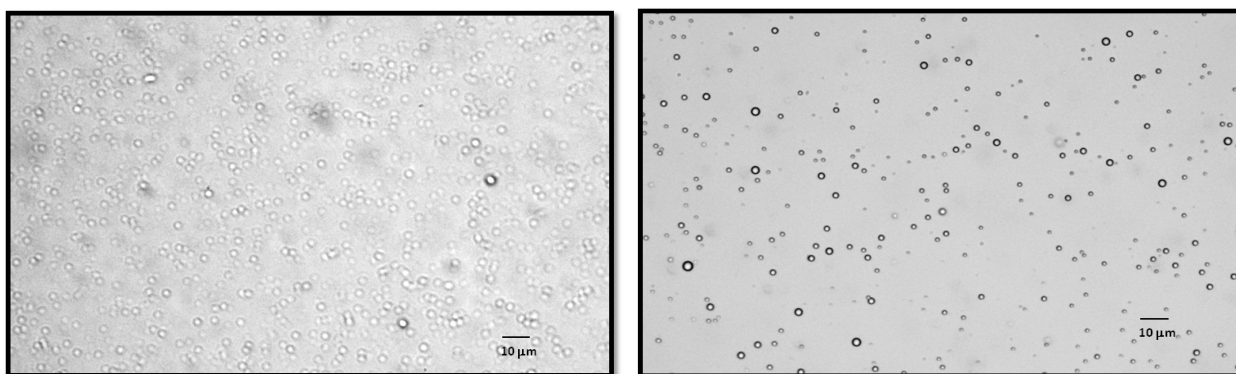


Figura 4.23: Micrografía de la emulsión Nano65-2 a las 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=74$ nm. $r_{48h}=505$ nm.

En el caso de la emulsión Nano65-2 no se pudieron identificar claramente las gotas ni siquiera a las 48h de su preparación, dado que para este tiempo tenían un tamaño fuera de la sensibilidad del microscopio. Logra verse la sombra de las gotas pero con un contorno poco definido. Tomando en cuenta los estudios anteriores de estabilidad, podemos notar como este sistema presentó uno de los más bajos valores de la pendiente dr^3/dt , por lo que su evolución es lenta en comparación con el resto de emulsiones estudiadas.



(a) Nano65-4 (t=24h) $r_{24h}=725$ nm

(b) Nano65-4 (t=48h) $r_{48h}=750$ nm

Figura 4.24: Micrografía de la emulsión Nano65-4 a las 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=75$ nm.

En las micrografías de la emulsión Nano65-4, podemos notar el incremento de tamaño de las gotas entre 24 y 48 h. Inclusive, a las 24 horas poco logran identificarse las gotas, dado su pequeño tamaño. Adicionalmente, notamos el evidente incremento en la polidispersidad del sistema. La cantidad de flóculos formados es muy baja, sólo se alcanzan a identificar algunos dímeros. De acuerdo al modelo MT, entre Nano65-2 y Nano65-4 se muestra una variación del factor g de 0,51 a 0,35. Aunque no podemos identificar el desarrollo de la coalescencia en Nano65-2, para Nano65-4 podemos ver como se evidencia un aumento de

tamaño de las gotas que sugiere la ocurrencia de este fenómeno. Esto se puede apoyar con las distribuciones de tamaño (DTG) mostradas en el apéndice (Fig. 7.3), en donde claramente se observa un incremento del tamaño promedio junto con el ensanchamiento de la curva. Otra observación importante es la aparición de gotas más pequeñas en la micrografía a las 48 horas. Esto puede ser un indicativo del desarrollo de la maduración de Ostwald, dado que estas gotas pueden venir por disolución de gotas más grandes.

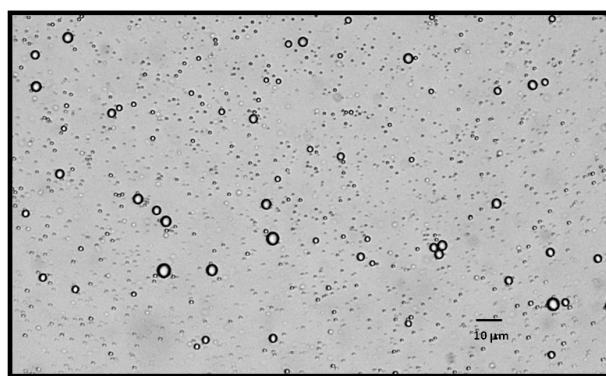
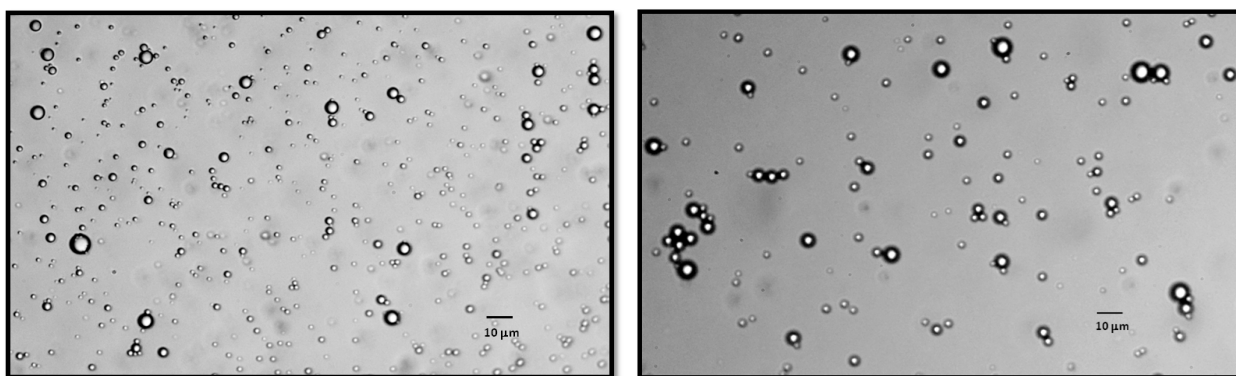


Figura 4.25: Micrografía de la emulsión Nano75-2 a las 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=165$ nm. $r_{48h}=835$ nm.

Para Nano75-2, lamentablemente no se tiene su evolución en fotos. Sin embargo, podemos notar la presencia de agregados mixtos, junto con una alta población de gotas individuales grandes y pequeñas. En este caso, el modelo MT muestra un $g = 0,97$; lo que sugiere el predominio de la floculación; sin embargo dado el fuerte incremento del radio desde su valor inicial hasta las 48 horas, esto es un indicio de la ocurrencia de la coalescencia y/o maduración.



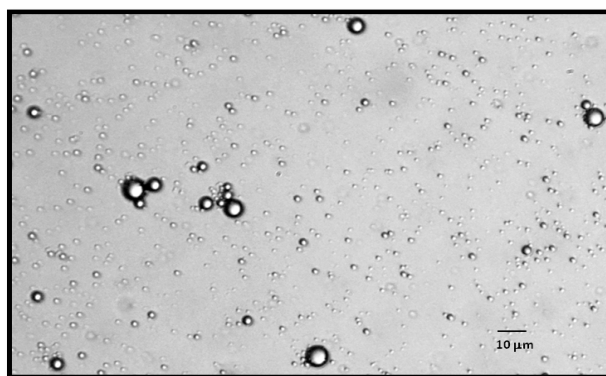
(a) Nano75-4 (t=24h) $r_{24h}=600$ nm

(b) Nano75-4 (t=48h) $r_{48h}=805$ nm

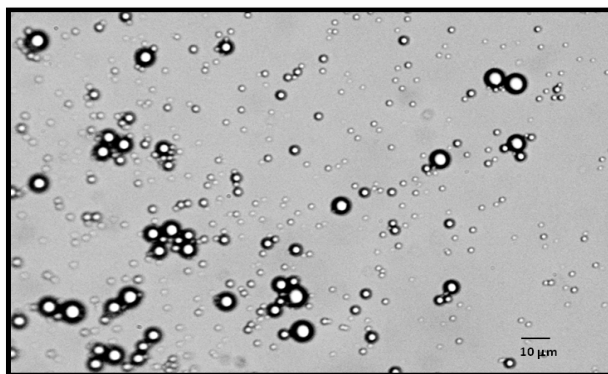
Figura 4.26: Micrografía de la emulsión Nano75-4 a las 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=204$ nm.

En la emulsión Nano75-4, podemos notar el incremento de tamaño de las gotas entre 24 y 48 horas

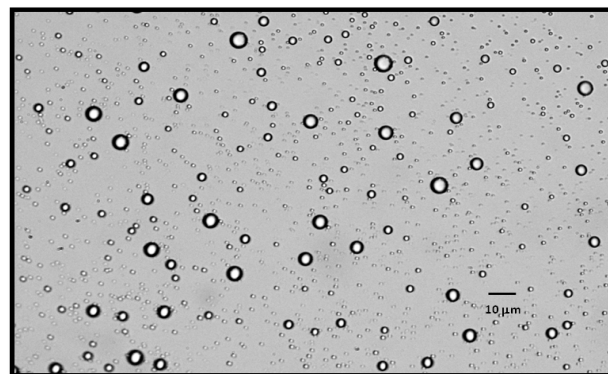
junto con la desaparición de las gotas más pequeñas. En comparación con Nano65-4, en este caso es posible observar claramente las gotas a las 24 horas, lo que sugiere una menor estabilidad de estos sistema, al menos con respecto a la evolución de tamaño. Vemos una mayor evolución de la emulsión con respecto a Nano75-2, reflejado también en los valores de g entre ambas emulsiones 0,33 y 0,97; respectivamente. Esto sugiere un aumento del desarrollo de la coalescencia en el sistema con mayor cantidad de sal, donde de hecho se pudo identificar un incremento de tamaño. Por otro lado, la floculación se hace evidente con la presencia de algunos flóculos. Si observamos sus DTG en el tiempo (apéndice Fig. 7.5) notamos que en apenas 2100 s, el tamaño y la polidispersidad se incrementan significativamente.



(a) Nano85-2 (t=24h) $r_{24h}=670$ nm

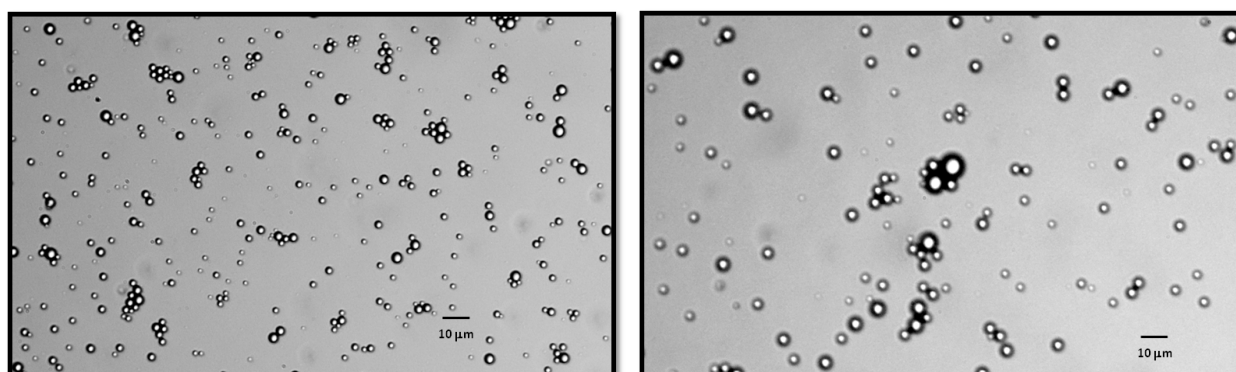


(b) Nano85-2 (t=48h) $r_{48h}=855$ nm



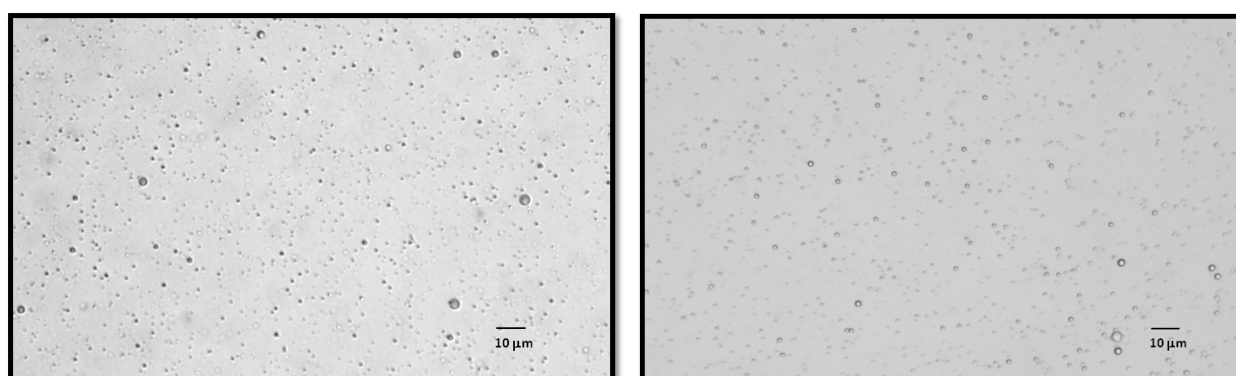
(c) Nano85-2 (t=48h) (otra zona)

Figura 4.27: Micrografía de la emulsión Nano85-2 a las 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=161$ nm.

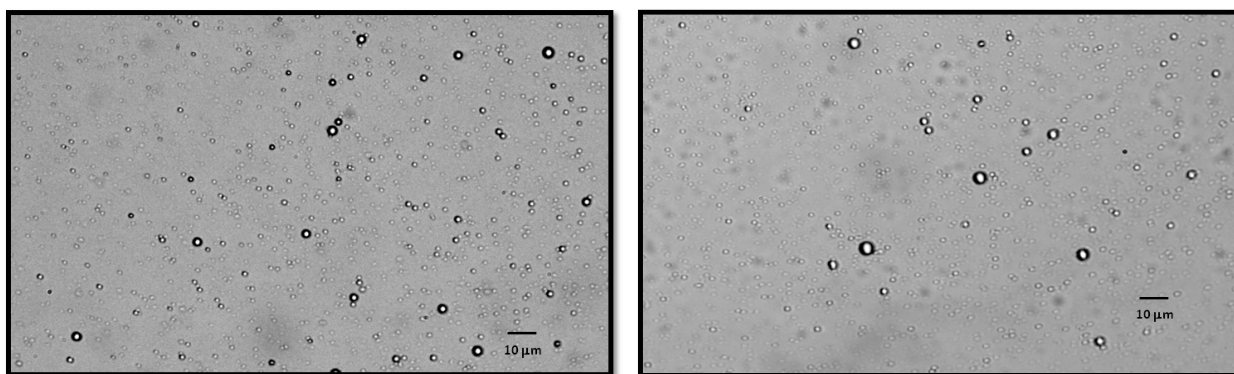
(a) Nano85-4 (t=24h) $r_{24h}=610$ nm(b) Nano85-4 (t=48h) $r_{48h}=725$ nmFigura 4.28: Micrografía de la emulsión Nano85-4 a las 24 horas y 5 días de su preparación. $r_{0,exp}=285$ nm.

En las Figs. 4.27 y 4.28 igualmente es notable el incremento de tamaño con el tiempo. En el caso de Nano85-2 a 48h se muestran dos zonas distintas de la muestra, a fin de identificar la variedad de agregados y tamaños de gotas que se pudieron visualizar. Se logran observar para todas las emulsiones Nano85, los agregados mixtos (2-10 gotas). Para este sistema notamos que el modelo MT indica un incremento de coalescencia con un g de 0,79 a 0,34 para 2 y 4% NaCl respectivamente. De acuerdo a las DTG (apéndice Fig. 7.7), el incremento de tamaño es mayor con el incremento de la concentración de sal, y en este caso la distribución en 2100 s se extiende hasta los 5 nm. En particular para la emulsión Nano85-2 notamos la aparición de gotas más pequeñas a las 48 h, lo que pudiera indicar la ocurrencia de maduración.

Micrografías de macroemulsiones

(a) Macro65-2 (t=24h) $r_{24h}=575$ nm(b) Macro65-2 (t=48h) $r_{48h}=640$ nmFigura 4.29: Micrografía de la emulsión Macro65-2 a las 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=545$ nm.

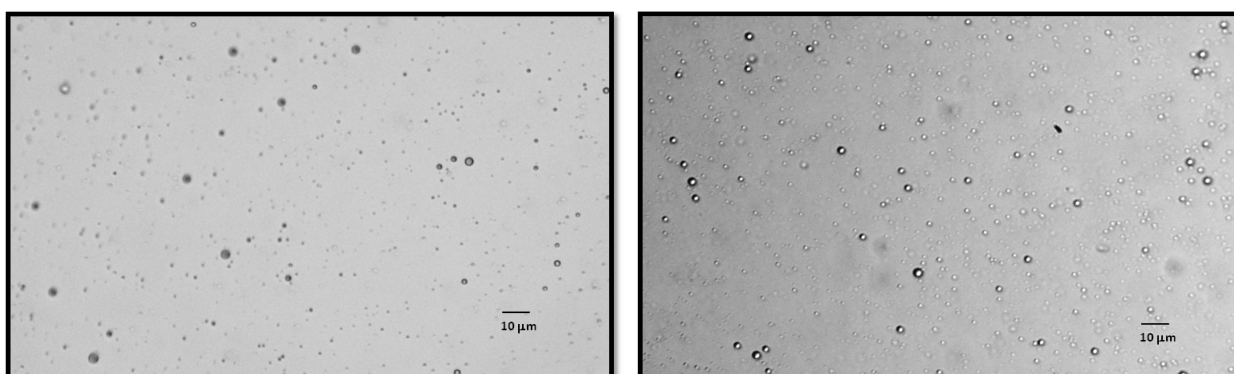
En Macro65-2 logran observarse con dificultad las pequeñas gotas presentes. A las 48 horas hay un leve mejoramiento de la imagen producto del aumento de tamaño, sin embargo siguen siendo pequeñas. En general, se logran identificar sólo gotas individuales. En las DTG (apéndice Fig. 7.9) se muestra una mínima variación del tamaño durante las primeras 24 horas.



(a) Macro65-4 (t=5h) $r_{24h}=633$ nm

(b) Macro65-4 (t=24h) $r_{48h}=675$ nm

Figura 4.30: Micrografía de la emulsión Macro65-4 a las 5 y 24 horas de su preparación. $r_{0,exp}=605$ nm.



(a) Macro75-2 (t=24h) $r_{24h}=560$ nm

(b) Macro75-2 (t=48h) $r_{48h}=555$ nm

Figura 4.31: Micrografía de la emulsión Macro75-2 a las 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=560$ nm.

Para los casos de Macro65-4 y Macro75-2 hay un leve incremento de tamaño de gota que logra identificarse por la mejora en la calidad de la imagen, sin embargo no deja de ser poco significativo si lo comparamos con los incrementos observados para el caso de las nanoemulsiones. La alta población de gotas individuales también es destacable. De igual manera podemos apreciar la alta estabilidad en sus DTG (apéndice Figs. 7.9 y 7.11).

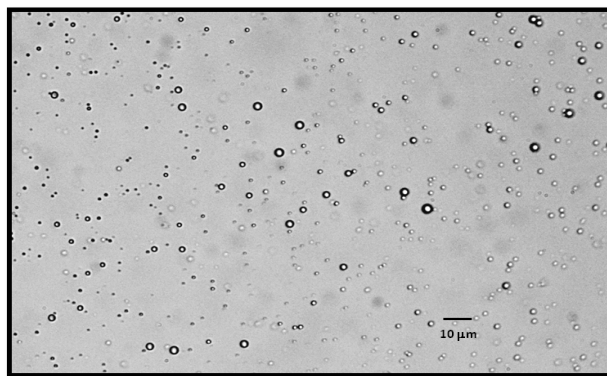
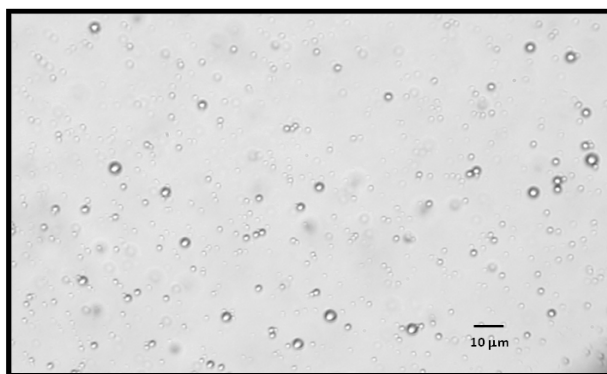
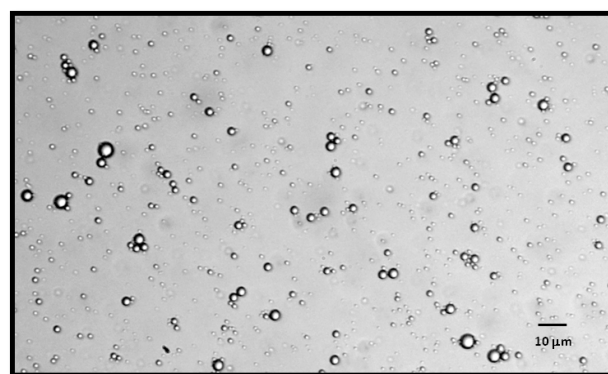


Figura 4.32: Micrografía la emulsión Macro75-4 a las 3 horas. $r_{0,exp}=486$ nm. $r_{3h}=715$ nm.

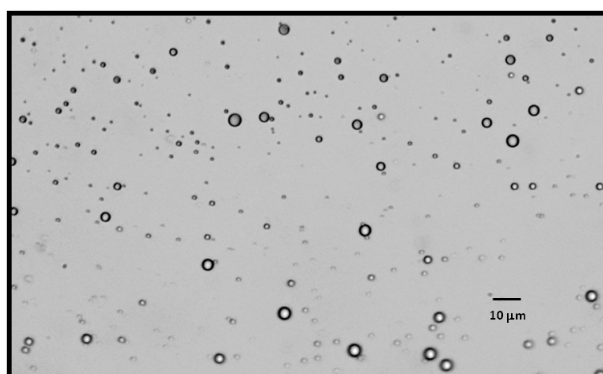
Sin duda para el caso de Macro75-4, el incremento en la concentración de sal induce un mayor incremento de tamaño, que podemos notar entre el radio inicial y a las 3 horas de su preparación.



(a) Macro85-2 (t=1h) $r_{1h}=680$ nm



(b) Macro85-2 (t=24h) $r_{24h}=705$ nm



(c) Macro85-2 (t=48h) $r_{48h}=715$ nm

Figura 4.33: Micrografía de la emulsión Macro85-2 a las 1, 24 y 48 horas de su preparación. $r_{0,exp}=550$ nm.

En el caso de Macro85-2 se pudo observar la evolución del tamaño a las 24 y 48 horas. Las DTG

(apéndice Fig. 7.13) nos indican una pequeña variación en estos tiempos. Tomando en cuenta el valor de $g = 0,79$, se puede considerar el predominio de la floculación por encima de la coalescencia. Sin embargo este fenómeno está presente en un 21 % como de hecho puede intuirse de las micrografías. Destacan las gotas más pequeñas observadas a las 24 y 48 horas, producto probablemente de la disolución por maduración.

En Macro85-4 no se estudió su evolución, sin embargo fue posible identificar claramente su alta población de gotas individuales a las 3 horas de su preparación. En este caso, la presencia de una mayor cantidad de sal parece inducir un mayor tasa de crecimiento de las gotas si lo comparamos con Macro85-2 (ver DTG en apéndice Fig. 7.13) y observamos el cambio entre su radio inicial y a las 3 horas.

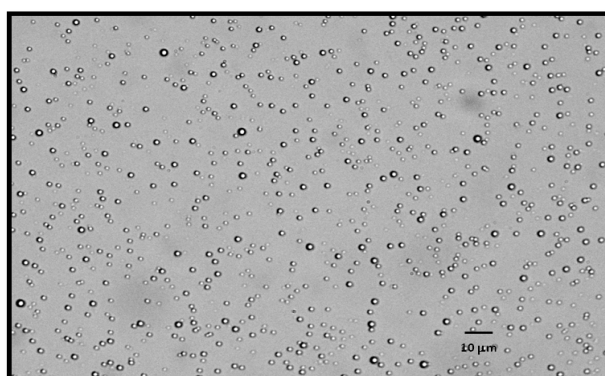


Figura 4.34: Micrografía de la emulsión Macro85-4 a las 3 horas. $r_{0,exp} = 500 \text{ nm}$. $r_{3h} = 720 \text{ nm}$.

En general para las macroemulsiones los valores de g del modelo MT estuvieron alrededor de 1,00; lo cual sugiere un predominio de la floculación y la presencia de gotas individuales originales. De acuerdo a las micrografías mostradas, se nota una baja tasa de crecimiento de las macrogotas en comparación con las nanoemulsiones. Aunque no podemos descartar por completo el desarrollo de la coalescencia en las macroemulsiones, si podemos decir que no parece ser el fenómeno predominante.

4.2.4 Predicciones de tamaño en el tiempo

La principal evidencia de desestabilización de una emulsión es un cambio en su tamaño promedio. Está claro que estos cambios pueden ser inducidos por uno o varios de los fenómenos de desestabilización que ocurren de manera aislada o simultáneamente dependiendo de las condiciones del sistema. En este trabajo se plantea la predicción de la evolución del tamaño promedio de gota en el tiempo a partir del conocimiento de las constantes de agregación obtenidas de los diferentes modelos ensayados en secciones anteriores. Depen-

diendo de los fenómenos que estén ocurriendo durante la desestabilización, la variación del radio promedio en el tiempo será distinta. A continuación presentamos dos de estos casos.

Radio promedio de una emulsión sujeta a floculación y coalescencia

El radio promedio de una emulsión sujeta a floculación resulta de la contribución del radio promedio de sus agregados:

$$\bar{r}_a = \sum_{k=1}^{kmax} \frac{n_k}{n} r_k, \quad (4.15)$$

donde r_k es el radio promedio de un agregado compuesto de k partículas primarias. El término n_k/n representa la probabilidad de ocurrencia de un agregado de tamaño k al tiempo dado. En la Ec. 4.15:

$$n(t) = \sum_{k=1}^{kmax} n_k(t) = \frac{n_0}{1 + k_{MT} n_0 t} \quad (4.16)$$

Aquí, k_{MT} se obtiene del ajuste del modelo MT a la data experimental y considera la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia. Si una emulsión está sujeta a ambos fenómenos el radio promedio resulta de las contribuciones de los agregados de las partículas y de las gotas más grandes formadas por coalescencia. Por tanto, análogo a la ecuación de turbidez (Ec. 1.24), podemos establecer que:

$$\bar{r}_a = \frac{n_1}{n} r_1 + g \sum_{k=2}^{kmax} \frac{n_k}{n} r_{k,a} + (1-g) \sum_{k=2}^{kmax} \frac{n_k}{n} r_{k,s}. \quad (4.17)$$

Dado que los equipos de medición de tamaño no discriminan entre el tamaño de un agregado de gotas y el de una gota grande, podemos considerar que: $r_{k,s} \sim r_{k,a}$ igual a $\sqrt[3]{k} r_0$. Por lo tanto, la Ec. 4.17 nos queda:

$$\bar{r}_a = \frac{n_1}{n} r_1 + \sum_{k=2}^{kmax} \frac{n_k}{n} r_{k,a} = \sum_{k=1}^{kmax} \frac{n_k}{n} r_{k,a}, \quad (4.18)$$

por lo que se recupera la Ec. 4.15, ya que $r_k \sim r_{k,a}$ ($r_{k,s} \sim r_{k,a}$).

En conclusión, a partir de esta ecuación es posible obtener la variación del radio promedio de una emulsión sujeta a floculación y coalescencia, si la constante k_{MT} es obtenida del ajuste de la Ec. 1.24 a la data experimental.

Radio promedio de una emulsión sujeta a floculación, coalescencia y maduración de Ostwald

La ecuación utilizada por excelencia para la evaluación experimental de la tasa de OR [1, 28–30, 33, 108, 109, 111, 116] es la Ec.4.19, que de hecho se obtiene integrando la Ec. 1.29 entre el tiempo inicial (t_0) y un

tiempo t :

$$r_c^3 = r_c^3(t_0) + V_{OR}(t - t_0). \quad (4.19)$$

Aquí r_c representa el radio pesado en número. Es importante destacar que cuando se ha empleado la Ec. 4.19, rara vez toman en cuenta el radio en número, usualmente se emplea el radio pesado en volumen o en área. Esto debido a que la mayoría de los equipos evalúan el radio hidrodinámico de las partículas.

Es evidente que la floculación, la coalescencia y la maduración de Ostwald no son procesos independientes. Por tanto, es inadecuado calcular las tasas de cambio del radio de una emulsión empleando las Ecs. 4.18 y 4.19 para después sumarlas. De hecho, si el radio promedio de una emulsión se incrementa debido a un mecanismo distinto a OR, los procesos de maduración también se verán afectados por este cambio. Sin embargo, no es evidente que la tasa de incremento del radio promedio de la emulsión cambia sensiblemente con el radio promedio. Esto si lo podemos notar si el término $r_c^3(t_0)$ de la Ec. 4.19 se sustituye por $r_c^3(t - \Delta t)$, lo que significa que se sustituye por el valor del radio promedio en el tiempo precedente (cualquiera que sea su origen). Esta ecuación alternativa para el proceso de maduración resulta de integrar la Ec. 1.29 entre $t - \Delta t$ y t , en vez de los límites t y t_0 :

$$r_c^3 = r_c^3(t - \Delta t) + V_{OR}(\Delta t). \quad (4.20)$$

Para estudiar el efecto de la floculación y la coalescencia (FC) sobre OR a través de la variación del radio promedio, plateamos obtener la predicción del radio a cada tiempo considerando únicamente FC (a partir de la constante k_{MT}) a fin de obtener un radio, r_{FC} . Entonces, el r_{FC} del tiempo previo puede ser utilizado para calcular la contribución de OR en el tiempo t empleando la Ec. 4.20. Es decir:

$$r_{FC}(t - \Delta t) = \sum_{k=1}^{k_{max}} \frac{n_k(t - \Delta t)}{n(t - \Delta t)} r_k \quad (4.21)$$

$$r_c(t) = \sqrt[3]{r_{FC}^3(t - \Delta t) + V_{OR}(\Delta t)} \quad (4.22)$$

$$r_a(t) = r_{FC}(t) + r_c(t) \quad (4.23)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se evaluó la predicción del radio promedio en función del tiempo a diferentes tasas: constante de Smoluchowski (k_S), constante de floculación-coalescencia derivada del cambio de turbidez en el tiempo (k_{MT}) y tasa de OR a partir de la teoría LSW sin considerar la evolución del radio promedio por FC como tradicionalmente ha sido evaluado ($V_{LSW}(r_0)$, Ec. 4.19). Asimismo, se incluyó la contribución de OR sumada a la evolución del radio promedio producto de FC (MT + OR, Ec. 4.23). Se empleó un valor de $V_{LSW} = 2,6 \times 10^{-28} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ como tasa teórica de maduración de Ostwald para a

las condiciones del mapa de formulación-composición calculada a partir de la ecuación 1.32 con los datos de la Tabla 2.5.

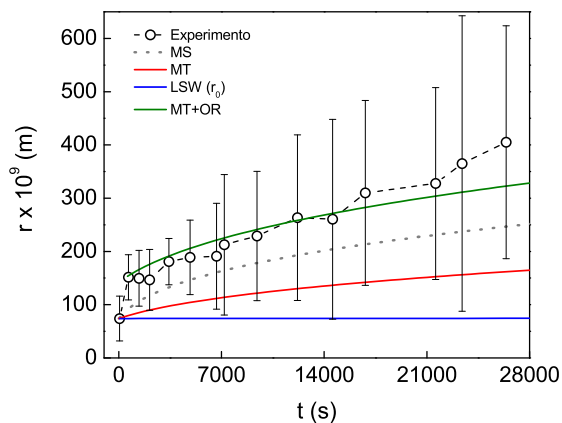
Para la estimación del radio promedio se consideró un tiempo máximo experimental ($t_{max}=21600$ s = 6 horas) con la excepción de las emulsiones Macro65-2, Macro75-2 y Macro85-2, cuya predicción se extendió a tiempos superiores ($t_{max} \sim 500000s$). Se empleó un valor de k_{max} tal que el número de agregados de tamaño k al tiempo máximo fuese mucho menor que el número total de agregados en ese mismo tiempo ($n_k(t_{max}) \ll n(t_{max})$). Esta condición representa un punto en el cual los agregados de un mayor k no contribuyen sustancialmente al radio promedio en el t_{max} . Se empleó un valor de $k_{max}=2000$ y 100 para nanoemulsiones y macroemulsiones, respectivamente.

En las Figs. 4.36 y 4.38 podemos observar la comparación de los datos experimentales con las predicciones de r vs. t de algunas de las emulsiones estudiadas en esta sección.

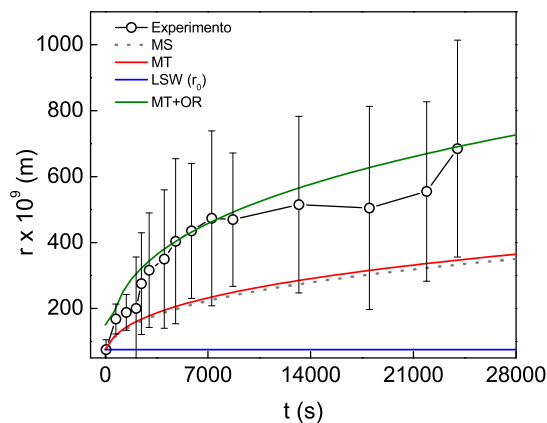
En muchas de las emulsiones (Nano70-2, Nano75-2, Nano75-4, Nano80-2, Nano80-4, Nano85-4, Macro65-2, Macro65-4, Macro75-4, Macro80-2, Macro80-4 y Macro90-2) la predicción teórica del radio empleando la constantes obtenidas a partir de MT es bastante buena. En mucho de los sistemas no mencionados, MT está dentro del error experimental. Sólo en dos casos MT se aleja completamente de la data experimental (Macro75-2 y Macro85-2). Esta una comprobación de la precisión del modelo MT para describir la estabilidad de una emulsión y sugiere la ocurrencia de floculación y coalescencia en una medida significativa.

Es notable que la predicción con MT + OR logra reproducir muy bien la data experimental de algunas emulsiones (Nano65-2, Nano65-4, Nano70-4 y Macro85-4). Esta concordancia es un indicio de la manifestación del proceso de OR en estos sistemas, porque de hecho cuando su contribución es añadida al modelo MT, se logra una mayor cercanía a la data experimental. En estos sistemas, la influencia del crecimiento del radio promedio por floculación y coalescencia sobre la ocurrencia de OR se pone de manifiesto. Por el contrario, podemos destacar que para las macroemulsiones con una sólo excepción (Macro85-4), la predicción a partir de MT + OR (Ec. 4.23) se aleja totalmente de los datos experimentales, lo que indica la ausencia del fenómeno de OR en estos sistemas, al menos bajo la consideración de un radio promedio incrementado por floculación y coalescencia.

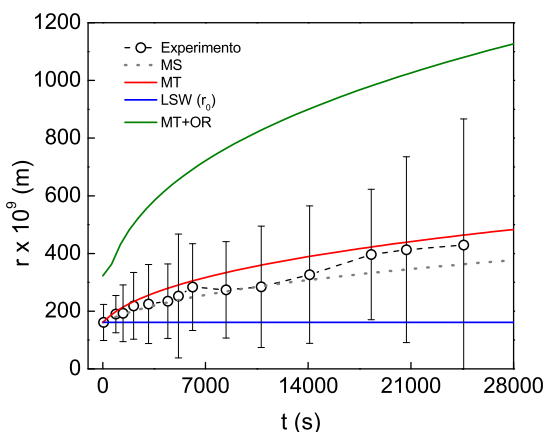
En todos los casos vemos representada la predicción de acuerdo a la constante de Smoluchowski de



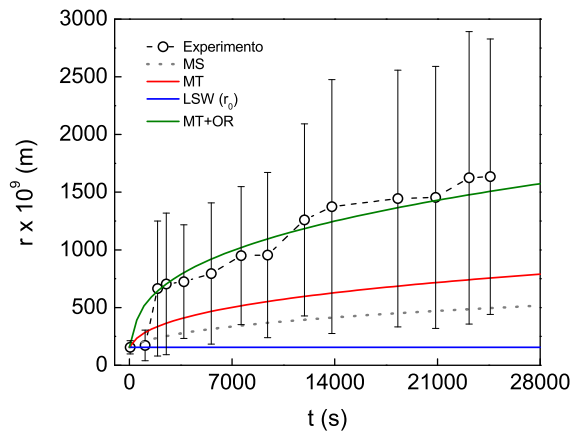
(a) Nano65-2



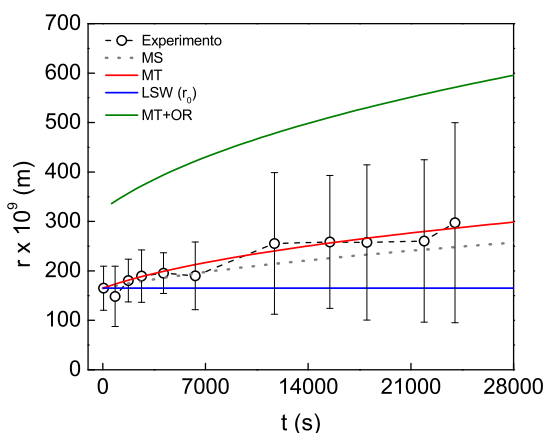
(b) Nano65-4



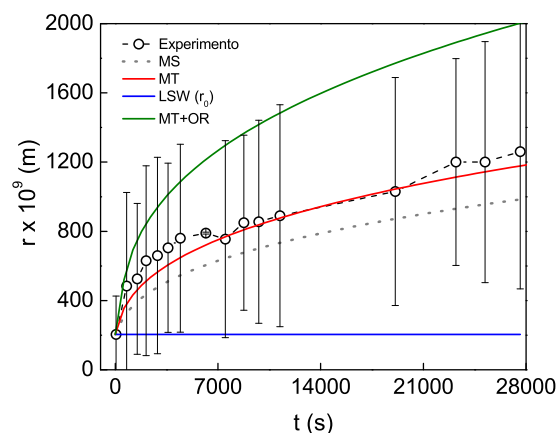
(c) Nano70-2



(d) Nano70-4



(e) Nano75-2



(f) Nano75-4

Figura 4.35: Comparación de las medidas experimentales y las predicciones de r vs. t de nanoemulsiones.

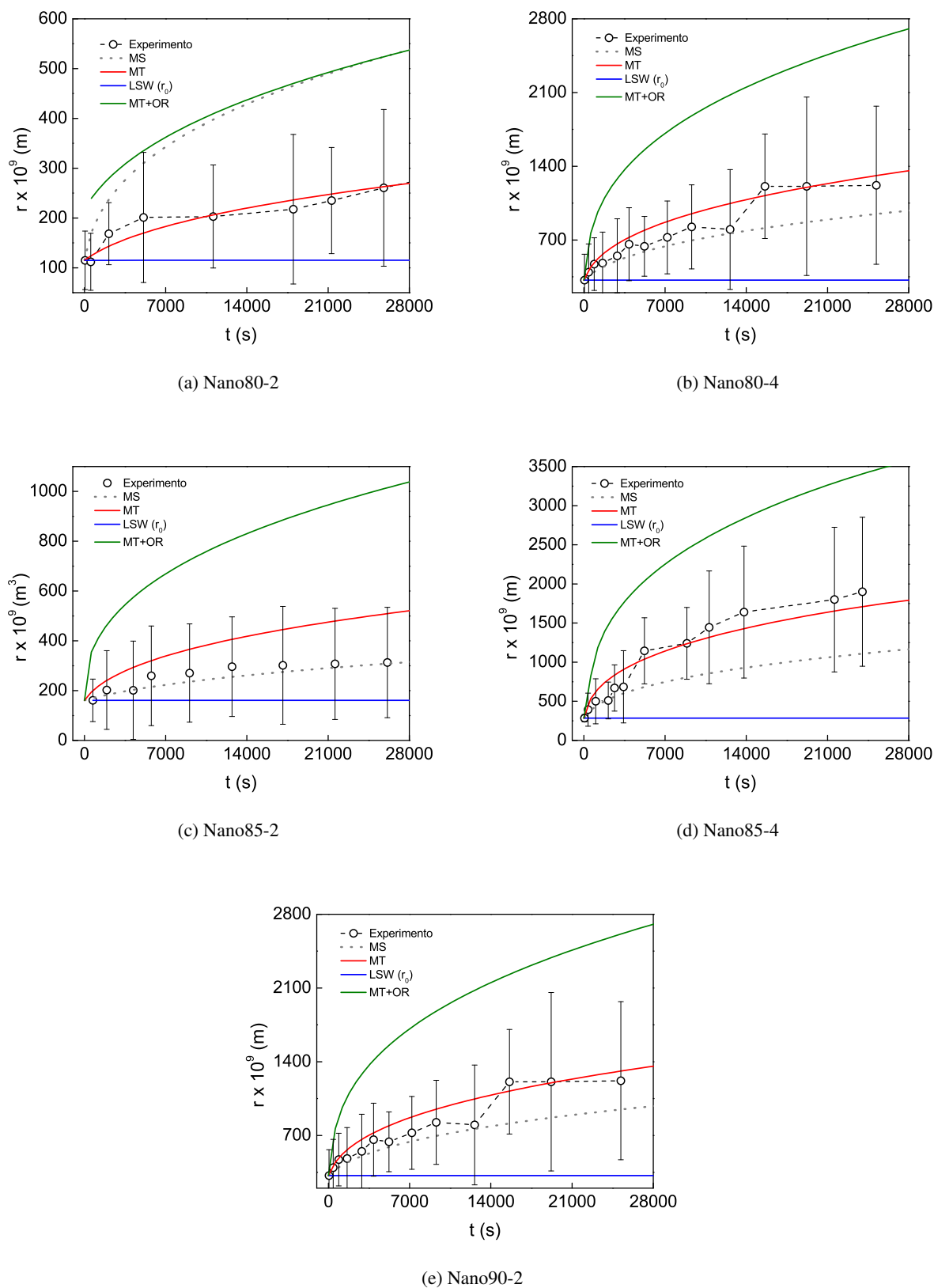
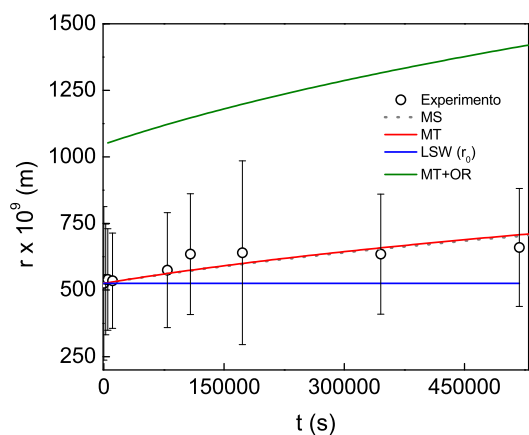
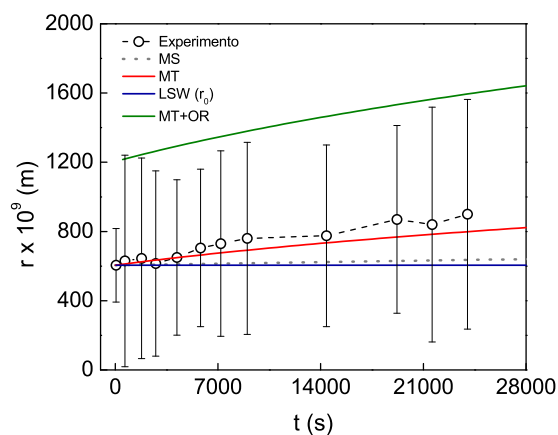


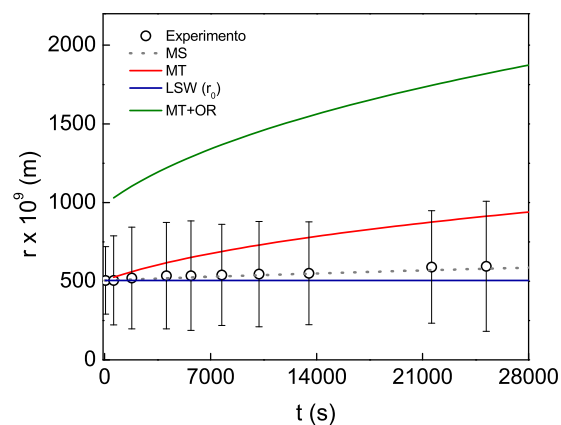
Figura 4.36: Comparación de las medidas experimentales y las predicciones de r vs. t de nanoemulsiones.



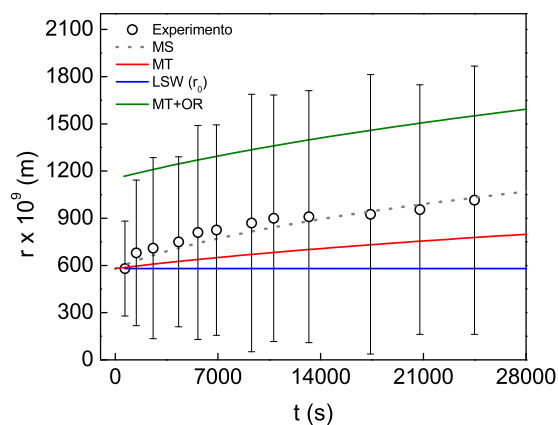
(a) Macro65-2



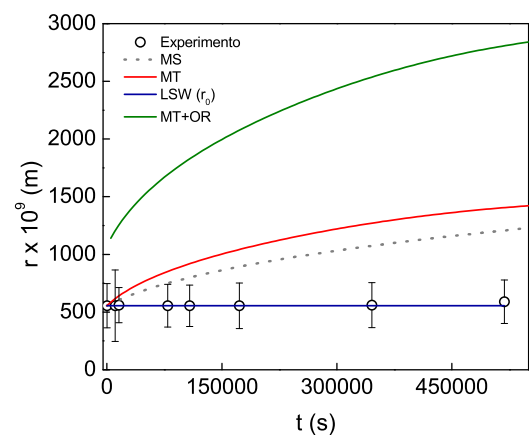
(b) Macro65-4



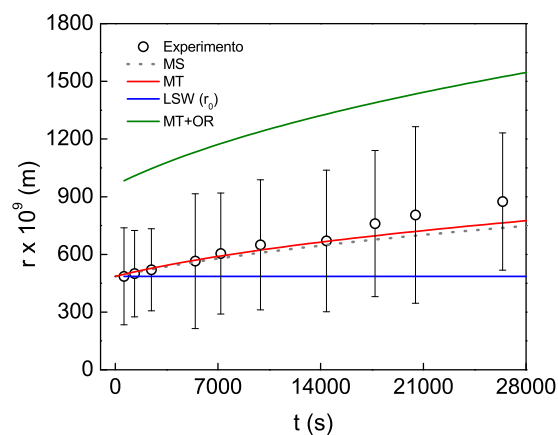
(c) Macro70-2



(d) Macro70-4

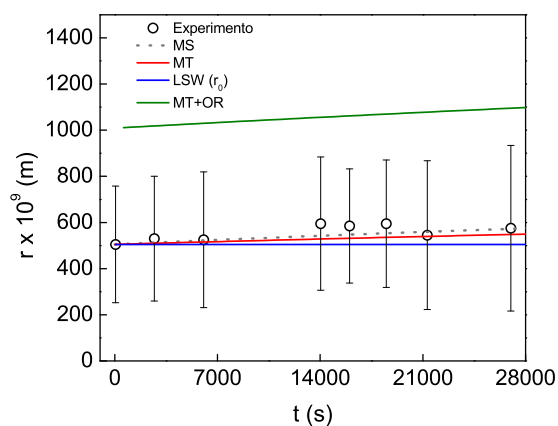


(e) Macro75-2

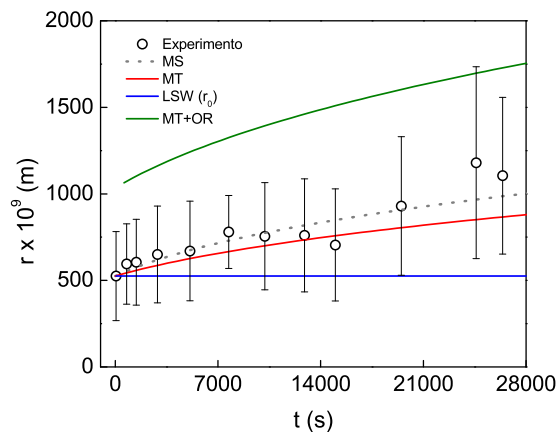


(f) Macro75-4

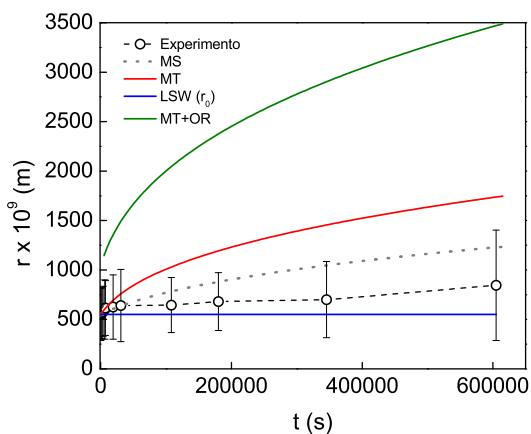
Figura 4.37: Comparación de las medidas experimentales y las predicciones de r vs. t de macroemulsiones.



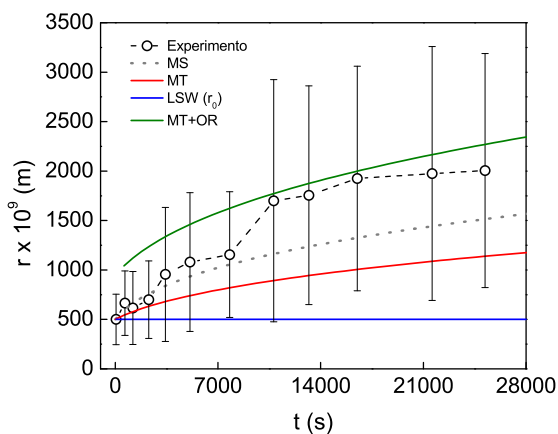
(a) Macro80-2



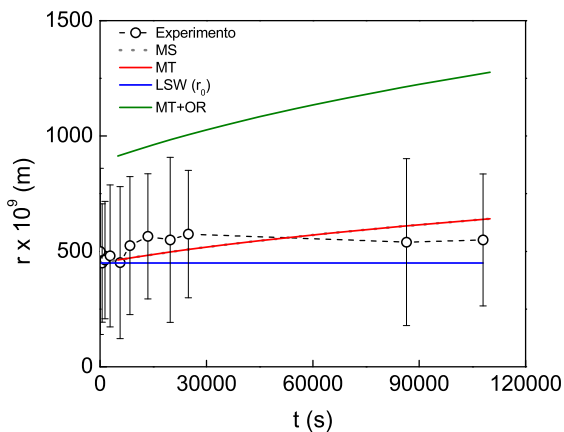
(b) Macro80-4



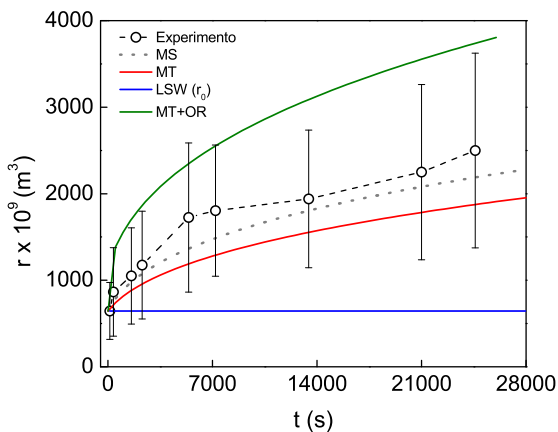
(c) Macro85-2



(d) Macro85-4



(e) Macro90-2



(f) Macro90-4

Figura 4.38: Comparación de las medidas experimentales y las predicciones de r vs. t de macroemulsiones.

manera referencial, ya que representa la variación promedio del número total de agregados en ausencia de barrera de potencial. De hecho, podemos notar como en una cantidad considerable de casos esta predicción se acerca a la tendencia experimental (Nano65-2, Nano70-2, Nano75-2, Nano75-4, Nano80-4, Nano85-2, Nano90-2, Macro70-2, Macro70-4, Macro75-4, Macro80-2, Macro80-4, Macro90-2 y Macro90-4). Esto parece indicar que en estos sistemas la agregación irreversible está presente y tiene una influencia significativa.

Es destacable que en las macroemulsiones donde el cambio del radio experimental es lento (Macro70-2, Macro75-2, Macro80-2 y Macro85-2), la predicción de la teoría LSW se acerca bastante a la tendencia de crecimiento de radio experimental. Esto está asociado a la ocurrencia de OR y se cumple de acuerdo a la manera tradicional de cálculo (con $V_{LSW}(r_{0,exp})$), dado que la variación del radio promedio es mínima durante el tiempo de medida.

4.2.5 Análisis de distribuciones de tamaño

Se analizaron las DTG de algunas emulsiones con el objeto de identificar la ocurrencia de los fenómenos de maduración y coalescencia. Esto se realizó considerando una serie de criterios reportados en la bibliografía y que son característicos de cada uno de los procesos. Se evaluaron parámetros como los cambios de tamaño y el ancho de la DTG por medio de los cambios del cociente entre el diámetro y el diámetro promedio (D/D_{prom}) a cada tiempo y la desviación estándar de la distribución, respectivamente.

Los criterios considerados para medir la factibilidad de OR fueron:

- Criterios de LSW [103, 104]: a) *no hay partículas por encima de $D/D_{prom} = 1,5$* : la DTG presenta un límite en este punto en el estado estacionario en el que no hay partículas más grandes que el radio crítico multiplicado por un factor de 1,5; b) *desarrollo de una cola a la izquierda en la DTG (CI)*: a tiempos muy largos, la distribución de tamaños adquiere una forma característica conocida como LSW. Esta distribución asemeja la imagen especular de una distribución log-normal con una variación asintótica (cola) que apunta hacia menores radios de partículas (cola a la izquierda) [101, 117] c) solapamiento de las curvas a largos tiempos.
 - Criterios de *Nazarzadeh et al.* [116]: a) disminución del tamaño promedio con el ensachamiento de la distribución (DR/ENS), b) aumento del radio promedio con el estrechamiento de la distribución (AR/EST) y en consecuencia a las anteriores, y c) incrementos y disminuciones sucesivas del tamaño
-

(ADR).

- Criterio de estrechamiento de la DTG atribuido a la ocurrencia de OR [118] (EST).

Por su parte, los criterios considerados para evaluar la factibilidad de coalescencia fueron:

- Aumento del radio promedio con ensanchamiento de la DTG [101, 116–118] (AR/ENS).
- Desarrollo de cola a la derecha de la DTG [101, 117, 118] (CD).

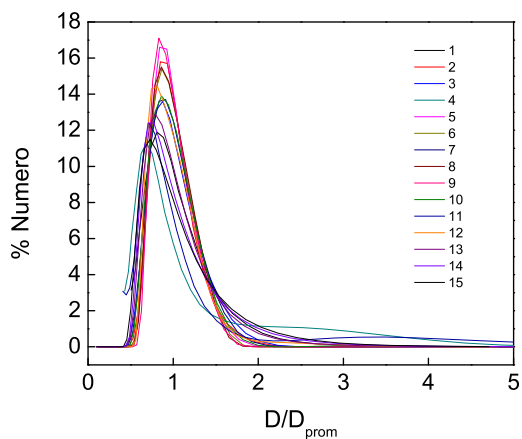
El número de coincidencias de los criterios fue evaluado sobre la data de las DTG (Figs. 4.39 y 4.40) y cada uno de ellos fue dividido sobre el total de eventos posibles. Esto permitió asignarle una probabilidad de ocurrencia a cada criterio que fue sumada y luego dividida por el total de los criterios considerados, para obtener un porcentaje de factibilidad de cada proceso (Factor):

$$Factor = \frac{\sum N^{\circ} \text{coincidencias del criterio}}{\text{Total de criterios evaluados}} \quad (4.24)$$

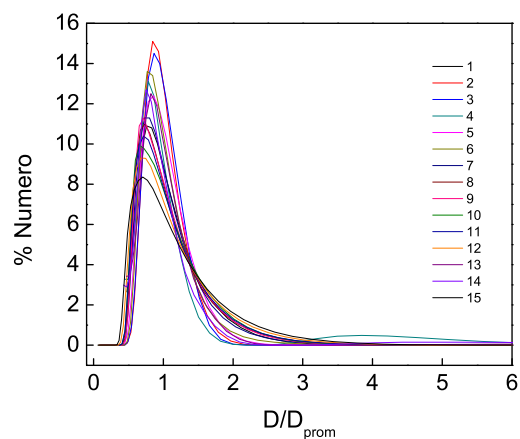
Tabla 4.13: Número de coincidencias de los criterios de OR según LSW. CI: cola a la izquierda.

ID	Solapan	Criterio 1.5	CI
Nano65-2	0,5	0	0
Nano65-4	0	0	0
Nano75-2	0	0	0
Nano75-4	0	0	0
Macro65-2	1	0	0
Macro65-4	1	0	0
Macro75-2	0	0	0
Macro75-4	0,5	0	0

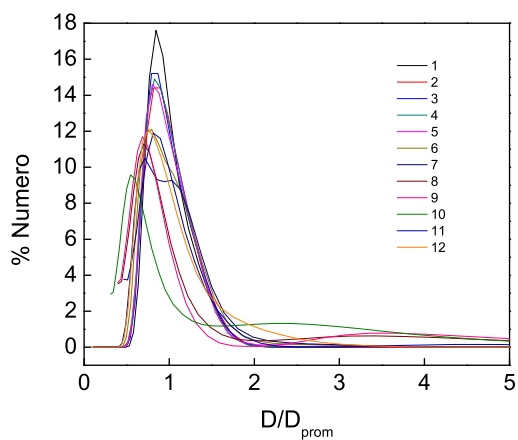
Notamos que los criterios considerados por la teoría LSW no son buenos para obtener información sobre la ocurrencia de OR a partir de las DTG. De acuerdo a los otros criterios, aunque la factibilidad de OR se encuentra en su mayoría por debajo del 50%, el hecho de que exista una probabilidad entre el 21-63% es un indicio de que es factible que este proceso esté ocurriendo. Nuestro laboratorio recientemente ha publicado algunos artículos que comentan acerca de la evolución teórica de las DTG bajo el desarrollo de los fenómenos de OR, floculación y coalescencia [97, 101, 117]. En un primer artículo publicado en el año 2009 [97] se reportó la ocurrencia de un comportamiento tipo "dientes de sierra" en la evolución del r^3 vs. t . Los decrecimientos en el radio fueron asociados al intercambio de moléculas de fase interna durante el proceso de



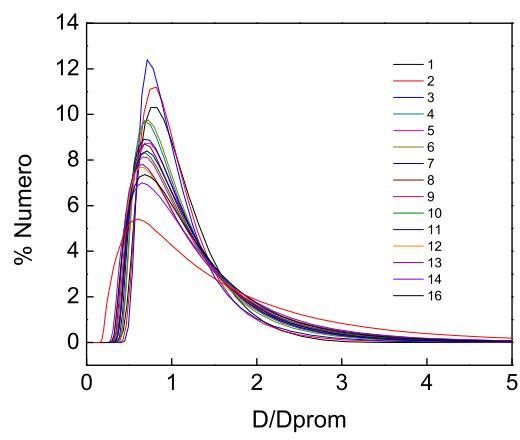
(a) Nano65-2



(b) Nano65-4

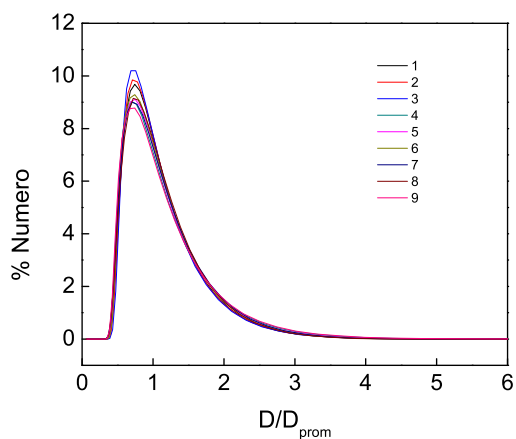


(c) Nano75-2

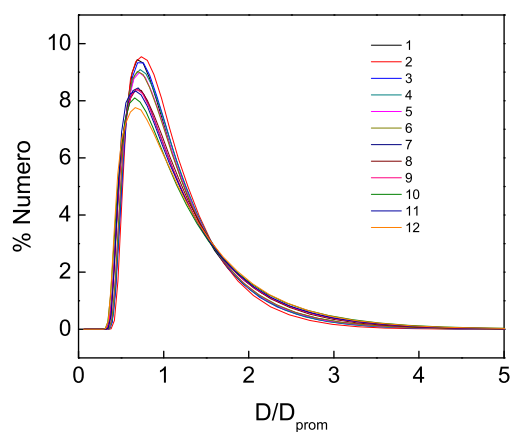


(d) Nano75-4

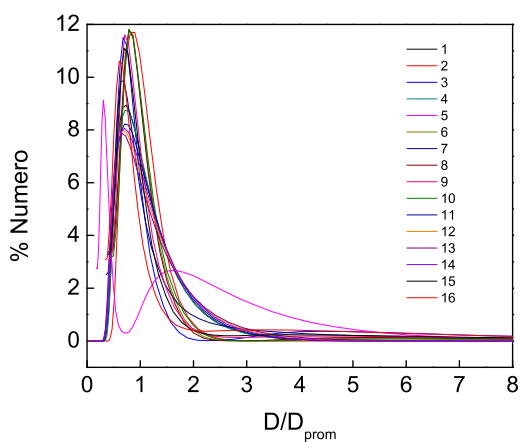
Figura 4.39: Distribuciones de tamaño en número de Nano65-2, Nano65-4, Nano75-2 y Nano75-4.



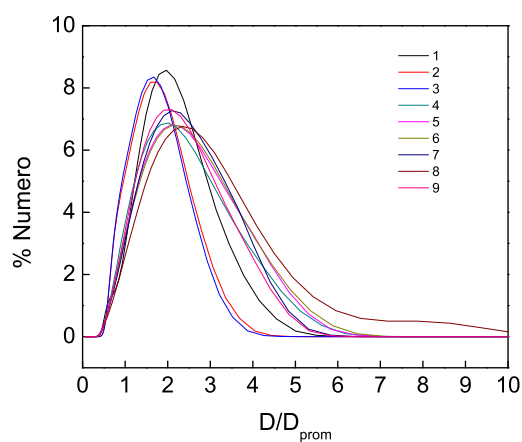
(a) Macro65-2



(b) Macro65-4



(c) Macro75-2



(d) Macro75-4

Figura 4.40: Distribuciones de tamaño en número de Macro65-2, Macro65-4, Macro75-2 y Macro75-4.

Tabla 4.14: Número de coincidencias de los criterios de OR según Nazarzadeh et al. en las DTG. ADR: aumento y disminuciones del tamaño, DR: disminución del tamaño, AR: aumento del tamaño, ENS: ensanchamiento, EST: estrechamiento.

ID	ADR	Total ADR posibles	DR/ENS	AR/EST	Total DTG
Nano65-2	4	7	5	4	15
Nano65-4	3	7	5	3	15
Nano75-2	2	5	2	1	12
Nano75-4	4	7	4	4	16
Macro65-2	1	4	5	2	9
Macro65-4	4	5	3	4	12
Macro75-2	6	7	4	5	16
Macro75-4	1	4	3	3	9

Tabla 4.15: Número de coincidencias del criterio de OR de estrechamiento de la DTG. ENS: ensanchamiento, EST: estrechamiento.

ID	ENC	Total ENS+ENC
Nano65-2	5	13
Nano65-4	3	14
Nano75-2	3	10
Nano75-4	4	15
Macro65-2	5	8
Macro65-4	3	10
Macro75-2	7	15
Macro75-4	3	8

OR mientras que los incrementos de radio fueron adjudicados a la eliminación de partículas bien sea por OR o por coalescencia. Más recientemente [101], se evidenció de una serie de simulaciones teóricas, que una emulsión sometida a los tres procesos desestabilización, inicialmente cambia su radio rápidamente producto de floculación y coalescencia, mostrando una distribución con una cola a la derecha. Sin embargo, estos cambios van disminuyendo a medida que transcurre el tiempo, momento en el cual OR comienza a tomar relevancia. En las distribuciones a largos tiempos se observó que las curvas solapan con una ligera tendencia de la cola hacia la izquierda, ambos criterios en concordancia con la teoría LSW. Por otro lado, *Nazarzadeh et al.* [116] haciendo referencia a nuestro trabajo, observó y estudió experimentalmente el comportamiento de "dientes de sierra". Estos autores propusieron un esquema de identificación (criterios señalados anterior-

Tabla 4.16: Número de coincidencias de los criterios de coalescencia. CD: cola la derecha, AR: aumento del tamaño y ENS: ensanchamiento.

ID	AR/ENS	CD	Total DTG
Nano65-2	6	15	15
Nano65-4	6	15	15
Nano75-2	6	12	12
Nano75-4	6	16	16
Macro65-2	1	9	9
Macro65-4	3	12	12
Macro75-2	3	16	16
Macro75-4	3	9	9

Tabla 4.17: Factibilidad de ocurrencia de OR y coalescencia.

ID	Factor OR-Nazarzadeh	Factor OR-LSW	Factor OR-ENC	Factor Coalescencia
Nano65-2	40 %	17 %	38 %	69 %
Nano65-4	33 %	0 %	21 %	71 %
Nano75-2	22 %	0 %	30 %	77 %
Nano75-4	37 %	0 %	27 %	70 %
Macro65-2	38 %	33 %	63 %	56 %
Macro65-4	48 %	33 %	30 %	65 %
Macro75-2	49 %	0 %	47 %	57 %
Macro75-4	33 %	17 %	38 %	66 %

mente) de los procesos de OR y coalescencia a partir de la evolución en el tiempo de las DTG y que fueron considerados en este estudio. Estos criterios mostraron una factibilidad de ocurrencia de OR de 22-49 %.

Por su parte, los resultados sugieren una alta factibilidad de ocurrencia de la coalescencia en todos los sistemas ($Factor > 56\%$). De hecho es notable el desarrollo de la cola hacia la derecha en todas las distribuciones (ver Figs. 4.40 y 4.40), lo cual es una señal inequívoca de la ocurrencia de este proceso.

Capítulo 5

Discusión

Se establecieron criterios alternativos a los comúnmente empleados en la bibliografía para evaluar la estabilidad de nanoemulsiones. Se trazaron regiones de contorno para poder visualizar las tendencias de desestabilización. Para el trazado, normalmente se emplea el tiempo en el que una fracción del volumen de una de las fases se separa; pero este criterio sólo considera la influencia de la gravedad como principal proceso de desestabilización de las emulsiones, sin tomar en cuenta la ocurrencia del resto de los fenómenos. Implícitamente se supone que cualquiera que sea el proceso que lleve a la desestabilización originará gotas grandes que estarán sujetas al efecto gravitatorio. Siendo así, la tasa de formación de crema parece ser una medida robusta de la estabilidad. Sin embargo, en realidad sólo evidencia la diferencia de densidad entre las fases, tal y como fue demostrado en el artículo de *Urbina-Villalba et al.* [73]. En virtud de esto, se plantearon criterios experimentales alternativos entre los que se encuentran: el valor de la pendiente de las curvas r^3 vs. t (dr^3/dt), la evaluación de la tasa de floculación y coalescencia de una emulsión, y la predicción del valor del radio promedio a tiempos largos como producto de los procesos de floculación, coalescencia y maduración de Ostwald. El tiempo de clarificación empleado desde hace más de 30 años en mediciones de estabilidad [12, 37, 41, 43, 45], pudo mejorarse gracias a la disponibilidad de instrumentos que permiten evaluar la transmitancia y el backscattering de luz de una emulsión como función de la altura.

En el trabajo recientemente reportado por nuestro grupo [73] se resumen una serie de criterios comúnmente usados para evaluar la estabilidad de una dispersión desde el punto de vista experimental. Como pudo comprobarse, en presencia de varios fenómenos de desestabilización las tendencias sugeridas por diferentes variables suelen ser contradictorias. Los distintos criterios cuantifican diversos fenómenos de desestabilización o combinaciones de los mismos. El fenómeno dominante será aquél que genera el mayor cambio en la

distribución de tamaño de gotas respecto al tiempo, algo que no puede deducirse muy fácilmente. Dado que el fenómeno dominante puede cambiar como función del tamaño promedio de las gotas, se hace evidente la necesidad de evaluar la estabilidad de los sistemas a largo plazo o en su defecto, emplear herramientas de predicción teórica como las simulaciones de estabilidad de emulsiones [97] o los análisis numéricos del tipo ecuación de poblaciones.

Si consideramos la estabilidad de las emulsiones sobre la base del criterio de formación de crema o efecto de la gravedad, vemos que al comparar las nano- con las macro-emulsiones, obtenemos tendencias de desestabilización similares, incluso los tiempos característicos se encuentran en el mismo orden de magnitud. Sin embargo, se mostró una única excepción para las emulsiones ubicadas entre $f_w=0,80-0,85$ y por debajo de 4% NaCl, donde las macroemulsiones fueron mas inestables. Por lo tanto, independientemente de los procesos de desestabilización que estén ocurriendo, la manifestación macroscópica de estabilidad es la misma para ambos sistemas. En el caso de las nanoemulsiones, nuestro grupo reportó recientemente que la medida del cambio de r^3 vs. t parece ser la medida que mejor refleja la estabilidad [119], aún cuando ese cambio sea el reflejo de la ocurrencia de todos los fenómenos. Los resultados aquí mostrados reafirman esta conclusión y se extienden hasta las macroemulsiones. Una emulsión puede estarse desestabilizando visualmente por gravedad pero su tamaño de gota promedio puede estar permaneciendo constante o con una mínima variación. Este es un resultado remarcable, ya que recordemos que los criterios de estabilidad basados en la separación por gravedad son los más comúnmente utilizados a nivel industrial para caracterizar la estabilidad de una emulsión.

En la bibliografía la mayoría de las medidas de r^3 vs. t se hacen a intervalos de tiempo muy grandes, lo cual puede reflejar una tendencia aparentemente lineal a largos tiempos. En este trabajo se ve claramente que en un período de 6 horas, la tendencia lineal sólo se da en algunos casos. No obstante, las pendientes obtenidas se alejan en tres ó cuatro órdenes de magnitud de la calculadas teóricamente para maduración de Ostwald (k_{OR} y V_{LSW}). En la Tabla 5.1 podemos notar esta diferencia. En estos casos, el valor de la pendiente dr^3/dt refleja el desarrollo de la floculación y coalescencia de las gotas más que la maduración de Ostwald.

Una cantidad importante de las curvas de r^3 vs. t no poseen una tendencia lineal, más bien tienden a la forma cóncava hacia abajo a tiempos largos. Aunque esto ha sido reportado para emulsiones sin surfactante, vemos en este caso como ese comportamiento igualmente se manifiesta. Esto se debe en parte a que a medida que las gotas aumentan su tamaño su difusión disminuye, reduciendo su tasa de crecimiento por

coalescencia. Por otra parte, si las gotas aumentan de tamaño manteniendo su densidad de carga superficial constante, su carga total debe aumentar, produciendo un incremento del potencial repulsivo electrostático a medida que el tamaño crece. Esto también induciría una reducción de la tasa de agregación y por consiguiente una disminución de la coalescencia. [101].

Del análisis de estabilidad a partir de *tiempos* característicos se encontraron diferencias entre nano- y macro-emulsiones. Al considerar las medidas de τ_c para k_p , k_1 , k_S y k_{MT} , encontramos diferencias entre que indican mayor estabilidad para las macroemulsiones. No obstante, al comparar esta estabilidad con la obtenida por formación de crema, encontramos que la rápida desestabilización de las nanoemulsiones permite que alcancen tamaños macrométricos en corto tiempo y en consecuencia, su estabilidad bajo la influencia de la gravedad se hace similar a la de las macroemulsiones.

En contraste con el resultado anterior, si comparamos las *tasas* de agregación, no encontramos diferencias significativas entre nano- y macro-emulsiones. Las tasas k_S , k_1 y k_{MT} solapan con el rango de las tasas experimentales dr^3/dt (ver Tabla 5.1). Resalta que las constantes de floculación del modelo MYM (k_1) están en el orden de las obtenidas por el modelo MT (k_{MT}). Ambos modelos consideran la ocurrencia simultánea de floculación y coalescencia, y parten de una data experimental distinta, lo cual demuestra la robustez del modelo de turbidez propuesto por nuestro laboratorio. Por otro lado, estas constantes se alejan en tres ó cuatro órdenes de magnitud de las constantes teóricas que consideran la ocurrencia de OR. Sin embargo, en principio esto no descarta la presencia de este proceso, ya que las tasas aquí referidas no lo toman en cuenta.

Mediante las predicciones de r vs. t se pudo identificar la importancia relativa de algunos fenómenos. La evolución del radio experimental de muchas emulsiones concentradas tanto nano como macro pudieron reproducirse a partir de las constantes del modelo MT, lo cual constituye una valiosa metodología teórico-experimental para predecir la estabilidad de una emulsión. Uno de los aportes más importantes de esta tesis, es la corrección de la expresión de LSW empleando el radio promedio real a cada tiempo de una emulsión, en vez del radio predicho por las ecuaciones de LSW sin la consideración del proceso de coalescencia. Esta corrección permitió que algunos sistemas donde la contribución por FC no era suficiente para ajustarse a la data experimental, ajustaran bastante bien. El hecho de que muchas emulsiones fueran reproducidas por el modelo MT, sugiere que en varios de los sistemas ocurren floculación y coalescencia. Sólo en cuatro casos se observó la ocurrencia mixta de OR y FC, y apenas en dos sistemas se identificó OR como fenómeno pre-

dominante, que corresponden a dos macroemulsiones cuya variación de radio en el tiempo fue muy lenta. De acuerdo a estos resultados, y para el conjunto de condiciones experimentales estudiadas, no existe una tendencia general que relacione la preponderancia de un determinado proceso de desestabilización con el tamaño promedio de gota.

En casos donde se identificó la presencia de OR por medio de las predicciones r vs. t , se intentó reforzar este resultado a través de un análisis exhaustivo de las distribuciones de tamaño empleando los criterios comúnmente aceptados por la bibliografía [97, 116–118]; pero arrojaron bajos porcentajes de factibilidad de ocurrencia de OR (22-49 %, ver Tabla 4.17). Por su parte, algunas micrografías indican la ocurrencia de OR a través de la presencia de gotas más pequeñas que las observadas inicialmente. Sin embargo, aunque esta herramienta demostró ser muy útil, es necesario un estudio sistemático junto con un muestreo adecuado en tiempo y espacio que permita identificar claramente la evolución de la distribución de tamaño de las gotas observadas en el microscopio. También se hace necesario reproducir la evolución de los sistemas mediante simulaciones de estabilidad de emulsiones a fin trazar el origen de la desestabilización de manera inequívoca.

Tabla 5.1: Rangos de valores de las tasas de agregación de las emulsiones estudiadas.

Tasas ($m^3 s^{-1}$)	Rango Nano	Rango Macro
Experimental- dr^3/dt	$6,0 \times 10^{-25} - 6,6 \times 10^{-22}$	$2,0 \times 10^{-25} - 6,1 \times 10^{-22}$
V_{LSW}		$2,6 \times 10^{-28}$
k_{OR}		$2,6-8,7 \times 10^{-27}$
$k_1 - MYM$	$1,0 \times 10^{-23} - 5,6 \times 10^{-20}$	$1,0 \times 10^{-23} - 1,0 \times 10^{-20}$
$k_2 - MYM (s^{-1})$	$2,0 \times 10^{-19} - 6,0 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-20} - 5,9 \times 10^{-17}$

Tabla 5.2: Rangos de valores de las tasas de agregación de las emulsiones a 2 y 4 % NaCl.

Tasa ($m^3 s^{-1}$)	Rango Nano 2-4 % NaCl	Rango Macro 2-4 % NaCl
Experimental- dr^3/dt	$6,0 \times 10^{-25} - 3,1 \times 10^{-22}$	$2,0 \times 10^{-25} - 5,6 \times 10^{-22}$
V_{LSW}		$2,6 \times 10^{-28}$
k_{OR}		$2,6-8,7 \times 10^{-27}$
k_{MT}	$2,0 \times 10^{-24} - 6,4 \times 10^{-21}$	$4,0 \times 10^{-24} - 1,1 \times 10^{-20}$
$k_1 - MYM$	$1,0 \times 10^{-22} - 2,4 \times 10^{-21}$	$1,0 \times 10^{-23} - 2,4 \times 10^{-20}$
$k_2 - MYM (s^{-1})$	$3,0 \times 10^{-19} - 8,6 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{-20} - 5,9 \times 10^{-17}$

Al descomponer la estabilidad en función de las *tasas* y *tiempos* característicos nos damos cuenta que las macroemulsiones son más estables debido a la diferencia de densidad de partículas entre ambos sistemas para una misma fracción de volumen (ver Ec. 4.2). La desestabilización ocurre a la misma tasa en ambos sistemas pero al tenerse una mayor concentración de partículas en las nanoemulsiones, los tiempos característicos se ven disminuídos.

Si contrastamos los resultados obtenidos del modelo MT con las micrograffías, y a su vez con las pendientes de las curvas r^3 vs. t , podemos notar que efectivamente las nanoemulsiones y las macroemulsiones presentaron floculación y coalescencia en proporciones distintas dependiendo de la concentración de sal y la fracción ϕ . El grado de ocurrencia entre ambos procesos viene marcado por los valores de $g = 0,97 - 0,15$ para las nano y $g = 1,99 - 0,71$ para las macro, que sugieren que es mayor la coalescencia para el caso de las nanoemulsiones. Las micrograffías de estos sistemas mostraron la presencia de flóculos y gotas de mayor tamaño con el incremento del tiempo y la concentración de sal. Sus distribuciones de tamaño (apéndice Figs. 7.3-7.8) igualmente muestran una rápida evolución de radio promedio. Por otra parte, las tasas dr^3/dt están en el orden de $10^{-25} - 10^{-22} m^3s^{-1}$ que están dentro los órdenes de magnitud característicos de floculación y coalescencia [97]. El hecho de que en muchos sistemas a alta concentración salina se observara la separación de aceite, es una evidencia del desarrollo de la coalescencia. En este sentido, el análisis de distribuciones de tamaño mostró una alta factibilidad de ocurrencia de coalescencia (56-77 %, ver Tabla 4.17).

Aunque la maduración se considera el principal proceso de desestabilización de nanoemulsiones, existen reportes donde sugieren otros mecanismos como predominates. *Wang et. al* [63, 120] mostraron resultados experimentales de curvas de radio cúbico en función del tiempo no lineales para nanoemulsiones decano/agua iónicas y no iónicas, a partir de la comparación de medidas de dispersión dinámica (DLS) y dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS). Ellos sugieren que el mecanismo de desestabilización de sus sistemas fue floculación, ya que consideraron que las interacciones hidrodinámicas gota-gota se produjeron sin deformación y ruptura de la película de surfactante durante el período de estudio (4 horas). Estos autores asociaron el incremento de tamaño, a un incremento del radio del agregado formado, producto de la adición de gotas en el tiempo. Este es un problema adicional que existe a la hora de establecer la estabilidad de una emulsión. Salvo por equipos y técnicas muy sofisticadas, la mayoría de los equipos son incapaces de diferenciar entre una gota de tamaño dado de un agregado del mismo radio hidrodinámico. De igual manera, nuestro laboratorio ha reportado la ocurrencia de floculación y coalescencia en nanoemulsiones iónicas [81] y no-iónicas [121].

Como es bien sabido en la zona de balance hay un incremento de la inestabilidad de las emulsiones [12, 37, 48, 122, 123]. Es resaltante que en la vecindad de la zona de balance, observamos un ligero incremento de la estabilidad visto en los valores de dr^3/dt (Figs. 4.11 y 4.12). Ruckenstein [124] demostró en base a argumentos termodinámicos, que la estabilidad debe incrementarse justo antes de la desestabilización, producto del incremento del exceso superficial de surfactante. Para emulsiones W/O, *Binks et al.* [125] estudiaron la evolución de macroemulsiones W/O y O/W de silicon con respecto a la formación de crema y la coalescencia. Para emulsiones O/W la estabilidad decreció marcadamente en los límites de la zona WI-WIII, a diferencia de las emulsiones W/O en las que la estabilidad se incrementó en esta región. Un primer reporte de esta variación anómala de la estabilidad en las cercanías de la zona trifásica, se hizo recientemente en una de nuestras publicaciones [126] en donde se estudió el comportamiento de fases y la estabilidad frente a gravedad de un sistema W/NaCl/AOT-aerosol/decano. En este trabajo se identificó un incremento de la estabilidad en los sistemas ubicados en la vecindad de la región trifásica, aunque es necesario un estudio más profundo de este comportamiento que ayude a su comprensión.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se evidenció la importancia de separar la tasa de desestabilización y la densidad de partículas en la evaluación del tiempo de estabilidad de una emulsión.
 - De acuerdo a los criterios basados en el efecto de la gravedad, se obtuvieron tendencias de desestabilización similares entre nano- y macro-emulsiones con tiempos característicos que se encuentran en el mismo orden de magnitud.
 - La rápida desestabilización de las nanoemulsiones permite que alcancen tamaños macrométricos en corto tiempo, y en consecuencia, su estabilidad bajo la influencia de la gravedad se hace similar a la de las macroemulsiones.
 - Del análisis de estabilidad a partir de los tiempos característicos obtenidos de las tasas de agregación, se encontró que las macroemulsiones fueron -en general- más estables que las nanoemulsiones, debido básicamente a la diferencia de densidad de partículas entre ambos sistemas.
 - Se diseñó una metodología teórico-experimental para evaluar la tasa de agregación de emulsiones concentradas a partir de medidas de turbidez en función del tiempo.
 - Se elaboró un modelo que permite la predicción del radio promedio de una emulsión considerando floculación, coalescencia y maduración de Ostwald. Se dedujo una manera más adecuada de calcular la contribución de maduración de Ostwald al incremento del radio promedio.
 - Los resultados sugieren un incremento de la estabilidad en las emulsiones cercanas a la zona de balance.
-

Capítulo 7

Recomendaciones

- Hacer un estudio sistemático de micrografías durante la evolución de las emulsiones, como herramienta adicional para identificar los procesos que están ocurriendo.
 - Se requiere una mayor cantidad de medidas experimentales de emulsiones cerca y dentro de la zona de balance. Es recomendable utilizar una emulsión de una composición adecuada y aplicarle los estudios aquí propuestos.
 - Emplear los parámetros de las emulsiones estudiadas y realizar simulaciones de estabilidad de emulsiones que reproduzcan el comportamiento de los sistemas, a fin de dar cuenta del origen de la desestabilización de una manera más precisa.
-

Publicaciones

Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo se han incluido en las siguientes publicaciones:

1. Rahn-Chique, K., Puertas, A.M., Romero-Cano, M.S., Rojas, C., Urbina-Villalba, G., “Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 178, 2-20 (2012).
 2. Rahn-Chique, K., Puertas, A. M., Romero-Cano, M., Rojas, C., Urbina-Villalba, G., “Evaluación de la velocidad de floculación de nanoemulsiones aceite/agua. 1. Desarrollo de expresiones teóricas para la turbidez de una nanoemulsión. *Interciencia* 37 (8) 577-581 (2012).
 3. Rahn-Chique, K., Puertas, A. M., Romero-Cano, M., Rojas, C., Urbina-Villalba, G., “Evaluación de la velocidad de floculación de nanoemulsiones aceite/agua. 2. Predicción de la turbidez de una dispersión dodecano/agua estabilizada con dodecil sulfato de sodio. *Interciencia* 37 (8) 582-587 (2012).
-

Bibliografía

- [1] P. Izquierdo, J. Esquena, Th. F. Tadros, C. Dederen, M. J. García, N. Azemar, and C. Solans. Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir*, 18:26–30, 2002.
- [2] M. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. J. Wiley, New York, 1978.
- [3] M. Robins and D. Hibberd. Emulsion flocculation and creaming. In B. Binks, editor, *Modern Aspects of Emulsions Science*, chapter 4. The Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge, UK, 1998.
- [4] P. Murkejee. *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*. Plenum Press., 1977.
- [5] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, and B. Lindman. Phase behavior of concentrated surfactant systems. In *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, chapter 3. John Wiley and Sons, LTD, 2nd edition, 2002.
- [6] J. L. Salager. Surfactantes en solución acuosa. Technical report, Universidad de Los Andes (ULA), 1993.
- [7] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. John Wiley, New York, 1973.
- [8] K. Shinoda, editor. *Solvent Properties of Surfactant Solutions*. M. Dekker, New York, 1967.
- [9] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince. *J. Phys. Chem.*, 63:1677, 1959.
- [10] L M Prince. *Microemulsions - Theory and Practice*. Academic Press, New York, 1977.
- [11] L. E. Scriven. Solubilization and microemulsiones. In K. L. Mittal, editor, *Micellization*, volume 2, pages 877–893. Plenum, New York, 1977.
-

-
- [12] J. L. Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Pérez, and F. Silva. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part i: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. *J. Dispersion Sci. Tech.*, 3(3):279–292, 1982.
- [13] P. Ekwall. *Advances in Liquid Crystals*. Academic Press, New York, 1975.
- [14] K. Fontell. *Colloid Polym. Sci.*, 268:264–285, 1990.
- [15] H. Nakajima. Microemulsions in cosmetics. In C. Solans and H. Kunieda, editors, *Industrial Application of Microemulsions*, volume 66, pages 175–197. Surfactant Science Series, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [16] H. L. Rosano and T. Lan. Unstable microemulsion. *J. Phys. Chem.*, 85:468–473, 1981.
- [17] P. K. Hansrani, S. S. Davis, and M. J. Groves. The preparation and properties of sterile intravenous emulsions. *J. Parenteral Sci. Technol*, 37:145–150, 1993.
- [18] S. Benita and M. Y. Levy. Submicron emulsions as colloidal drug carriers for intravenous administration: comprehensive physicochemical characterization. *J. Pharm. Sci.*, 82:1069–1079, 1993.
- [19] Y. J. Chou, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhof. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures. *J. Dispersion Sci. Tech*, 1:129–150, 1980.
- [20] D. Sudol and M. S. El-Aasser. Miniemulsion polymerization. In P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, editors, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pages 699–722. John Wiley and Sons, Ltd., 1997.
- [21] M. Miñana-Pérez, C. Gutron, C. Zundel, J. M. Anderez, and J. L. Salager. Miniemulsion formation by transitional inversion. *J. Dispersion Sci. Tech.*, 20:893–905, 1999.
- [22] M. S. El-Aasser. Miniemulsion: An overview of research and applications. *J. Coating Technology Research*, 1:21–31, 2004.
- [23] C. Solans and P Izquierdo et. al. Nano-emulsions. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, 10:102–110, 2005.
- [24] A. J. F. Sing, A. Graciaa, J. Lachaise, P. Brochette, and J. L. Salager. Interactions and coalescence of nanodroplets in translucent o/w emulsions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 152:31–39, 1999.
-

-
- [25] A. Forgiarini, J. Esquena, C. González, and C. Solans. Studies of the relation between phase behavior and emulsification methods with nanoemulsion formation. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 115:36–39, 2000.
- [26] Th. Tadros. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108:227–258, 2004.
- [27] B. Brooks, H. Richmond, and M. Zerfa. In B. Binks, editor, *Modern Aspects of Emulsions Science*, chapter 6. The Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge, UK, 1998.
- [28] Th. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, and C. Solans. Formation and stability of nano-emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108:303–318, 2004.
- [29] I. Solè. Study of nano-emulsion formation by dilution of microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, 376:133–139, 2012.
- [30] I. Solè, A. Maestro, C. González, C. Solans, and J. M. Gutiérrez. Optimization of nanoemulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system. *Langmuir*, 22:8326–8332, 2006.
- [31] I. Solè, A. Maestro, C. González, C. Solans, and J. M. Gutiérrez. Optimization of nano-emulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system. *Langmuir*, 22:8326–8332, 2006.
- [32] P. Izquierdo, J. Fenga, J. Esquena, Th. Tadros, J. C. Dederen, M. J. García, N. Azemar, and C. Solans. The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method. *J. Colloid Interface Sci.*, 285:388–394, 2005.
- [33] P. Izquierdo, J. Esquena, Th. Tadros, J. C. Dederen, F. Feng, M. J. García-Celma, N. Azemar, and C. Solans. Phase behavior and nanoemulsion formation by the phase inversion temperature method. *Langmuir*, 20:6594–6598, 2004.
- [34] D. J. McClements. Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*, 7:2297–2316, 2011.
- [35] W. H. Wade, J. Morgan, J. Jacobson, J. L. Salager, and R. S. Schechter. Interfacial tension and phase behavior of surfactant system. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 18:242–252, 1978.
- [36] P. Winsor. *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Butterworths, London, UK, 1954.
-

- [37] J. L. Salager, A. Forgiarini, L. Márquez, A. Pena, A. Pizzino, M. P. Rodríguez, and M. Rondón-González. Using emulsion inversion in industrial processes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108:259–272, 2004.
- [38] L. E. Scriven. *Nature*, 263:123–125, 1976.
- [39] M. Bourrel, J. L. Salager, R. S. Schechter, and W. H. Wade. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 75(2):451–460, 1980.
- [40] J. L. Salager, M. Bourrel, R. S. Schechter, and W. H. Wade. Mixing rules for optimum phase-behavior formulations of surfactant/oilwater systems. *Soc. Pet. Eng. J.*, 19:271–278, 1979.
- [41] J. L. Salager, M. Miñana-Perez, M. Pérez-Sánchez, M. Ramirez-Gouveia, and C. I. Rojas. Surtactant-oil-water systems near the affinity inversion part iii: The two kinds of emulsion inversion. *J. Dispersion Sci. Tech.*, 4(3):313–329, 1983.
- [42] R. E. Antón, P. Castillo, and J. L. Salager. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part iv: Emulsion inversion temperature. *J. Dispersion Sci. Tech.*, 7(3):319–329, 1986.
- [43] M. Miñana-Perez, P. Jarry, M. Pérez-Sánchez, M. Ramirez-Gouveia, and J. L. Salager. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part v: Properties of emulsions. *J. Dispersion. Sci. Tech.*, 7(3):331–343, 1986.
- [44] J. L. Salager. Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory. In P. Becher, editor, *Encyclopedia of EmulsionTechnology*, volume 3, pages 80–134. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1988.
- [45] P. Jarry, M. Miñana-Pérez, and J. L. Salager. Inversion of surfactant-oil-brine emulsified systems: Generalized mapping and property transitions. In K. Mittal and P. Bothorel, editors, *Surfactants in Solution*, volume 6, pages 1689–1696. Plenum Press, 1987.
- [46] J. L. Salager. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. estado del arte. parte c. efectos de la formulación. cuaderno 747c. Technical report, FIRP, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela, 1999.
- [47] J. L. Salager. Fisicoquímica de los sistemas surfactante-aceite-agua: aplicaciones a la recuperación del petróleo. *Rev. Instit. Mex. Petrol.*, 19:59–71, 1979.
-

-
- [48] J. L. Salager, J. C. Morgan, R. S. Schechter, W. H. Wade, and E. Vásquez. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Soc. Pet. Eng. J.*, 19:107–115, 1979.
- [49] A. Forgiarini, Marquez L., and J. L. Salager. Nanoemulsiones. Technical report, FIRP, Universidad de los Andres (ULA), 2006.
- [50] V. Luzzati, T. Gulik-Krzywicki, and A. Tardieu. *Nature*, 218:1031, 1968.
- [51] A. Kabalnov and H. Wennerström. Macroemulsion stability: The oriented wedge theory revisited. *Langmuir*, 12:276–292, 1996.
- [52] C. A. Miller In Surfactant Science Series 132: Emulsions and Emulsion Stability-Second Edition pp. 107-126. Spontaneous emulsification produced by diffusion—a review. *Colloid Surfaces (1988)*, 29:89, 1988.
- [53] J.C. Lopez-Montilla, P.E. Herrera-Morales, S. Pandey, and D.O. Shah. Spontaneous emulsification: Mechanisms, physicochemical aspects, modeling and applications. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 23:219, 2002.
- [54] K. Shinoda and H. Kunieda. Phase properties of emulsions: Pit and hlb. In P. Becher, editor, *Encyclopedia of Emulsion and Technology*, volume 1, pages 337–367. Marcel Dekker, Inc. New York, 1983.
- [55] S. Sajjadi. Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification: On the nature of inversion. *Langmuir*, 22:5597–5603, 2006.
- [56] J. L. Salager, L. Marquez, A. A. Peña, M. Rondon, F. Silva, and E. Tyrode. Current phenomenological know-how and model of emulsion inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:2665–2676, 2000.
- [57] P. Taylor and R. H. Ottewill. The formation and ageing rates of oil-in-water miniemulsions. *Colloid and Surf. A*, 88:303–316, 1994.
- [58] R. Pons, I. Carrera, J. Caelles, J. Rouch, and P. Panizza. Formation and properties of miniemulsions formed by microemulsion dilution. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 106:129–146, 2003.
- [59] H. Bataller, S. Lamaallam, J. Lachaise, A. Garciaa, and C. Dicharry. *Process Tech.*, 152:215, 2004.
-

- [60] S. Lamaallam, H. Bataller, C. Dicharry, and J. Lachaise. Formation and stability of miniemulsions produced by dispersion of water/oil/surfactants concentrates in a large amount of water. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 270:44–51, 2005.
- [61] N. Anton and T. F. Vandamme. *Int. J. Pharm.*, 377:142–147.
- [62] A. Forgiarini, J. Esquena, C. González, and C. Solans. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir*, 17:2076–2083, 2001.
- [63] L. Wang, K. J. Mutch, J. Eastoe, R. K. Heenan, and J. Dong. Nanoemulsions prepared by a two-step low-energy process. *Langmuir*, 24:6092–6099, 2008.
- [64] D. Morales, C. Solans, J. M. Gutiérrez, M. J. García-Celma, and U. Olsson. Oil/water droplet formation by temperature change in the water/ $c_{16}e_6$ /mineral oil system. *Langmuir*, 22:3014–3020, 2006.
- [65] C. M. Pey, A. Maestro, I. Solé, C. González, C. Solans, and J. M. Gutiérrez. Optimization of nano-emulsions prepared by low-energy emulsification methods at constant temperature using a factorial design study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 288:144–150, 2006.
- [66] N. Uson, M. J. García, and C. Solans. Formation of water-in-oil (w/o) nano-emulsions in a water/mixed non-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification method. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 250(1-3):415–421, 2004.
- [67] M. J. Rang and C. A. Miller. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 109:101–117, 1998.
- [68] M. J. Rang and C. A. Miller. *J. Colloid Interface Sci.*, 209:179–192, 1999.
- [69] T. Nishimi and C. A. Miller. Spontaneous emulsification of oil in aerosol-ot/water/hydrocarbon systems. *Langmuir*, 16:9233–9241, 2000.
- [70] D. Morales, J. M. Gutiérrez, M. J. García-Celma, and Y. C. Solans. A study of the relation between bi-continuous microemulsions and oil/water nano-emulsion formation. *Langmuir*, 19:7196–7200, 2003.
- [71] H. Sagitani. Phase inversion and d phase emulsification. In S. E. Friberg and B. Lindman, editors, *Organized Solutions*, pages 259–271. Marcel Dekker, Inc. New York, 1992.
- [72] R. K. Thakur, C. Villette, J. M. Aubry, and G. Delaplace. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 315:285–293, 2008.
-

-
- [73] Y. Mendoza, K. Rahn-Chique, A. M. Puertas, M. S. Romero-Cano, and G. Urbina-Villalba. Influence of ripening and creaming on the aggregation rate of dodecane-in-water nanoemulsions. is creaming rate an appropriate measure of emulsion stability. *Interiencia*, 38(4):267–272, 2013.
- [74] C. Rojas, M. García-Sucre, and G. Urbina-Villalba. Lifetime of oil drops pressed by bouyancy against a planar interface: Large drops. *Phys. Rev. E*, 82:056317, 2010.
- [75] I. B. Ivanov, K. D. Danov, and P. A. Kralchevsky. Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets. *Colloid and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 152:161–182, 1999.
- [76] E. S. Basheva, T. D. Gurkov, I. B. Ivanov, G. B. Batchev, B. Campbell, and R. P. Borwankar. Size dependence of the stability of emulsion drops pressed against a large interface. *Langmuir*, 15:6764–6769, 1999.
- [77] E. Dickinson, B.S. Murray, and G. Stainsby. Coalescence stability of emulsion-sized droplets at a planar oil-water interface and the relationship to protein film surface rheology. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84:871–883, 1988.
- [78] K. D. Danov, N.D. Denkov, D. N. Petsev, I. B. Ivanov, and R. Borwankar. Coalescence dynamics of deformable brownian emulsion droplets. *Langmuir*, 9:1731–1740, 1993.
- [79] Y. Couder, E. Fort, C. H. Gautier, and A. Boudaoud. From bouncing to floating: Noncoalescence of drops on a fluid bath. *Phys. Rev. Lett.*, 94:177801–1–177801–4, 2005.
- [80] R. J. Hunter. *Foundations of Colloids Science*. Oxford University Press, 2nd edition, 2001.
- [81] K. Rahn-Chique, A. M. Puertas, M. S. Romero-Cano, C. Rojas, and G. Urbina-Villalba. Nanoemulsions stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 178:1–20, 2012.
- [82] I. Capek. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 107:125–150, 2004.
- [83] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. Theory of stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [84] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. Long distance forces acting between colloidal particles. *Trans. Faraday Soc.*, B42:117–130, 1946.
-

-
- [85] B. V. Derjaguin and L. D. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14:633–662, 1941.
- [86] S. Chandrasekar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, 15:1–89, 1943.
- [87] H. A. Kramer. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, VII:284–304, 1943.
- [88] D. J. McClements. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical Reviews Food Sci. Nutrition*, 47:611–649, 2007.
- [89] D. N. Petsev. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, chapter Mechanisms of Emulsion Flocculation, pages 3192–3207. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.
- [90] M. von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen theori der koagulationskinetik kolloider losungen. *Z. Phys. Chem.*, 92:129–168, 1917.
- [91] K. Danov, P. Kralchevsky, and I. Ivanov. Dynamic processes in surfactant -stabilized emulsions. In J. Sjöblom, editor, *Encyclopedia handbook of emulsion science and technology*, chapter 26, pages 621–659. Marcel Dekker, Inc. New York, 2001.
- [92] M. van den Tempel. Stability of oil-in-water emulsions 1: The electrical double layer at the oil-in-water interface. *Recueil*, 72:433–441, 1953.
- [93] K. D. Danov, I. B. Ivanov, T. D. Gurkov, and R. P. Borwankar. Kinetic model for the simultaneous processes of flocculation and coalescence in emulsion systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 167:8–17, 1994.
- [94] G. Urbina-Villalba, J. Toro-Mendoza, and M. García-Sucre. Role of the secondary minimum on the flocculation rate of nondeformable droplets. *Langmuir*, 21:6675–6687, 2005.
- [95] G. Urbina-Villalba, J. Toro-Mendoza, A. Lozsán, and M. García-Sucre. Effect of the volume fraction on the average flocculation rate. *J. Phys. Chem. B*, 108:5416–5423, 2004.
- [96] G. Urbina-Villalba, A. Lozsán, K. Rahn, and M. S. Romero-Cano. Calculation of stability ratio of suspensions using emulsion stability simulations. *Comp. Phys. Comm.*, 180:2129–2139, 2009.
-

-
- [97] G. Urbina-Villalba. An algorithm for emulsion stability simulations: Account of flocculation, coalescence, surfactant adsorption and the process of ostwald ripening. *Int. J. Mol. Sci.*, 10:761–804, 2009.
- [98] Zhen Yang, Hu Yang, Ziwen Jiang, Xin Huang, Haibo Li, Aimin Li, and Rongshi Cheng. A new method for calculation of flocculation kinetics combining smoluchowski model with fractal theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423:11–19, 2013.
- [99] A. M. Puertas and F. J. de las Nieves. A new method for calculating kinetic constants within the rayleigh-gans-debye approximation from turbidity measurements. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:3313–3320, 1997.
- [100] A. Puertas, J. M. Maroto, and F. J. de las Nieves. Theoretical description of the absorbance versus time curve in a homocoagulation process. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 140:23–31, 1998.
- [101] G Urbina-Villalba. *Mecanismos de Interacción en Sistemas Coloidales. Aplicación a la Industria Petrolera.*, chapter El fenómeno de maduración de Ostwald. Predicciones de las simulaciones sobre la evolución del radio cúbico promedio de una dispersión aceite/agua. 2012.
- [102] E.J. Acosta, E. Szekeres, D. A. Sabatini, and J. H. Harwell. Net-average curvature model for solubilization and supersolubilization in surfactants microemulsions. *Langmuir*, 19:186–195, 2009.
- [103] I. M. Lifshitz and V. V. Slezov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- [104] C. Wagner. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (ostwald-reifung). *Z. Elektrochem*, 65:581–591, 1961.
- [105] R. Finsy. On the critical radius in ostwald ripening. *Langmuir*, 20:2975–2976, 2004.
- [106] A. Sakai, K. Kamogawa, K. Nishiyama, H. Sakai, and M. Abe. Molecular diffusion of oil/water emulsions in surfactant-free conditions. *Langmuir*, 18:1985–1990, 2002.
- [107] M. Kerker. The scattering of light and other electromagnetic radiation. New York: Academic, 1969.
- [108] A. S. Kabalnov, K. N. Makarov, A. V. Pertsov, and E. D. Shchukin. Ostwald ripening in emulsions. 2. ostwald ripening in hydrocarbon emulsions: experimental verification of equation for absolute rates. *JCIS*, 138(1):98–104, 1990.
-

-
- [109] J. Weiss, N. Herrmann, and D. J. McClements. Ostwald ripening of hydrocarbon emulsion droplets in surfactant solutions. *Langmuir*, 15:6652–6657, 1999.
- [110] A. S. Kabalnov. *Langmuir*, 10:680, 1994.
- [111] P. Taylor. Ostwald ripening in emulsions. *Colloid and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 99:175–185, 1995.
- [112] G. Urbina-Villalba. An algorithm for emulsion stability simulations: account of flocculation, coalescence, surfactant adsorption and the process of ostwald ripening. *Int. J. Mol. Sci.*, 10:761–804, 2009.
- [113] R. P. Borwankar, L. A. Lobo, and D. T. Wasan. Emulsion stability-kinetics of flocculation and coalescence. *Colloid and Surf.*, 69:135–146, 1992.
- [114] Chang Y. I. and Wang M. C. Heteroflocculation of equal numbers of different sized colloidal particles in binary dispersions under enhanced gravity forces. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 251:75, 2004.
- [115] J. A. Maroto and F. J. de las Nieves. Influence of multiple light scattering on the estimation of homocoagulation and heterocoagulation rate constants by turbidity measurements. *Journal Colloids and Surf., A*, 145:271–279, 1998.
- [116] E. Nazarzadeh, T. Anthonypillai, and S. Sajjadi. On the growth mechanisms of nanoemulsions. *JCIS*, 397:154–162, 2013.
- [117] G. Urbina-Villalba and K. Rahn-Chique. Short-time evolution of alkane-in-water nano-emulsions. *RCEIF*, 1:1–14, 2012.
- [118] V. Schmitt and F. Leal-Calderon. Measurement of the coalescence frequency in surfactant-stabilized concentrated emulsions. *Europhys. Lett.*, 67:662–668, 2004.
- [119] Y. Mendoza, K. Rahn-Chique, A. M. Puertas, M. S. Romero-Cano, and G. Urbina-Villalba. Influence of ripening and creaming on the aggregation rate of dodecane-in-water nanoemulsions. is the creaming rate an appropriate measure of emulsion stability? *Interciencia*, 8(4):267 – 272, 2013.
- [120] L. Wang, X. Li, G. Zhang, J. Dong, and J. Eastoe. Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. *J. Colloid Interface Sci.*, 314:230–235, 2007.
-

-
- [121] E. Cruz-Barrios. Influencia de la flotabilidad de las gotas y el fenómeno de maduración de ostwald sobre la estabilidad de las emulsiones dodecano/agua. Msc. tesis, Centro de Estudios Avanzados-IVIC, 2014.
- [122] K. Shinoda. The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant. *J. Colloid Interface Sci.*, 24:4–9, 1967.
- [123] J. L. Salager, Quintero, E. Ramos, and J. M. Andérez. Properties of surfactant/oil/water systems in the neighborhood of the three-phase transition. *J. Colloid Interface Sci.*, 77:288–289, 1980.
- [124] E. Ruckenstein. Phase inversion temperature of macro- and micro-emulsions. *Langmuir*, 13:2494–2497, 1997.
- [125] Binks B. P., Dong J., and Rebolj N. Equilibrium phase behaviour and emulsion stability in silicone oil + water + aot mixtures. *PCCP*, 1:2335–2344, 1999.
- [126] Y. Bastidas, L. Hernández, I. Rivas, K. Rahn-Chique, and G. Urbina-Villalba. Phase behavior and emulsion stability of the aot/decane/water/nacl system at very low volume fractions of oil. *RCEIF*, 3:30–38, 2014.
-

Apéndice

7.1 Estudios adicionales de la influencia de la gravedad sobre las emulsiones

La influencia de la gravedad sobre las emulsiones fue evaluada con otros criterios:

- $\tau_{CF} (H/2)$: tiempo en el que se inicia la clarificación de la mitad de la altura ($H/2$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida. Representa un tiempo promedio en el que las gotas del fondo del recipiente recorren dicha distancia (Fig. 7.1).
- $\tau_{CF} (H/4)$: tiempo en el que se inicia la clarificación a un cuarto de la altura ($H/4$) que ocupa la muestra contenida en la celda de medida. Representa un tiempo promedio en el que las gotas del fondo del recipiente recorren dicha distancia (Fig. 7.2).

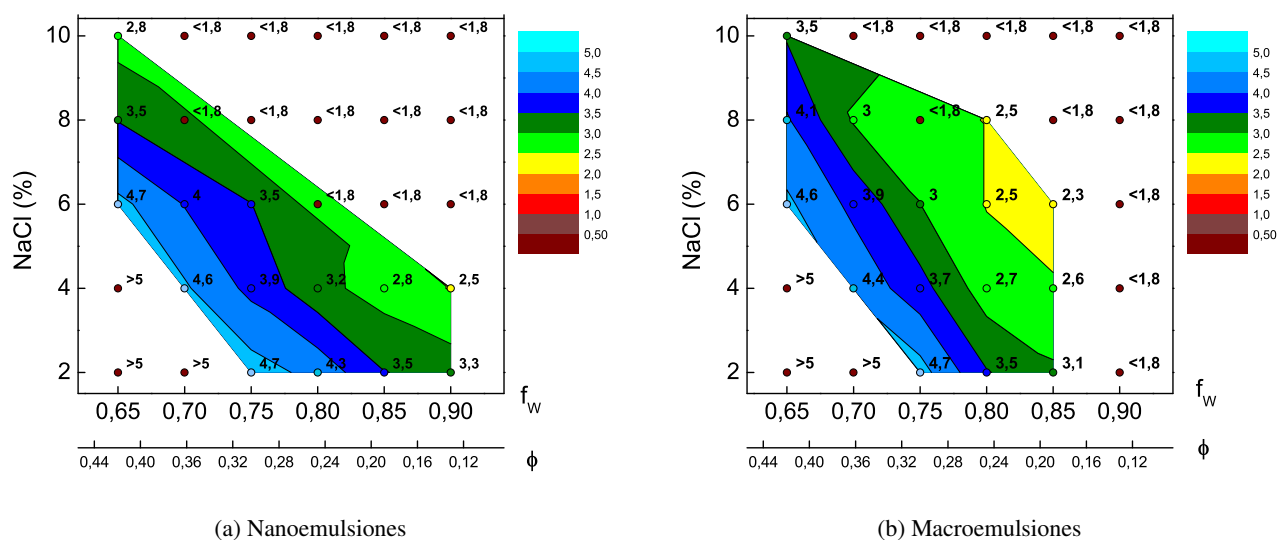


Figura 7.1: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_{CF} (H/2)$.

En las Figs. 7.1 y 7.2 podemos observar:

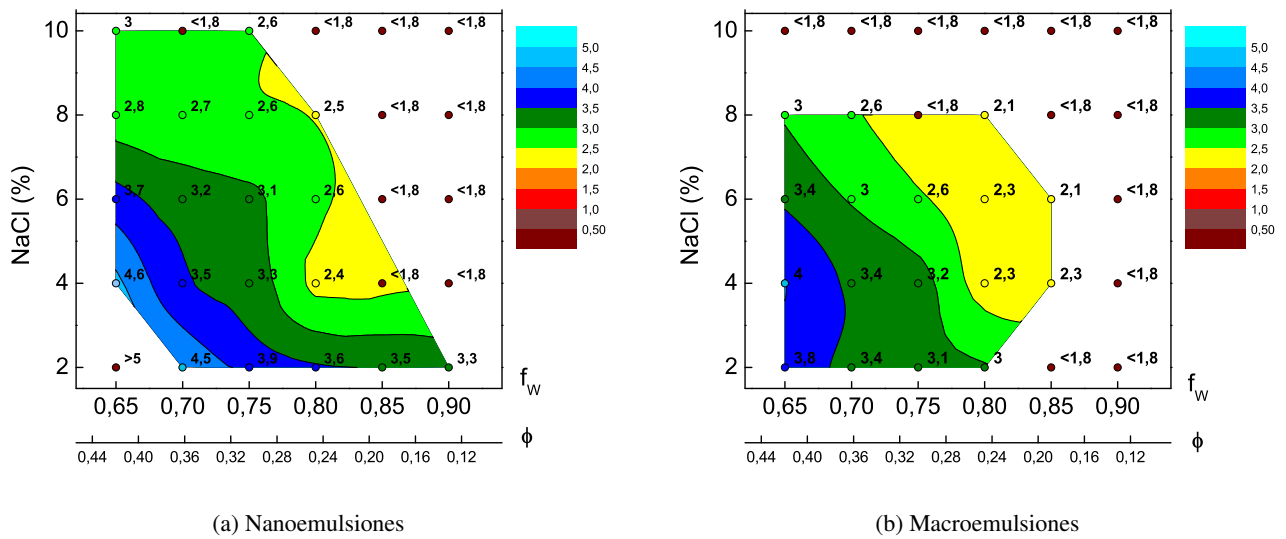
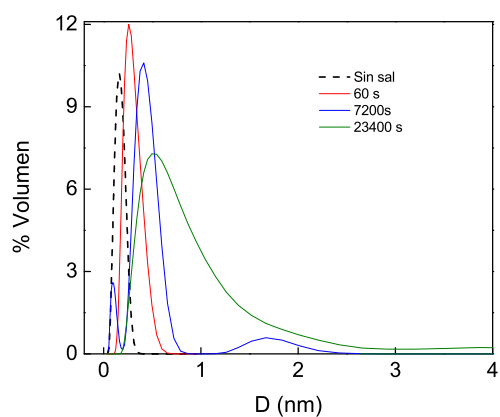


Figura 7.2: Regiones de isoestabilidad considerando el $\text{Log}\tau_{CF} (H/4)$.

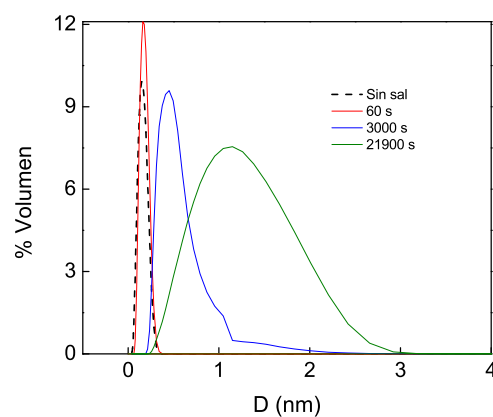
- Si comparamos entre ambas medidas experimentales, no hay una diferencia significativa en la distribución de las regiones.
- La diferencia entre los valores de $\text{Log}\tau_c$ entre nanoemulsiones ($\text{Log}\tau_c=4,6-2,4$) y macroemulsiones ($\text{Log}\tau_c=4,0-2,1$) son pequeñas.
- Observando la degradación de colores, la tendencia de desestabilización se incrementa desde la esquina inferior izquierda del mapa hacia la esquina superior derecha, lo cual va acorde con las otras medidas basadas en el efecto de la gravedad.
- Si hacemos una comparación con el mapa principal (Fig. 4.2), en la medida que la composición se acerca a la región donde está favorecida la formación de microemulsión (WIV), la inestabilidad de ambos tipos de emulsión se incrementa.

7.2 Distribuciones de tamaño en el tiempo

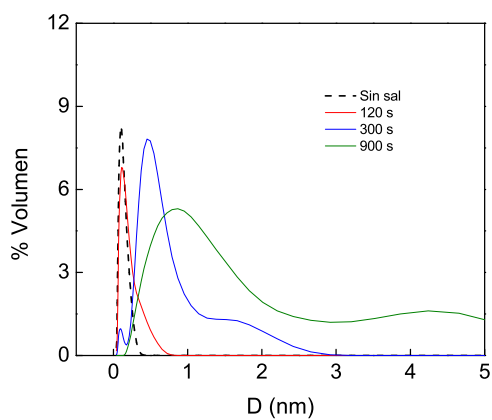
A continuación se muestran las distribuciones de tamaño en el tiempo de las emulsiones estudiadas. Se indica la distribución de tamaño de la emulsión antes de la adición de solución W/NaCl/SDS/OH (sin sal) para ajustar su composición a la deseada dentro del mapa de formulación-composición.



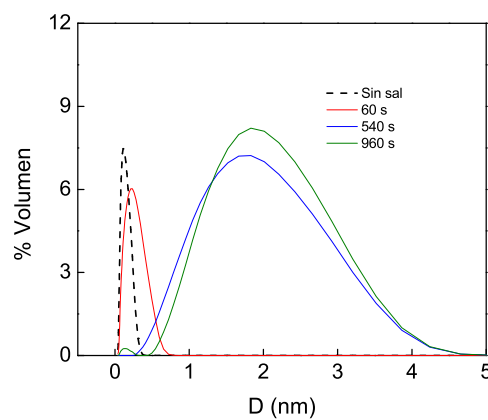
(a) Nano65-2



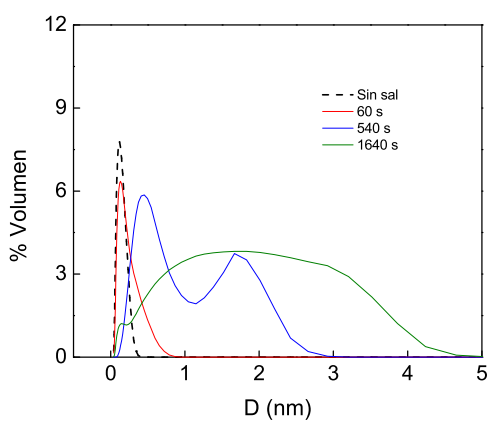
(b) Nano65-4



(c) Nano65-6

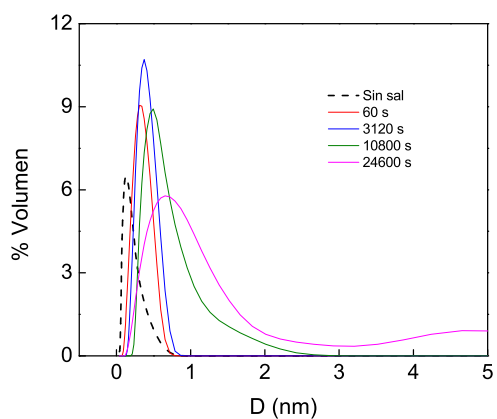


(d) Nano65-8

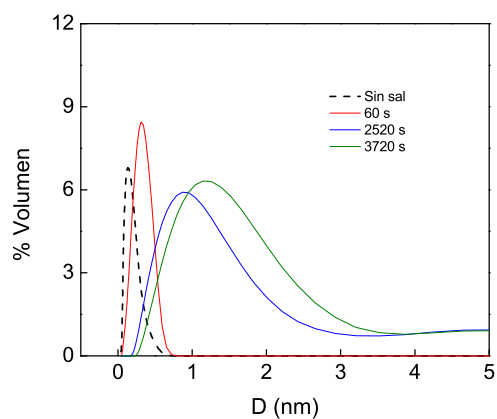


(e) Nano65-10

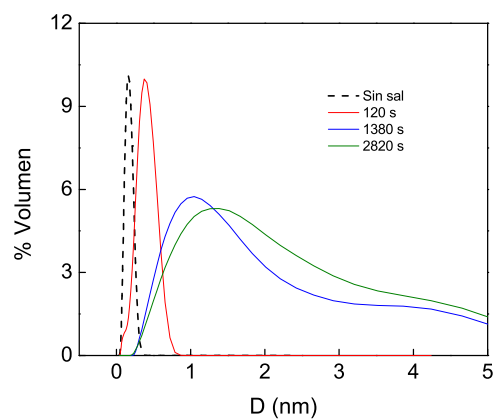
Figura 7.3: Distribuciones de tamaño de Nano65.



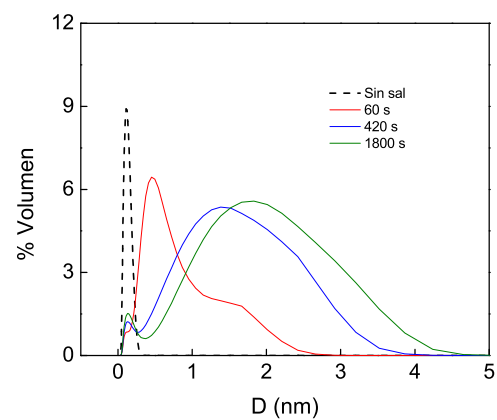
(a) Nano70-2



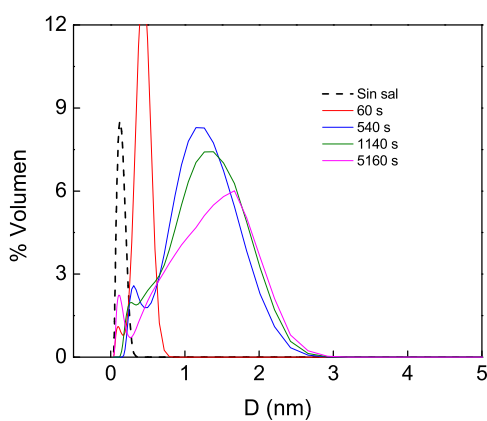
(b) Nano70-4



(c) Nano70-6

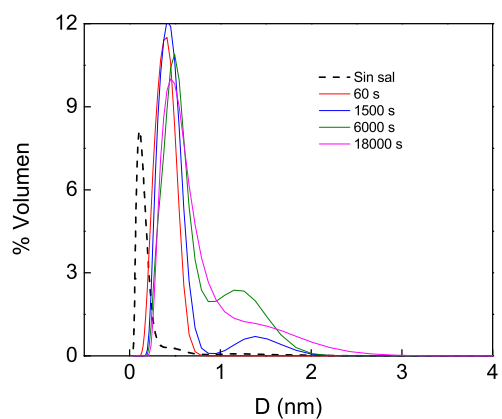


(d) Nano70-8

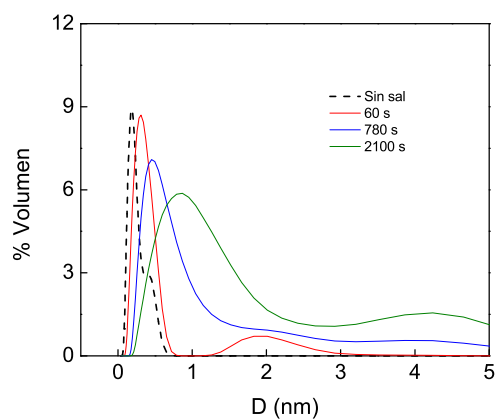


(e) Nano70-10

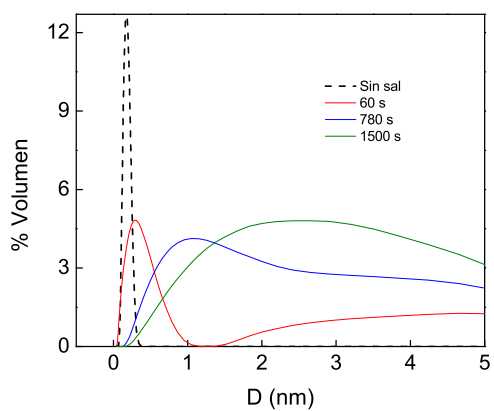
Figura 7.4: Distribuciones de tamaño de Nano70.



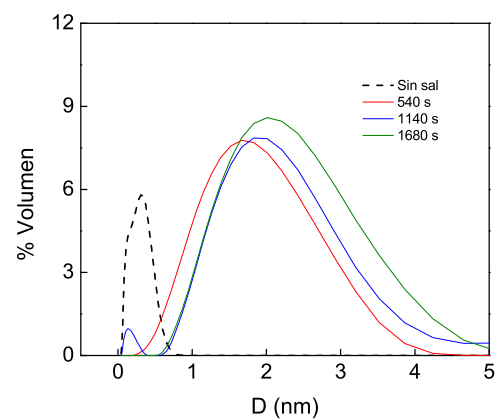
(a) Nano75-2



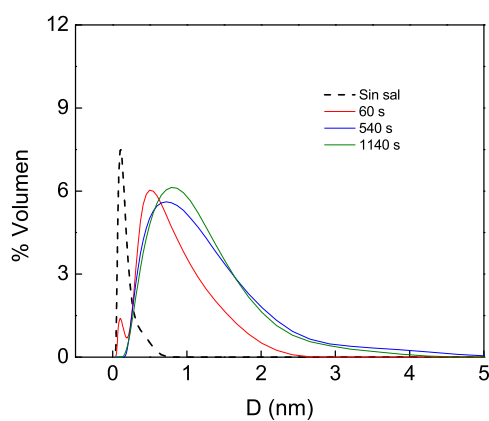
(b) Nano75-4



(c) Nano75-6

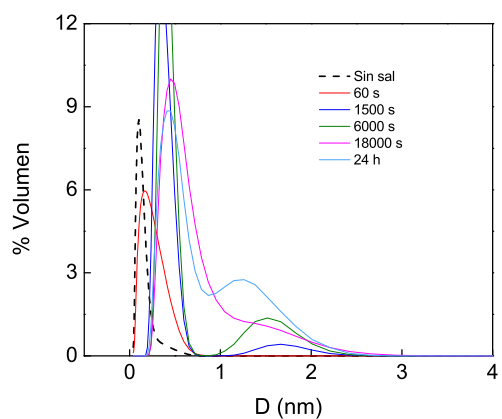


(d) Nano75-8

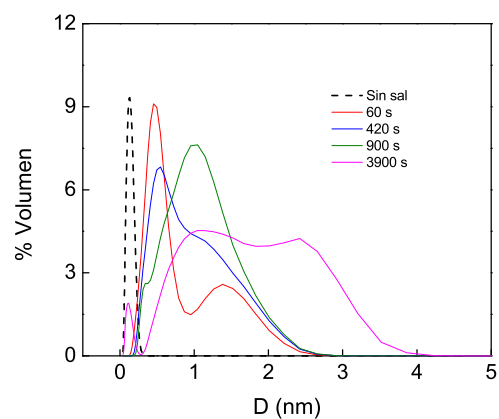


(e) Nano75-10

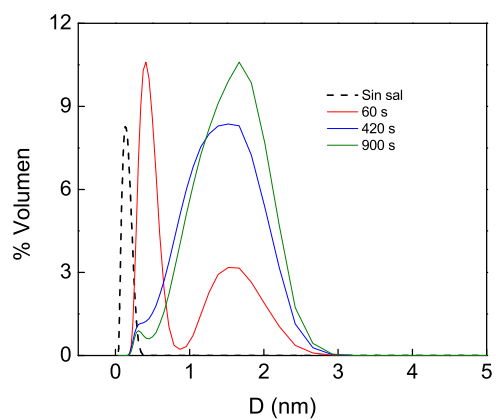
Figura 7.5: Distribuciones de tamaño de Nano75.



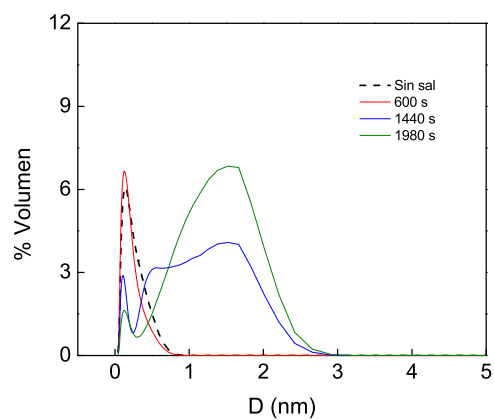
(a) Nano80-2



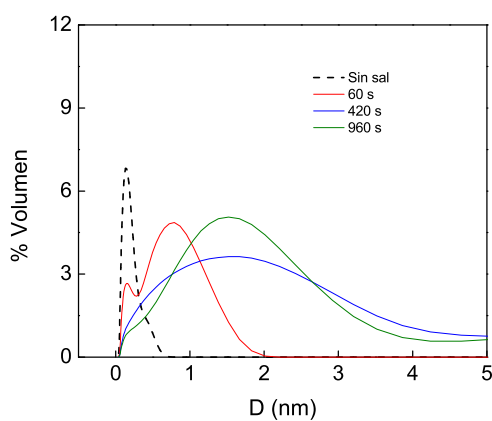
(b) Nano80-4



(c) Nano80-6

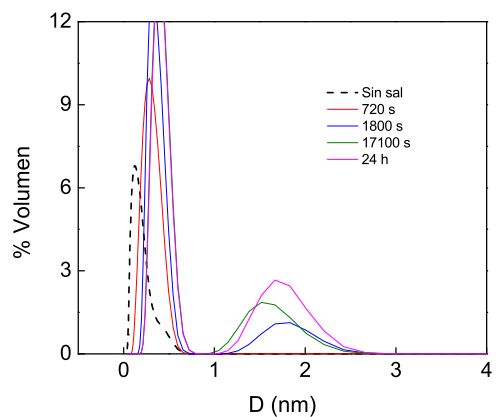


(d) Nano80-8

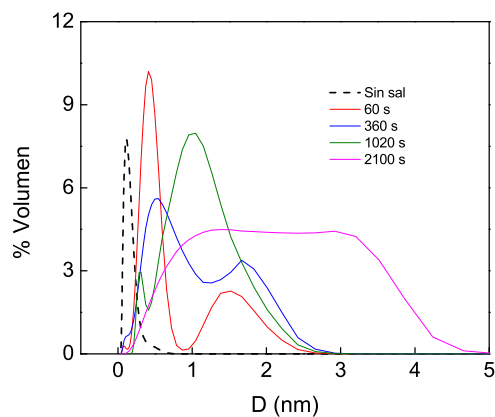


(e) Nano80-10

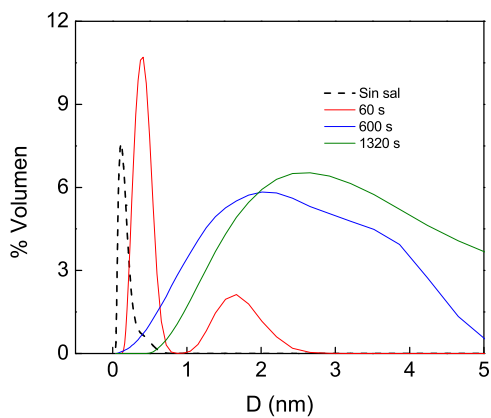
Figura 7.6: Distribuciones de tamaño de Nano80.



(a) Nano85-2



(b) Nano85-4



(c) Nano85-6

Figura 7.7: Distribuciones de tamaño de Nano85.

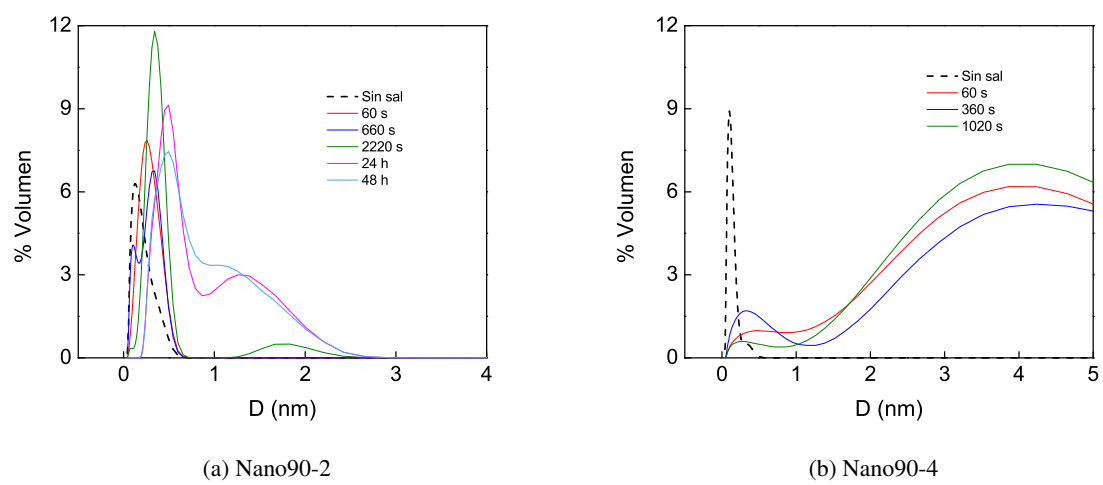
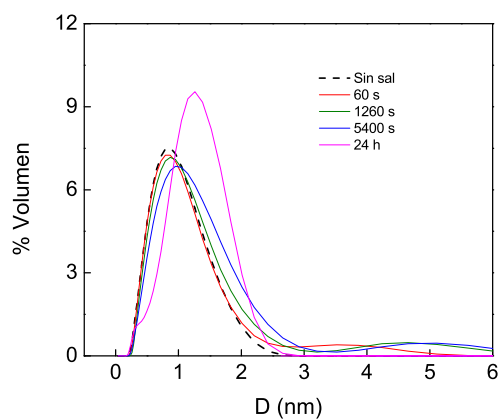
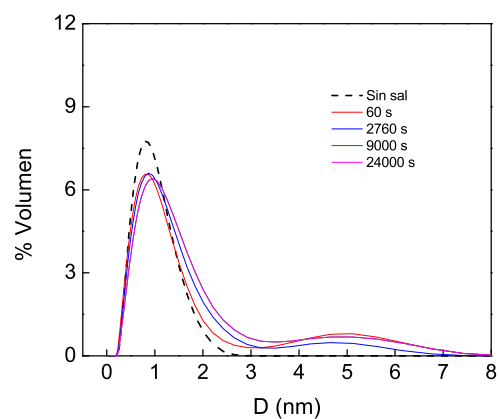


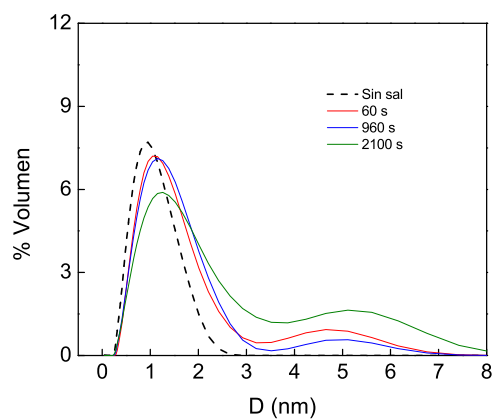
Figura 7.8: Distribuciones de tamaño de Nano90.



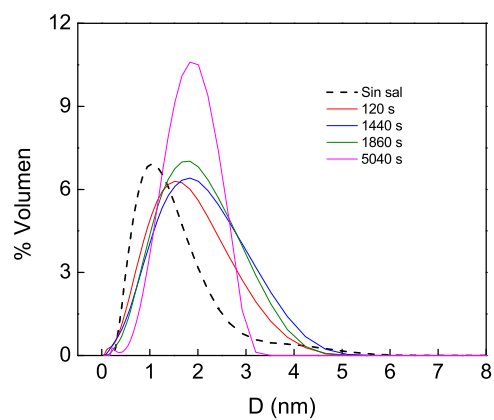
(a) Macro65-2



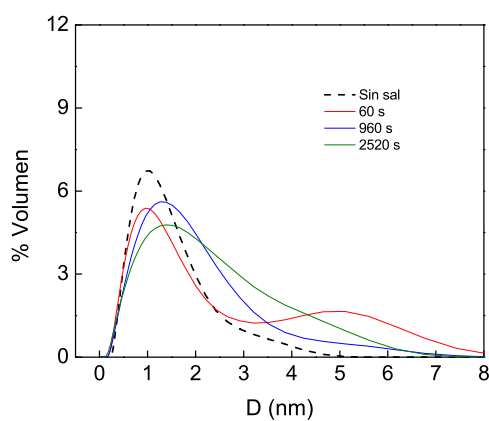
(b) Macro65-4



(c) Macro65-6

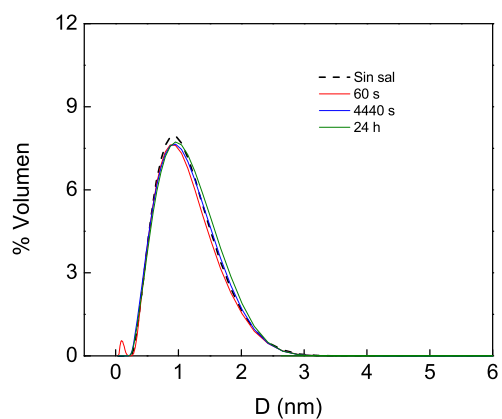


(d) Macro65-8

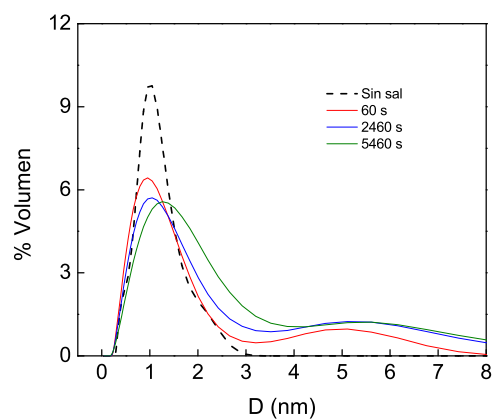


(e) Macro65-10

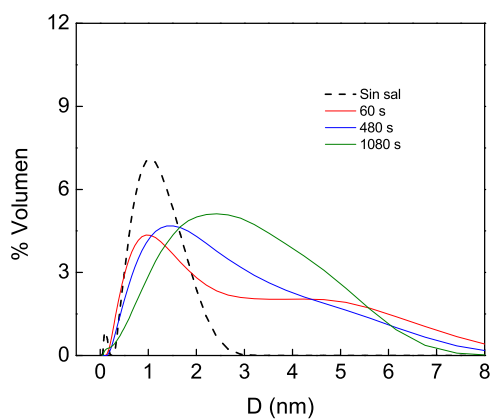
Figura 7.9: Distribuciones de tamaño de Macro65.



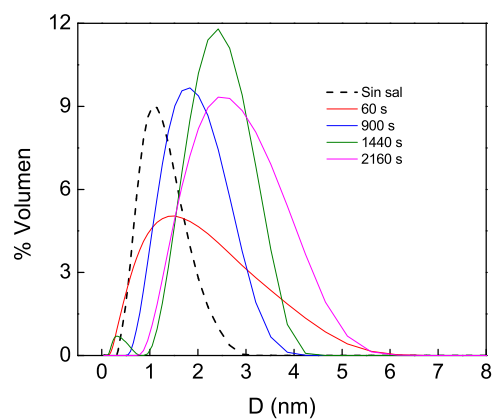
(a) Macro70-2



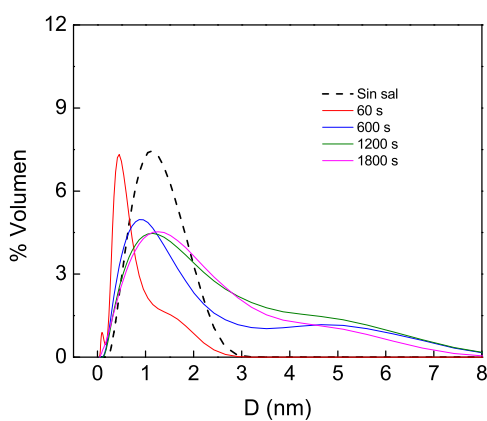
(b) Macro70-4



(c) Macro70-6

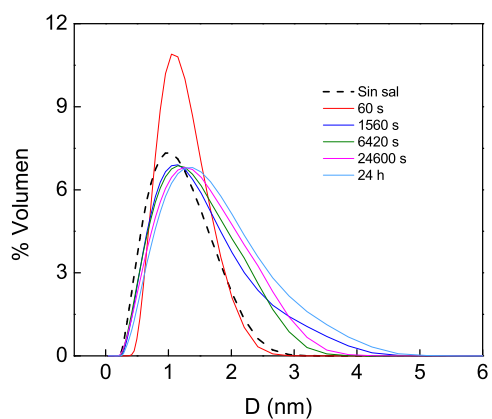


(d) Macro70-8

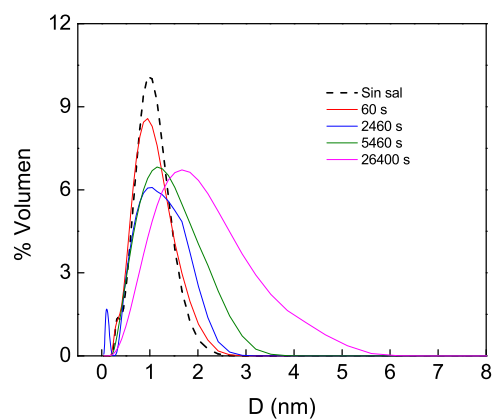


(e) Macro70-10

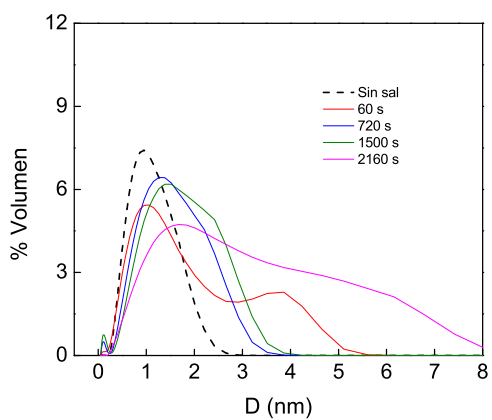
Figura 7.10: Distribuciones de tamaño de Macro70.



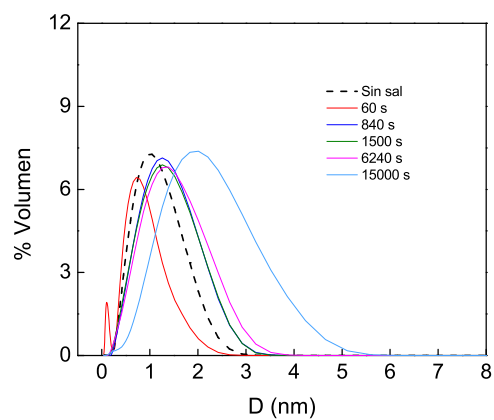
(a) Macro75-2



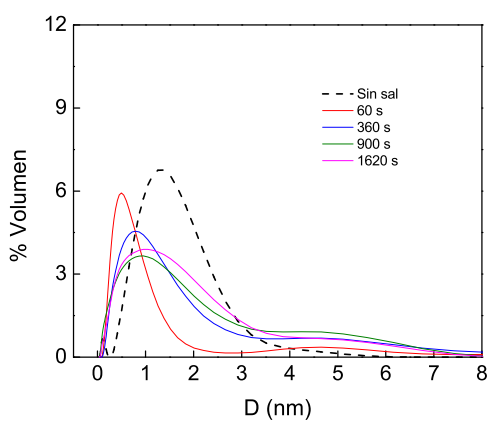
(b) Macro75-4



(c) Macro75-6

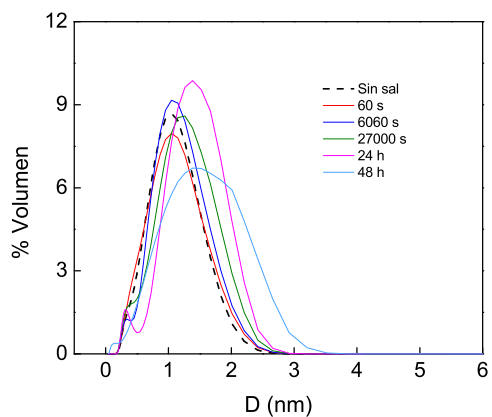


(d) Macro75-8

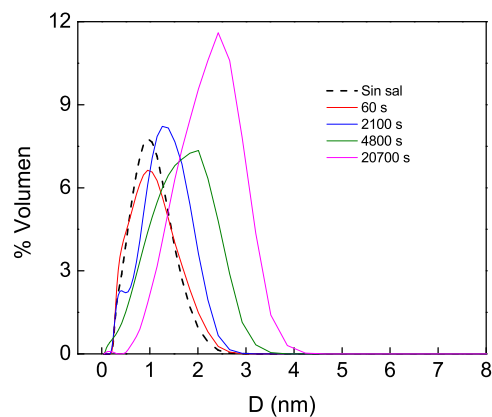


(e) Macro75-10

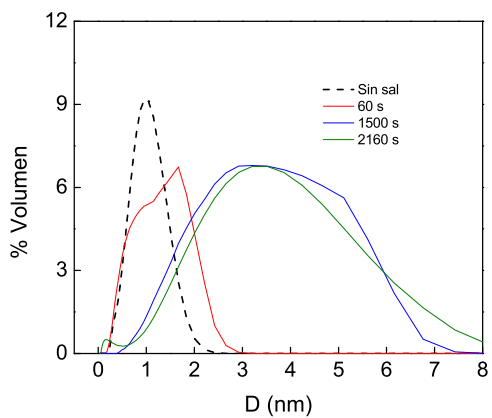
Figura 7.11: Distribuciones de tamaño de Macro75.



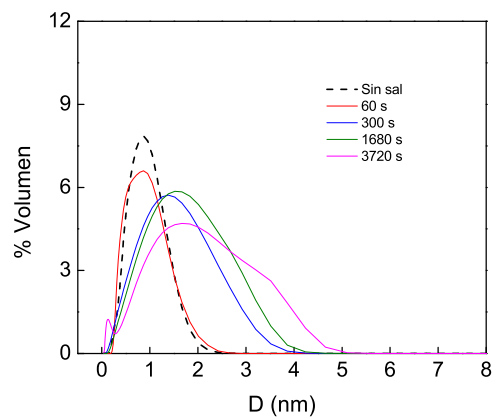
(a) Macro80-2



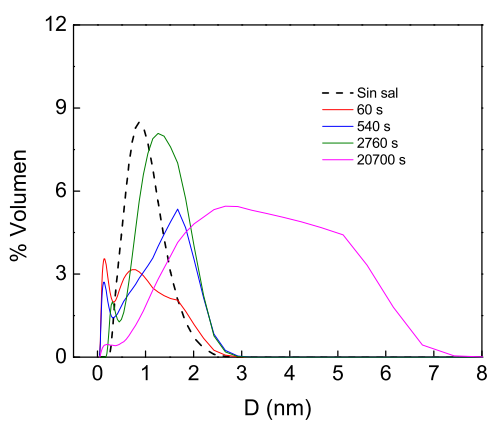
(b) Macro80-4



(c) Macro80-6

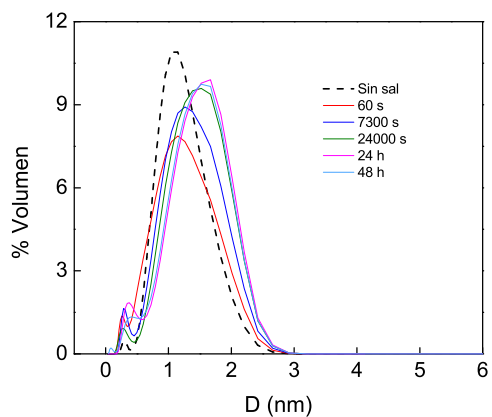


(d) Macro80-8

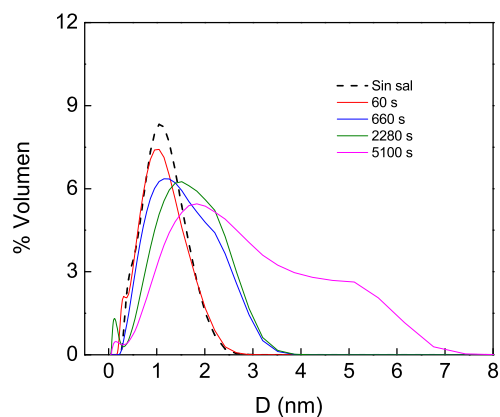


(e) Macro80-10

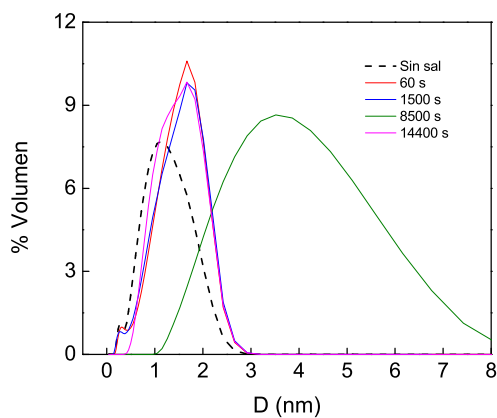
Figura 7.12: Distribuciones de tamaño de Macro80.



(a) Macro85-2

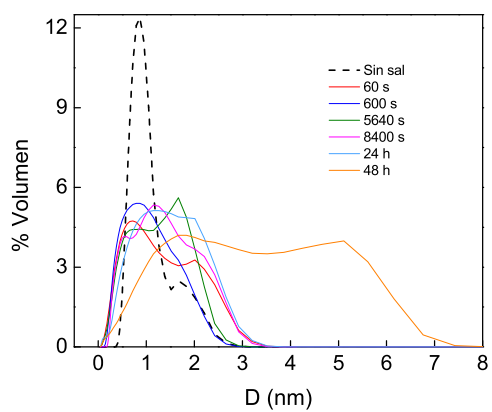


(b) Macro85-4

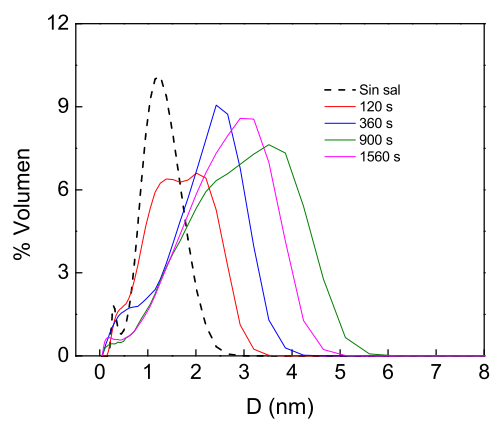


(c) Macro85-6

Figura 7.13: Distribuciones de tamaño de Macro85.



(a) Macro90-2



(b) Macro90-4

Figura 7.14: Distribuciones de tamaño de Macro90.