

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS Y CONCENTRADAS EMPLEANDO MEMBRANAS

Presentado ante la Ilustre

Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Hidalgo B., María E.

Para optar al título de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS Y CONCENTRADAS EMPLEANDO MEMBRANAS

TUTORA ACADÉMICA:

Profa. Anubis Pérez

Presentado ante la Ilustre

Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Hidalgo B., María E.

Para optar al título de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

Dedico este trabajo con mucho cariño a mis padres,

Pedro Hidalgo y María A. de Hidalgo

Y a una persona especial Frank Briceño

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por haberme dado la oportunidad de crecer y aprender día a día, dándome las bases para ser una excelente profesional.

A mi tutora Anubis Pérez, por confiar en mi desde el primer momento, por guiarme y ayudarme todos los días y mostrarme que las cosas cuando se hacen con ganas se pueden lograr, por ser una persona comprometida, emprendedora y brillante.

A mis Padres por cuidarme, comprenderme, amarme, ayudarme y darme las herramientas para ser una persona capaz y arriesgada. Por eso y más le dedico tanto este como todos mis logros futuros, los amo!

Al CDCH-UCV ya que sin su aporte económico no habría sido factible la realización de este proyecto.

Al profesor Malpica y los estudiantes de eléctrica por ayudarnos con el controlador de la velocidad de la bomba, ya que sin su ayuda no habría sido posible la culminación del trabajo en el tiempo realizado.

A mi Frank! Porque aunque no estés conmigo físicamente sé que me acompañaste en todo este trayecto, en cada madrugada, en cada examen, en cada momento bueno o malo, sé que estuviste allí y que estas orgulloso de mi, te quiero muchísimo!

A mi familia, a mis hermanos: Maribel, Jenny y Pedrito los amooo!!!! Gracias por todo.

A mis mejores amigos, Muni: gracias totales por estar conmigo en toda la carrera, por apoyarme cuando más lo necesite, por regañarme y empujarme

cuando sentía que no podía, por hacerme reír, por hacer emulsiones conmigo y hacerme miles de preguntas. Te quiero mucho! Caro: amiguita gracias por tolerarme cuando andaba estresada, por decirme, distráete vamos a salir, por ser mi confidente y más que una amiga una hermana. Noe: por brindarme esa amistad tan linda y ayudarme siempre. Los quiero y adoro!

A Gandhi por ser esa persona especial que compartió lindos momentos en mi carrera por mucho tiempo.

A Yimmi, jovencito muchísimas gracias por ser como eres conmigo, siempre atento y dispuesto a ayudarme y darme ánimos. Gracias!!!

A Oswe por ser una tremenda amiga para mí! Gracias por todo niña. Te quiero!. A Mildred por tantos momentos finos compartidos, te deseo el mayor de los éxitos amiga.

A Migue! Por ayudarme tantas veces y darme ánimo! Te quiero. A mis amigos de Ciencias: Gustavo, Aaron, Jesus, Joha, Gelvis, Yeri, Mimi, gracias por hacer más fácil mi inicio en la uni!

A mis tesisas favoritos: Fabi, Benjamin, Eva, Kha, Ale, Andreina, Nathaly, Pris, por darnos apoyo para seguir adelante!

Al profesor Kum! Que es un padre en la uni para mí. Lo quiero mucho, muchísimas gracias por cada consejo, por cada palabra de aliento!

A mis amigos de toda la carrera: Dany, Jean, Julia, Fung, Andrea, Andre, Nestor, Quereguán, Ingemar, Armando, Cardier, Saul, Housam, Pepi, Sayidh, Betty, Franklin, Freddy, y todos aquellos compañeros que formaron parte de mi vida en esta etapa.

Hidalgo B., María E.
ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS Y
CONCENTRADAS EMPLEANDO MEMBRANAS
Tutor Académico: Profa. Anubis Pérez
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química.
Año 2011, 94 pág.

Palabras Claves: Emulsiones con membranas, emulsiones concentradas, flujo cruzado.

Resumen.

Se prepararon emulsiones O/W diluidas y concentradas empleando membranas mediante la configuración de flujo cruzado, lo cual consistió en presionar la fase a dispersar a través de los poros de una membrana y tangencialmente a la superficie de la misma se hace circular un flujo de fase continua, con la finalidad de desprender las gotas en formación; esto se realizó a diferentes valores de diferencia de presión transmembrana y velocidades tangenciales de fase continua, a fin de obtener emulsiones con una distribución de tamaño de gotas monodispersa. En el caso de las emulsiones O/W diluidas se emplearon membranas de PVDF hidrófilas de 0,45 μm Luego de producirlas se concentraron algunas haciéndolas pasar por una membrana de éster de celulosa de 0,22 μm de tamaño de poro, a fin de retirar agua y con esto obtener emulsiones O/W concentradas. Las formulaciones empleadas para la elaboración de las emulsiones O/W diluidas consistían en 78-90 % p/p de agua destilada como fase acuosa, 7,7-20 % p/p de queroseno como fase oleosa, 2-2,3 % p/p de surfactante y 0,6 % p/p de electrolito (en uno de los casos). Se emplearon surfactantes aniónicos como el SDS y no iónicos como el NFE-10. La diferencia de presión transmembrana aplicada en la producción de las emulsiones estuvo en un intervalo de 42,5-200 kPa teniendo como presión crítica 0,24 kPa. Dependiendo de la diferencia de presión transmembrana, velocidad tangencial de la fase continua y formulación empleada, las características de las emulsiones variaban. Los mejores resultados mostraron emulsiones O/W diluidas con una distribución de tamaño de gotas estrecha (span= 0,88-1,49) con diámetro de gotas promedio en el intervalo de (0,903-2,27) μm . Se obtuvo que los valores del flujo volumétrico superficial de la fase continua estuvieron en un intervalo entre (2-188) $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. No hubo inversión de fases dado que las conductividades estuvieron en el intervalo de (40,7-7530) mS/cm para las emulsiones O/W diluidas y concentradas. El estudio reológico mostró que se está en presencia de fluidos newtonianos y fluidos de Bingham. En el caso de la concentración de las emulsiones O/W diluidas se obtuvo un porcentaje de remoción de agua de hasta un 60 % p/p obteniendo así emulsiones O/W concentradas con un alto contenido de fase interna.

Caracas, 26 de mayo de 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado de la Bachiller María Eugenia Hidalgo Bastidas Titulado:

**“ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS Y
CONCENTRADAS EMPLEANDO MEMBRANAS”**

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

Prof.: José A. Sorrentino

Jurado

Prof.: Andrés Rosales.

Jurado



Prof.: Anubis Pérez

Tutora

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE GRÁFICOS	xii
LISTADO DE SIMBOLOS	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.2.1 Objetivo General	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
1.3 DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES	5
CAPITULO II.....	11
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS EMULSIONES	11

2.2 PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES	12
2.2.1 Viscosidad	12
2.2.2 Conductividad.....	15
2.2.3 Distribución del tamaño de gotas (DTG)	15
2.2.4 Estabilidad de las emulsiones	16
2.2.5 Tensión interfacial	18
2.3 SURFACTANTES.....	18
2.4 EMULSIONAR CON MEMBRANAS	20
2.4.1. Efecto de la presión de la fase a dispersar sobre la formación de las gotas	26
2.4.2 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas	28
CAPITULO III	31
METODOLOGÍA.....	31
3.1 SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES UTILIZADAS	31
3.2 SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS UTILIZADAS.....	31
3.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA PRESIÓN CRÍTICA Y EL INTERVALO DE LA DIFERENCIA DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA....	32
3.4 PRODUCCIÓN DE LAS EMULSIONES O/W DILUIDAS	35

3.5 ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES O/W DILUIDAS PRODUCIDAS	35
3.6 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W CONCENTRADAS.....	37
3.7 ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS	37
3.8 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS REPORTADOS EN TRABAJOS ANTERIORES	37
CAPÍTULO IV.....	37
DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
4.1 SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES	37
4.2 SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS	38
4.3 PRESIÓN CRÍTICA Y DIFERENCIA DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA.....	39
4.4 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS EMPLEANDO MEMBRANAS VARIANDO LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	41
4.4.1 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en el span obtenido	41
4.4.2 Efecto del J_d en el span de las emulsiones O/W diluidas producidas	44
4.4.3 Efecto de la diferencia de presión transmembrana en la producción de las emulsiones O/W diluidas.	47
4.4.4 Efecto del contenido de fase interna en el caudal de las emulsiones O/W diluidas producidas.....	49

4.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTAS (DTG)	51
4.6 VISCOSIDAD	55
4.7 ESTABILIDAD	62
4.8 CONDUCTIVIDAD	69
4.9 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W CONCENTRADAS.....	71
4.10 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTAS DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS	75
4.11 VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS	76
4.12 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS	78
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	83
APÉNDICE.....	86
5.1 Apéndice I.....	86
5.2 Apéndice II.....	89
5.2.1 Determinación de la distribución del tamaño de gotas	89
5.2.2 Determinación de la viscosidad.....	90
5.2.3 Determinación de la conductancia.....	91

5.2.4 Medición de la estabilidad de las emulsiones.....	92
5.2.5 Empleo del Microscopio óptico NIKON MW-600	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Formulación de emulsiones O/W con membranas	5
Tabla N° 2 Efecto del tamaño de poro sobre el tamaño de gota	6
Tabla N° 3 Resultados del proceso semicontinuo.....	7
Tabla N° 4 Clasificación de los surfactantes	19
Tabla N° 5 Membranas empleadas con resultados favorables, disponibles en el laboratorio de separaciones mecánicas.....	31
Tabla N° 6 Variables asociadas al proceso empleando el equipo Emulmemb	33
Tabla N° 7 Formulaciones de las emulsiones diluidas O/W.....	37
Tabla N° 8 Datos para la determinación de la presión crítica	41
Tabla N° 9 Características resaltantes de las emulsiones O/W diluidas producidas	44
Tabla N°10 Variación del caudal y contenido de fase interna en las emulsiones O/W diluidas	49
Tabla N° 11 Características de las DTG de las emulsiones O/W diluidas ...	52
Tabla N° 12 Análisis del comportamiento reológico de las emulsiones O/W diluidas.....	56
Tabla N° 13 Verificación de la viscosidad de las emulsiones O/W diluidas .	58

Tabla N° 14 Estabilidad de las emulsiones O/W diluidas.....	63
Tabla N° 15 Conductividad de las emulsiones diluidas O/W a una temperatura de 23,5 °C.....	70
Tabla N° 16 Propiedades de las emulsiones O/W concentradas a partir de las emulsiones O/W diluidas producidas empleando la formulación N° 1 y membranas distintas.....	72
Tabla N° 17 Resultados obtenidos en la producción de emulsiones O/W concentradas	75
Tabla N° 18 Viscosidades de las emulsiones O/W concentradas y diluidas y de fases involucradas.	76
Tabla N° 19 Comparación de la estabilidad de emulsiones O/W concentradas	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1 Efecto del incremento de la velocidad de flujo cruzado en la distribución del tamaño de gota. La curva “P” representa la distribución de tamaño de poro de la membrana. (Williams et al., 1998).....	6
Figura N° 2. Efecto del tamaño de poro en la distribución de tamaño de gota (Williams et al., 1998).	7
Figura N° 3 Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos (Mott, 2006).....	14
Figura N° 4 Tipos de distribución de tamaño de gotas (Salager, 1999).....	16
Figura N° 5 Proceso de emulsionar con membranas.....	21
Figura N° 6 Membrana plana de canal rectangular.....	22
Figura N° 7 Parámetros que influyen en el proceso de emulsionar con membranas (Charcosset, 2009).....	25
Figura N° 8 Determinación experimental de presión crítica (Vladislavljević y Schubert, 2003).	26
Figura N° 9 Efecto de la presión de la fase dispersa en la formación de las gotas.	27
Figura N° 10 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas (Peng y Williams, 1998)	28
Figura N° 11 Esquema de la producción de emulsiones O/W diluidas.	29

Figura N° 12 Esquema de la producción de emulsiones O/W concentradas	30
Figura N° 13 Esquema de la producción de emulsiones O/W diluidas	32
Figura N° 14 Emulsiones O/W diluidas vistas en el Microscópio Óptico.....	47
Figura N° 15 Apariencia del permeado y la emulsión O/W concentrada N° 187c obtenida en el proceso de microfiltración.	73
Figura N° 16 Flujos de permeado y emulsión O/W concentrada	74
Figura N° 17 Diagrama del proceso de emulsiones O/W diuidas (Rendón, 2010 modificado).	87
Figura N° 18 Diagrama del proceso de emulsiones O/W concentradas (Rendón, 2010 modificado).....	88
Figura N° 19 Partes del Mastersizer 2000.	89
Figura N° 20 Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra.....	90
Figura N° 21 Conductímetro Orion 3 Star	91
Figura N° 22 Turbiscan M.A 2000.....	93
Figura N° 23 Control de dispersión en el Turbiscan (Alfatest.it, S/A).....	93
Figura N° 24 Microscopio óptico NIKON MW-600	94

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 1 Determinación experimental de la presión crítica del sistema..	39
Gráfico N° 2 Impacto de las V_{FC} en el span de las emulsiones O/W diluidas (153-187)	42
Gráfico N° 3 Impacto de la formulación en el comportamiento de la VFC y el span.	43
Gráfico N° 4 Efecto de la ΔP_{TM} en el span obtenido para las formulaciones empleadas.	49
Gráfico N° 5 Distribución de tamaño de gotas de las emulsiones O/W diluidas N° 179, 169 y 161	54
Gráfico N° 6 Distribución de tamaño de gotas para las emulsiones N° 173, N° 161, N° 170 y N° 187.	55
Gráfico N° 7 Determinación de la viscosidad y tipo de fluido para la emulsión O/W diluida 168.	59
Gráfico N° 8 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema de la emulsión O/W diluida N° 168.	60
Gráfico N° 9 Determinación de la viscosidad y tipo de fluido para la emulsión N° 154.	61
Gráfico N° 10 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema en la emulsión N° 154.	62

Gráfico N° 11 Estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 170 en función de las zonas de interés	65
Gráfico N° 12 Efecto de la estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 170 en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.	66
Gráfico N° 13 Estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 158 en función de las zonas de interés.	67
Gráfico N° 14 Efecto de la estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 158 en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.	68
Gráfico N° 15 Comparación entre las conductividades de las emulsiones O/W diluidas producidas con el conductímetro Orion 3 Star y el conductímetro Hanna.	71
Gráfico N° 16 Comparación de las DTG de la emulsión O/W diluida N° 187 y la emulsión O/W concentrada N° 187c.	76
Gráfico N° 17 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema en la emulsión O/W concentrada N° 187c.....	77
Gráfico N° 18 Estabilidad de la emulsión O/W concentrada N° 188c en función de las zonas de interés.....	78
Gráfico N° 19 Estabilidad de las emulsiones O/W diluida y concentrada N° 188 y N° 188c en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.	79

LISTADO DE SIMBOLOS

Abreviatura	Definición	Unidades
A	Área plana tangencial a la membrana	m ²
A _c	Ancho del canal rectangular	m
C _{ss}	Concentración del aceite en el estado estable	% p/p
C _f	Concentración del aceite en la alimentación	% p/p
d _i	Diámetro interno de la membrana	m
d _p	Diámetro de poro	μm
d_v/d_y	Gradiente de velocidad	s ⁻¹
d _x	Diámetro de gota correspondiente al X% del volumen de las gotas en la curva de distribución acumulada	μm
F	Fuerza de corte	Pa
F _d	Fuerza de arrastre	N
F _v	Frecuencia de volumen	%
F _γ	Fuerza retenedora de gotas en los poros de la membrana	N
f	Fracción volumétrica de las fase externa	% v/v
h	Altura del canal rectangular	m
J _d	Flujo volumétrico superficial de fase dispersa	m ³ .m ⁻² .s ⁻¹
K _i	Permeabilidad de la membrana	---
L	Longitud	m
L _c	Longitud del canal rectangular	m
l _p	Longitud de poro	μm
P	Porcentaje de paridad	%

CONTINUACIÓN LISTADO DE SIMBOLOS

Abreviatura	Definición	Unidades
P_d	Presión de la fase a dispersar	Pa
P_e	Presión a la entrada del módulo	Pa
P_c	Presión capilar	Pa
P_{c1}	Presión capilar a la entrada de la membrana	Pa
P_{c2}	Presión capilar a la salida de la membrana	Pa
P_r	Porcentaje de luz transmitida o retrodispersada	%
P_s	Presión a la salida del módulo	Pa
Q_e	Caudal de la emulsión	m^3/s
Q_{FC}	Caudal de la fase continua	m^3/s
R_d	Radio de la gota naciente	m
R_p	Radio del poro	m
t	Tiempo	s
V	Velocidad rotacional	rpm
V_{FC}	Velocidad de flujo cruzado	m/s

CONTINUACIÓN LISTADO DE SIMBOLOS

Letras Griegas	Definición	Unidades
γ	Tensión interfacial	N/m
ΔP_{TM}	Diferencia de presión transmembrana	Pa
ΔP_{fr}	Caída de presión para superar la resistencia a la fricción en la membrana.	Pa
ΔQ	Diferencia de caudal	m ³ /s
τ	Esfuerzo de corte	Pa
τ_w	Esfuerzo de corte de la fase continua en la pared de la membrana	Pa
θ	Ángulo de contacto entre la fase a dispersar y la superficie de la membrana.	Grados
κ	Conductividad	S/cm
κ_w	Conductividad de la fase acuosa	S/cm
λ	Factor de fricción de Moody	Adimensional
μ	Viscosidad de la emulsión	Pa.S
μ_d	Viscosidad de la fase interna	Pa.S
μ_c	Viscosidad de la fase continua	Pa.s
u_p	Velocidad de flujo en los poros de la membrana.	m/s
ρ_c	Densidad de la fase continua	kg/m ³
\emptyset	Fracción volumétrica de la fase interna	% v/v

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se estudió la producción de emulsiones O/W diluidas y concentradas empleando membranas. Esto se realizó seleccionando formulaciones de emulsiones y membranas con las que se obtuvieron los mejores resultados en trabajos previos. El proceso consistió en presionar a través de la membrana, un contenido de fase a dispersar, mientras tangencialmente a ésta, fluía la fase continua, ejerciendo un esfuerzo de corte sobre las gotas en formación, variando la diferencia de presión transmembrana y el flujo volumétrico de la fase continua. Se caracterizó cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas mediante estudios de distribución de tamaño de gotas, reología, conductividad y estabilidad. Luego de esto, se realizó una concentración a las emulsiones O/W diluidas, con la finalidad de retirar agua y de esta manera obtener emulsiones concentradas, las cuales fueron caracterizadas de manera análoga a las emulsiones diluidas.

Estudios en el área muestran que las técnicas convencionales para emulsionar requieren de mucha energía para producir emulsiones, lo que se traduce en mayores costos de producción, además de generar emulsiones con distribuciones de tamaño de gotas amplia, por ello, se estudian otras técnicas de emulsionar que presenten mayores ventajas. De esta manera emulsionar con membranas mediante la técnica de flujo cruzado, proporciona menores gastos energéticos y se obtienen distribuciones de tamaño de gotas estrechas. Análogamente en el campo de las emulsiones O/W concentradas, métodos tradicionales no son lo suficientemente eficaces para el tratamiento de emulsiones O/W con tamaño de gotas menores a 20 μm , especialmente cuando las gotas de aceite se encuentran dispersas y su concentración es baja; en base a esto, el realizar una concentración con membranas a las emulsiones O/W diluidas, se permite obtener distribuciones de tamaño de gotas estrecha y afinar los diámetros de gotas obtenido.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las emulsiones son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es llamado fase dispersa (o interna), el cual es dispersado en otro líquido llamado fase continua (o externa); una emulsión O/W consiste en una fase oleosa (O) dispersada en una fase continua acuosa (W) (Aulton, 2004). Las emulsiones presentan cierta estabilidad respecto a la coalescencia, la estabilidad, en el sentido de inhibición de la coalescencia de las gotas entre sí, está asegurada por la presencia de una pequeña cantidad de una tercera sustancia llamada emulsionante, que es en general un surfactante (Salager, 1999).

Emulsionar con membranas es una técnica relativamente nueva para la producción de gotas altamente controladas, en la cual la fase a dispersar es presionada a través de una membrana, a valores tales que permitan vencer la presión crítica que se genera en los poros de la misma. Al otro lado de la membrana se encuentra la fase continua, la cual debe mojar preferencialmente la superficie de la membrana, a fin de generar gotas de tamaño controlado. La configuración de flujo cruzado, con el flujo de fase continua paralelo a la superficie de la membrana, permite que la fuerza cortante proporcionada, ayude a desprender las gotas en formación, pero no debe ser muy fuerte debido a que puede romper las gotas y generar un tamaño de gotas polidisperso (Vladislavljević, et al., 2004).

La ventaja que presenta la técnica de emulsionar con membranas es la baja energía requerida, comparada con otras técnicas en la producción de emulsiones. A fin de obtener una distribución de tamaño de gota monodispersa, se deben combinar tres factores: características de las

membranas, condiciones de operación y formulación de las emulsiones (Gijsbertsen-Abrahamse, Van der Padt, Boom, 2003).

La principal desventaja de emulsionar con membranas está en los bajos flujos volumétricos superficiales de fase dispersa a través de la membrana, que se encuentran en un intervalo comprendido entre $0.001 - 0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, los cuales deben mantenerse para controlar efectivamente el diámetro de las gotas (Vladisavljević, et al., 2004), lo cual se ve reflejado en contenidos muy bajos de fase interna (por debajo de 25% v/v), de modo que para aplicaciones que requieran de una mayor concentración de fase interna, es necesario estudiar de qué manera se pueden concentrar.

La importancia de la producción de emulsiones con una distribución de tamaño de gota monodispersa es crucial en diversos campos industriales como el alimenticio, productos personales a grandes escalas, farmacéutico, entre otros. Por ejemplo en aplicaciones farmacéuticas se tienen las emulsiones $W_1/O/W_2$ que funcionan como sistemas de dosificación controlada de medicamentos, tal es el caso de principios activos anti cancerígenos que son encapsulados en este tipo de emulsiones y se inyectan en el torrente sanguíneo para que el ingrediente activo contenido en la emulsión interna W_1/O se libere lentamente (Vladisavljević, et al., 2004).

En el Laboratorio de Separaciones Mecánicas se cuenta con un nuevo equipo (Emulmemb) el cual, funciona con la configuración de flujo cruzado, permitiendo la producción de emulsiones con membranas. Por ello se quiere realizar un conjunto de experiencias y estudios para la producción de emulsiones O/W diluidas y concentradas con membranas, variando las condiciones de operación, características de membranas y formulación de las emulsiones.

Además se tiene que en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la EIQ-UCV se han realizado estudios de emulsionar con membranas pero con diferentes técnicas, como lo es la técnica del premezclado y emulsionar frontalmente con membranas, de esta manera, se podrá comparar con tales

publicaciones los resultados obtenidos en el presente trabajo el cual es la primera vez que se realiza en la Universidad Central de Venezuela, siendo esto de gran interés para la línea de investigación.

1.2 OBJETIVOS

A continuación se presentan el objetivo general y los objetivos específicos que se desarrollaran en el presente trabajo especial de grado.

1.2.1 Objetivo General

Estudiar la producción de emulsiones O/W, diluidas y concentradas utilizando el equipo Emulmemb.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Seleccionar las formulaciones a emplear para obtener emulsiones simples O/W, en base a los resultados de trabajos previos.
2. Seleccionar las membranas a ser utilizadas para la obtención de emulsiones diluidas y concentradas.
3. Determinar experimentalmente la presión crítica y el intervalo de diferencia de presión transmembrana a aplicar, para cada una de las membranas seleccionadas.
4. Producir emulsiones diluidas variando la diferencia de presión transmembrana y la velocidad tangencial de la fase continua, para cada una de las formulaciones seleccionadas.
5. Analizar los efectos de las condiciones de operación establecidas, en el flujo volumétrico superficial de fase dispersa y en las propiedades de las emulsiones diluidas resultantes; es decir, en la distribución de tamaño de gotas, viscosidad, estabilidad y conductividad.
6. Producir emulsiones concentradas variando la diferencia de presión transmembrana y la velocidad tangencial de la fase continua, para cada una de las formulaciones y membranas seleccionadas.

7. Analizar los efectos de las condiciones de operación establecidas, en el flujo volumétrico superficial de fase continua y en las propiedades de las emulsiones concentradas resultantes.
8. Comparar los resultados obtenidos con los reportados en trabajos anteriores en la producción de emulsiones con membranas.

1.3 DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES

A continuación se muestran los trabajos realizados por diferentes autores en el campo de emulsiones con membranas que señalan aspectos importantes para la realización del presente trabajo de grado.

Williams et al. (1998) realizaron estudios en la producción controlada de emulsiones O/W con membranas mediante flujo cruzado utilizando una planta a escala piloto para aplicaciones cosméticas. El proceso operó por cargas y luego operó de modo semicontinuo, para efectuar comparaciones. Usaron dos membranas de cerámica, una tubular de poro simple y otra membrana tubular con siete (7) orificios idénticos en su interior. Emplearon dos formulaciones, las cuales son mostradas a continuación:

Tabla N° 1 Formulación de emulsiones O/W con membranas

Formulación 1, % p/p			Formulación 2, % p/p		
Fase Acuosa	Agua Desionizada	66,70	Fase Acuosa	Agua Desionizada	36,40
	Trietanolamina (Emulsionante)	3,00		Sorbitol (70%) (Estabilizante)	36,40
	Nipastat de Sodio (Preservante)	0,30		Dobanol 91-8 (Emulsionante)	2,16
Fase Oleosa	Aceite Mineral	27,00	Fase Oleosa	Formalin (Preservante)	0,04
	Ácido Isoesteárico	3,00		Aceite Mineral (Marcol 172)	25,00

Fuente: Williams et al. (1998)

Los resultados obtenidos dependieron de la formulación, membranas y condiciones de operación fijadas. Cuando el proceso opero por cargas, a fin de estudiar el efecto de la velocidad de flujo cruzado, utilizaron la formulación 1 con la membrana de poro simple con cuatro (4) velocidades diferentes (1,12; 2,49; 4,34 y 5,09 m.s⁻¹). Concluyeron que a medida que la velocidad del flujo cruzado se incrementa, el tamaño de gota decrece, tal como se observa en la Figura N°1.

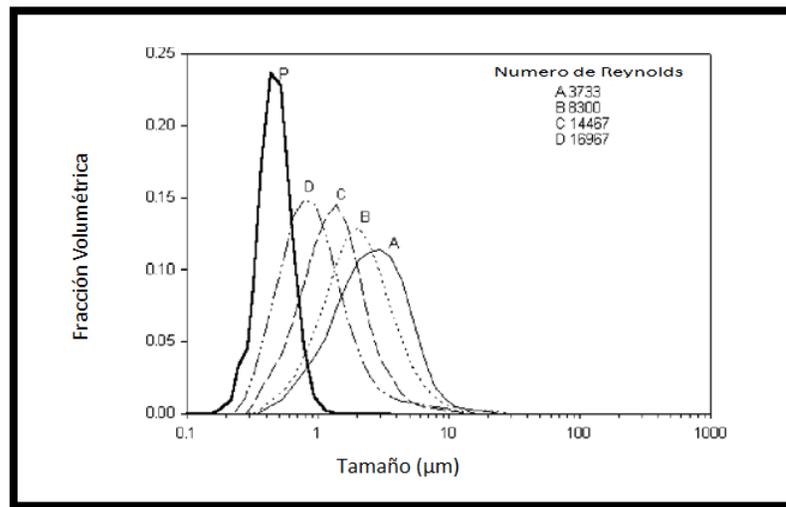


Figura N° 1 Efecto del incremento de la velocidad de flujo cruzado en la distribución del tamaño de gota. La curva "P" representa la distribución de tamaño de poro de la membrana. (Williams et al., 1998)

Para evaluar el efecto del tamaño de poro de las membranas en la distribución de tamaño de la gota resultante, se emplearon dos membranas tubulares con siete (7) poros circulares de tamaño de 0,2 y 0,5 μm. La velocidad de flujo cruzado para ambas experiencias fue mantenida en 0,6 m/s y la diferencia de presión transmembrana fue de 280 kPa. Los resultados se muestran en la Tabla N° 2 y la Figura N° 2.

Tabla N° 2 Efecto del tamaño de poro sobre el tamaño de gota

Características	Membrana 1	Membrana 2
Promedio del tamaño de poro (μm)	0,20	0,50

Tabla N° 2 Efecto del tamaño de poro sobre el tamaño de gota (Continuación)

Características	Membrana 1	Membrana 2
Promedio del tamaño de gota, d_{50} (μm)	0,56	1,41
Relación del tamaño de gota y tamaño de poro (-)	2,80	2,82
Span (-)	0,82	0,82
Coefficiente de variación (-)	0,43	0,43

Fuente: Williams et al. (1998)

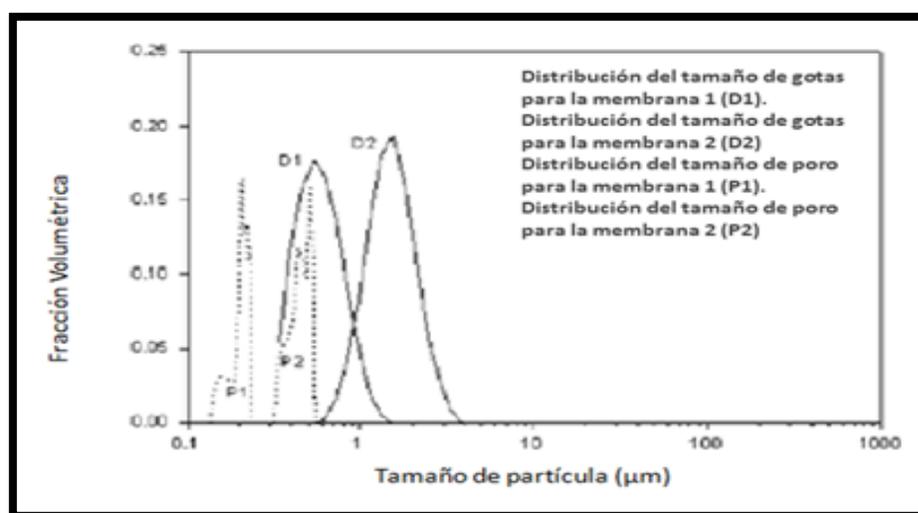


Figura N° 2. Efecto del tamaño de poro en la distribución de tamaño de gota (Williams et al., 1998).

Al operar el equipo a modo semicontinuo, emplearon una membrana tubular de siete (7) poros circulares de tamaño nominal de $0,5 \mu\text{m}$ y tomaron como condiciones de operación una velocidad de flujo cruzado de $1,0 \text{ m/s}$ y diferencia de presión transmembrana de 140 KPa . Sus resultados se muestran en la Tabla N° 3.

Tabla N° 3 Resultados del proceso semicontinuo.

Promedio del tamaño de gota, d_{50} (μm)	1,91
Span	0,83
Coefficiente de variación	0,26

Fuente: Williams et al. (1998)

Concluyeron que el tamaño de gota es controlable para ambos modos de operación, y la distribución de tamaño de gota es estrecha para las condiciones de velocidad de flujo cruzado, diferencia de presión transmembrana y tamaño de poro utilizado. Además de esto, la distribución del tamaño de gotas no es afectada significativamente por la operación semicontinua ni por la operación por carga.

Joscelyne y Tragardh (1998) obtuvieron emulsiones O/W mediante el flujo cruzado de la fase continua, de manera semicontinua, emplearon membranas tubulares de α -alúmina (0,2 y 0,5 μm de tamaño de poro) y una membrana cubierta de zirconio (0,15 μm de tamaño de poro) para producir emulsiones con aceite vegetal como fase dispersa, leche descremada con un contenido de grasa $<0,1\%$ v/v como fase continua y Dimodan PVP como agente emulsionante. El propósito del trabajo fue encontrar las condiciones de operación adecuadas para producir emulsiones con un tamaño de gotas que permitiese obtener emulsiones estables. Investigaron el esfuerzo de corte y el tamaño de poro de la membrana.

Los resultados obtenidos mostraron que el tamaño de gota disminuye mientras el esfuerzo de corte se incrementa y que su influencia es mucho mayor en esfuerzos menores a 30 Pa, es decir, los mayores cambios en el tamaño de gotas ocurren con la aplicación de bajos esfuerzos de corte. Ante un esfuerzo de corte dado, el tamaño de gota disminuye mientras más pequeño sea el tamaño de poro de la membrana. La presión crítica disminuye con el incremento del tamaño de poro nominal y la velocidad de flujo puede ser utilizada para controlar el tamaño de gota.

Vladislavljević y Shubert (2003) prepararon emulsiones O/W empleando una membrana tubular (1,4 μm) de α -alúmina haciendo pasar la fase continua por el orificio interno de la membrana tubular mediante flujo cruzado y la fase dispersa a través de los poros de la membrana. La formulación empleada presentó 20% p/p de aceite de colza como fase a dispersar, 78 % p/p de agua destilada como fase continua y 2% p/p de Tween 80 como

emulsionante. El propósito del trabajo fue determinar: span, distribución de tamaño de gotas y comparar el span con el obtenido utilizando una membrana SPG de 1,4 μm . Las experiencias se llevaron a cabo con un esfuerzo de corte de la fase continua en la pared (τ_w) en el intervalo de (0,55 – 139) Pa, la velocidad del flujo cruzado de la fase continua entre (0,39 – 6,90) m/s y un número de Reynolds entre 1700 – 34 000.

Dado que las membranas utilizadas presentaron geometrías tubulares, la expresión empleada fue la Ecuación (1), solo en el caso que el flujo de la fase continua circulara por el interior de la membrana tubular.

$$\tau = \frac{d_i}{4} \cdot \frac{\Delta p_{fr}}{L} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Los resultados obtenidos mostraron que el contenido final de fase interna en la mayoría de los experimentos fue de 1 % v/v, manteniendo la formulación indicada inicialmente, obteniendo emulsiones monodispersas O/W con span entre (0,42 – 0,56) y se observó la disminución del tamaño promedio de gotas con el incremento de la diferencia de presión transmembrana, lo cual solo es cierto cuando se tiene un tamaño de poro polidisperso en la membrana. Al comparar los resultados obtenidos empleando la membrana tubular de α -alúmina con la membrana SPG, se obtuvo que el span para esta última era mayor (0,51-0,59) que para el obtenido con la membrana tubular de α -alúmina.

Los antecedentes anteriores muestran la producción y estudios en el área de emulsiones simples, trabajos que reporten el estudio o producción de emulsiones concentradas no han sido publicados o realizados hasta los momentos, pero se conoce que una de las maneras de concentrar emulsiones radica en realizar una filtración a emulsiones diluidas, a fin de disminuir el contenido de fase continua y obtener una emulsión concentrada. Los procesos de filtración conocidos son: la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. En el presente trabajo especial de grado, se

realizará una microfiltración de las emulsiones O/W diluidas, a fin de obtener emulsiones O/W concentradas.

Chakrabarty et al. (2010) estudiaron el proceso de ultrafiltración con flujo cruzado de emulsiones estables O/W usando membranas de polisulfona con tamaño promedio de poro en el intervalo 0,27- 1,47 μm , provistas en una celda rectangular de acero inoxidable con un área efectiva de $144 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Señalan que la mayoría de los métodos tradicionales no son lo suficientemente eficaces para el tratamiento de emulsiones O/W con tamaños de gota menores a 20 μm , especialmente cuando las gotas de aceite se encuentran dispersas y su concentración es muy baja. El propósito del trabajo fue evaluar la tasa de permeado empleando tres (3) velocidades de flujo cruzado (2,4; 3,1 y 4,0) $\cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Concluyeron que a medida que aumentaba la tasa de flujo cruzado y el tamaño de poro de la membrana (0,27-1,47 μm), el aceite rechazado (retentado) disminuía de 94 a 80% y que las composiciones del retentado y el permeado en el proceso de filtración variaban en función del tiempo; el porcentaje de rechazo (R) del aceite lo determinaron con la Ecuación (2).

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_{SS}}{C_F} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Reportaron que el equipo empleado para determinar la concentración de la fase oleosa en el permeado y en la alimentación fue un espectrofotómetro de luz ultravioleta (Perkin-Elmer, Lamba-35) lo cual a efectos del presente trabajo especial de grado, es importante ya que muestra una manera de contabilizar o conocer la eficiencia de la concentración de la emulsión resultante.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Esta sección consta de bases conceptuales en el área de las emulsiones, con la finalidad de ampliar la información conocida a fin de analizar los resultados obtenidos en la realización del trabajo especial de grado, en base a los objetivos planteados.

2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS EMULSIONES

Las emulsiones se clasifican dependiendo de la naturaleza de las sustancias que las constituyen, las cantidades de fase dispersa y de fase continua, y del tamaño de las gotas que las forman.

Según la naturaleza de las sustancias que las constituyen se clasifican en: emulsiones O/W, las cuales contienen gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W); emulsiones W/O, las cuales contienen gotas de agua (W) dispersadas en aceite (O) y emulsiones $W_1/O/W_2$, en las cuales las gotas de aceite de una emulsión O/W₂ contienen en su interior gotas de agua (W₁). Según la cantidad de fase dispersa y continua se clasifican en: emulsiones con un bajo contenido de fase interna (menor a 20% v/v); emulsiones de alto contenido de fase interna, en las cuales las gotas de la fase interna ocupan más del 60-70% del volumen y emulsiones donde el contenido de fase interna supera el 75%. Según el tamaño de gota que las forman se clasifican en: macroemulsiones donde el tamaño de gota está en un intervalo de 1-100 μm ; nanoemulsiones donde el tamaño de gotas está por debajo de 100nm y las microemulsiones las cuales presentan microdominios dinámicos, no necesariamente esféricos, típicamente en el orden de 10-50 nm (Paruta, 2008). Para el presente trabajo de grado las emulsiones de interés serán las macroemulsiones.

2.2 PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

A continuación se nombrarán las propiedades con mayor relevancia de las emulsiones:

2.2.1 Viscosidad

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse. La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores como: la viscosidad de la fase externa, proporción volumétrica de la fase interna, tamaño de las gotas de la fase interna, viscosidad de la fase interna, efectos electro-viscosos y efectos de la formulación (Salager, 1999).

La viscosidad se encuentra fielmente relacionada al esfuerzo de corte (τ), que no es más que la fuerza tangencial que se opone al flujo por unidad de área, se describe como un esfuerzo de fricción que aparece cuando una capa de fluido se desliza encima de otra; se tiene que el corte ocurre más fácilmente entre capas de fluidos que entre la capa de un fluido y una tubería, debido a que el fluido que está en contacto con la pared no fluye, también se tiene que la velocidad a la cual una capa pasa por delante de la otra se denomina velocidad de corte, que no es más que un gradiente de velocidad (Mott, 2006).

Los fluidos en función de su viscosidad se dividen en fluidos newtonianos o no newtonianos. Los fluidos newtonianos son aquellos en los que la viscosidad depende de la presión y la temperatura, pero no del gradiente de

velocidad $\left(\frac{d_v}{d_y} \right)$. En los fluidos newtonianos el esfuerzo de corte (τ), es

directamente proporcional al gradiente de velocidad o también llamada velocidad de deformación. De manera que una representación gráfica esfuerzo de corte en función del gradiente de velocidad, es una línea recta que pasa por el origen (Potter, 2006). Algunos ejemplos de fluidos newtonianos lo constituyen el agua, el aire, la mayor parte de los gases y en general los fluidos de pequeña viscosidad (Mataix, 1986).

Los fluidos no newtonianos son aquellos que muestran una proporcionalidad variable entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad. En tales casos la proporcionalidad puede depender del intervalo de tiempo durante el cual el fluido está sujeto al esfuerzo de corte; así como de la magnitud del mismo (Harleman y Daily, 1975).

Los fluidos no newtonianos se dividen generalmente en tres clases: 1) aquellos cuyas propiedades son independientes del tiempo cuando son sometidos a corte, 2) aquellos cuyas propiedades son dependientes de la duración del corte y 3) aquellos que exhiben muchas de las características de un sólido (Perry, 1996).

Dentro de los fluidos no newtonianos independientes del tiempo se encuentran:

- a) Fluidos plásticos de Bingham: Probablemente son los fluidos no newtonianos más simples ya que solo difieren de los fluidos newtonianos en que su relación lineal entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad no parten del origen. Ejemplos: lodos de aguas negras.
- b) Fluidos pseudoplásticos: aquí se incluye la mayor parte de los fluidos no newtonianos, donde la curva entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad puede aproximarse a una línea recta donde la pendiente de la misma es menor a 1.
- c) Fluidos dilatantes: Son aquellos que muestran un comportamiento reológico opuesto al de los materiales pseudoplásticos. La curva entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad para los fluidos dilatantes presenta una pendiente mayor a 1.

Dentro de los fluidos dependientes del tiempo se encuentran:

- a) Fluidos tixotrópicos: son aquellos que poseen estructuras que pueden sufrir trastornos en función del tiempo bajo corte. Cuando la estructura sufre algún trastorno bajo un esfuerzo de corte constante, el esfuerzo de corte decrece.

- b) Fluidos reopéticos: son aquellos que incrementan su viscosidad aparente con mucha rapidez cuando son agitados o golpeados rítmicamente.

Finalmente se encuentran los fluidos viscoelásticos, que son aquellos que exhiben recuperación elástica de la deformación que sufren durante el flujo. Los líquidos poliméricos forman la mayor parte de los fluidos de esta clase (Perry, 1996).

La Figura N° 3 muestra el comportamiento de la viscosidad de los diferentes tipos de fluidos.

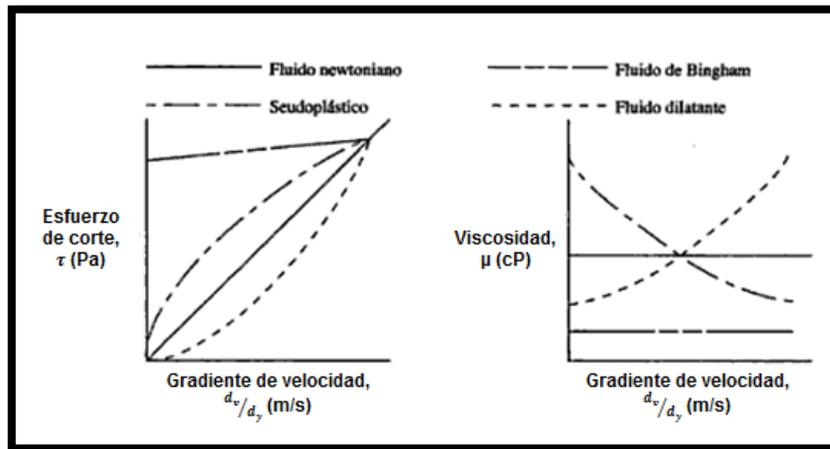


Figura N° 3 Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos (Mott, 2006)

Existen diversos modelos teóricos que relacionan la viscosidad de las emulsiones con los factores de las cuales depende. Dichos modelos obedecen en gran medida del tipo de fluido con el que se esté trabajando; dado que en el presente trabajo se trata con fluidos tanto newtonianos como no newtonianos, se tienen dos modelos a nombrar: la Ley de Oswaldt (Ley de Potencia) para fluidos no newtonianos, la cual se muestra en la ecuación N° 3 y la Ley de Newton para los fluidos newtonianos la cual es mostrada en la ecuación N° 4 (Mott, 2006).

$$\tau = K \cdot \frac{d_v}{d_y}^\mu = K \cdot \left| \frac{d_v}{d_y} \right|^{\mu-1} \cdot \frac{d_v}{d_y} \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$\tau = \mu \cdot \frac{d_v}{d_y} \quad \text{Ecuación (4)}$$

2.2.2 Conductividad

La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista unidad. Se expresa en unidad (W-1 cm-1 o Siemens por cm: S/cm). El término S/L se llama constante de la celda. Las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto. Por otra parte, la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos. Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad (≥ 1 S/cm), mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad (100-1000 veces menor que conductividad en emulsiones O/W). Esta característica permite deducir inmediatamente el tipo de una emulsión de un dato de conductividad aún bastante aproximado (Salager, 1999).

La conductividad de una emulsión de O/W ha sido calculada por Brugeman como:

$$\kappa = \kappa_w \cdot (1 - \phi)^{3/2} = \kappa_w \cdot f^{3/2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

En la práctica se ha encontrado que en un medio emulsionado agitado constantemente, la conductividad de una emulsión O/W varía esencialmente en forma proporcional al contenido de agua (Salager, 1999).

2.2.3 Distribución del tamaño de gotas (DTG)

En las emulsiones es común hablar del diámetro promedio de gotas, no obstante, las propiedades de las emulsiones, no dependen del diámetro promedio sino de una distribución de tamaño de gotas, y la manera de

representarla es mediante una curva de distribución de frecuencia, denominada gaussiana.

La Figura N° 4 muestra los diversos tipos de distribución de tamaño de gotas, donde la primera figura presenta un tamaño de gotas monodisperso, que significa un tamaño de gotas estrecho. La segunda figura muestra una distribución de tamaño de gotas polidispersa, el cual es una distribución de tamaño de gotas amplia y la tercera una distribución bimodal, que significa que se tienen dos tamaños de gotas dominantes (Salager, 1999).

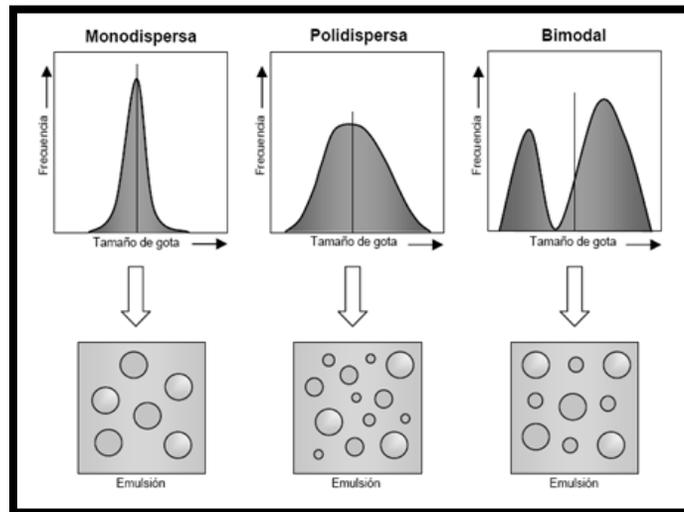


Figura N° 4 Tipos de distribución de tamaño de gotas (Salager, 1999)

Una de las maneras de medir la amplitud de la distribución de tamaño de gota es denominada span y es definida por la siguiente ecuación (Vladislavljević, 2003):

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \text{Ecuación (6)}$$

2.2.4 Estabilidad de las emulsiones

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en dos fases. Es relativamente fácil decir que una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un

valor de su estabilidad. La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo. Desde el punto de vista experimental tal medición implica bien sea que se tome una muestra, bien sea que se diluya el sistema completo con un gran exceso de fase externa. El resultado del primer método depende considerablemente de la posición del muestreo y el segundo puede emplearse una sola vez, porque altera el estado del sistema. Por lo tanto la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas.

Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (cremada) en la que la fase dispersa presenta una menor densidad que la fase continua y la externa (clarificada). Existen equipos que permiten estimar estas zonas, como lo es el caso del Turbiscan M.A. 2000. Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se le da una interpretación adecuada (Salager, 1999).

Desde el punto de vista termodinámico, en un sistema bifásico, la fase dispersa consta de gotas microscópicas, generalmente con un rango de tamaño de 0.1 a 100 μm de diámetro. Tales emulsiones nunca son completamente estables en el sentido absoluto, porque la interfase entre los componentes de la emulsión es el lugar de energía libre superficial, y si dos gotas se encuentran juntas hay una reducción neta en el área interfacial (Sherman, 1968).

El cambio de energía libre asociada con la formación de la emulsión determina si una emulsión es o no termodinámicamente estable, pero no da una indicación de la velocidad con la que las propiedades de una emulsión cambian a través del tiempo, ni el tipo de cambios que pueden ocurrir, o los mecanismos físicos responsables de estos cambios. De esta manera las

investigaciones hacen mayor hincapié en la estabilidad cinética que en la estabilidad termodinámica de las emulsiones. (McClements, 1999).

Una emulsión cinéticamente estable es aquella en la que no se presentan cambios marcados en la distribución del tamaño de gotas, su estado de agregación, o el arreglo espacial en la escala del tiempo de observación. Esta escala de tiempo puede variar de horas a meses dependiendo del estudio (Dickinson, 2003).

2.2.5 Tensión interfacial

Físicamente la tensión superficial es definida como el trabajo en ergios necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie o la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área (Salager, 2005). La tensión superficial es una fuerza que produce efectos de tensión en la superficie de los líquidos, allí donde el fluido entra en contacto con otro fluido no miscible, particularmente un líquido con un gas o con un contorno sólido. El origen de esta fuerza es la cohesión intermolecular y la fuerza de adhesión del fluido al sólido u otro fluido (Mataix, 1986).

La tensión interfacial es la energía libre existente en la zona de contacto (interfase) de dos líquidos inmiscibles, esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los dos líquidos. Cuando dos líquidos inmiscibles están en contacto, las moléculas en el interior del líquido se atraen unas a otras en todas las direcciones. Sin embargo, en la zona de contacto de los líquidos las moléculas de cada líquido están en contacto con las del otro y experimentan fuerzas distintas, al formarse la emulsión, el área de contacto entre los líquidos se incrementa notablemente, incrementándose la tensión interfacial. En consecuencia, la tensión interfacial tenderá a unir las gotas y reducir el área de contacto (Farn, 2006).

2.3 SURFACTANTES

Los surfactantes o emulsionantes como también son llamados, son sustancias que presentan una doble afinidad por ser moléculas anfífilas, es decir, no son estables ni en solventes polares ni en solventes orgánicos. Es

por ello que para satisfacer ambos tipo de afinidades, el grupo polar debe estar solvatado por un solvente polar, mientras que el grupo apolar debe encontrarse en un solvente orgánico, o fuera de un solvente polar. Tales condiciones ocurren solamente en la frontera de dos fases (Salager, 2004). Se tienen varios tipos de surfactantes, los cuales son mostrados en la Tabla N° 4.

Tabla N° 4 Clasificación de los surfactantes

Surfactante	Descripción
Surfactantes aniónicos	Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino. Ejemplo: jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato etc.
Surfactantes no iónicos	En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrófila está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos). Ciertos derivados del sorbitol producen surfactantes no-tóxicos para uso farmacéutico o alimenticio.
Surfactantes catiónicos	Son aquellos que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario
Surfactantes anfotéricos	La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfotérico, como por ejemplo los aminoácidos, las betainas o los fosfolípidos.
Surfactantes poliméricos	Son generados al injertar sobre una macromolécula un cierto número de grupos hidrófilos, o al producir la policondensación de grupos con ciertas características polares y apolares.

Fuente: Salager (2004).

Cabe destacar que los surfactantes a ser empleados en el presente trabajo especial de grado serán de los grupos aniónicos y no iónicos, específicamente Dodecil sulfato de sodio (SDS) y Nonil fenol etoxilado 10 (NFE-10) respectivamente.

El Nonil fenol es un derivado del fenol con una cadena de nueve (nonil) átomos de carbono y el grupo oxhidrilo fenólico se encuentra libre, donde se sustituye una cadena de dos carbonos (etilo) en el oxígeno fenólico por lo que ya no es un fenol sino un éter, constituyendo de esta manera al Nonil fenol etoxilado 10. El 10 significa que está a una concentración diez molar (diez gramos por litro de disolvente). Es utilizado en la agroquímica, como adherente, emulsionante, surfactante, estabilizador de mezclas. Presenta alta toxicidad en peces y animales acuáticos en general (Othmer, 2004).

El SDS (Dodecil sulfato de sodio) es un compuesto tensoactivo iónico, la molécula posee 12 átomos de carbono, adosados a un grupo sulfato, dotando a la molécula de las propiedades anfífilas. Se produce por la sulfonación del dodecanol, seguida de la neutralización con carbonato sódico. Es empleado como detergente, surfactante y emulsionante. Su manipulación inadecuada produce irritaciones en la piel o dermatitis (Shelley, 1983).

2.4 EMULSIONAR CON MEMBRANAS

La técnica de emulsionar empleando membranas mediante flujo cruzado, permite tener un cuidadoso control del tamaño y distribución de tamaño de gotas, al manipular variables como tamaño de poros y material de las membranas, flujos de la fase dispersa, flujos tangenciales de la fase continua y la variación de la diferencia de presión transmembrana (Peng y Williams, 1998). Consiste en presionar la fase dispersa de la emulsión a través de los poros de una membrana, a valores tales que permitan vencer la presión crítica que se genera en los poros de la misma, al otro lado de la membrana se encuentra la fase continua, la cual debe mojar preferencialmente la superficie de la misma, a fin de generar gotas de tamaño controlado, lo cual se muestra en la Figura N° 5. La configuración de flujo cruzado, con el flujo de fase continua paralelo a la superficie de la membrana, permite que la fuerza cortante proporcionada, ayude a desprender las gotas en formación,

pero no debe ser muy fuerte debido a que puede romper las gotas y generar un tamaño de gotas polidisperso (Vladisavljević, et al., 2004).

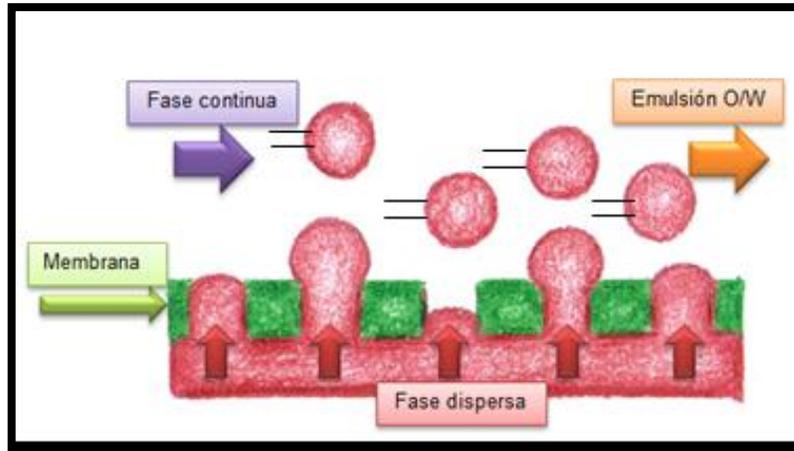


Figura N° 5 Proceso de emulsionar con membranas

Cuando la fase dispersa atraviesa los poros de la membrana, se tiene que la fase continua que pasa tangencialmente a la membrana ejerce un esfuerzo de corte sobre las gotas en formación. El esfuerzo de corte de la fase continua en la pared de la membrana teóricamente se determina utilizando la Ecuación N° 7.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación (7)}$$

A efectos del presente trabajo especial de grado, se tendrán membranas planas (canales rectangulares) como se muestra en la Figura N° 6, por lo tanto la expresión del esfuerzo de corte viene dada por la Ecuación (8).

$$\tau = \frac{(P_{c1} - P_{c2}) \cdot (A_c \cdot h)}{2 \cdot [(L_c \cdot A_c) + (L_c \cdot h)]} \quad \text{Ecuación (8)}$$

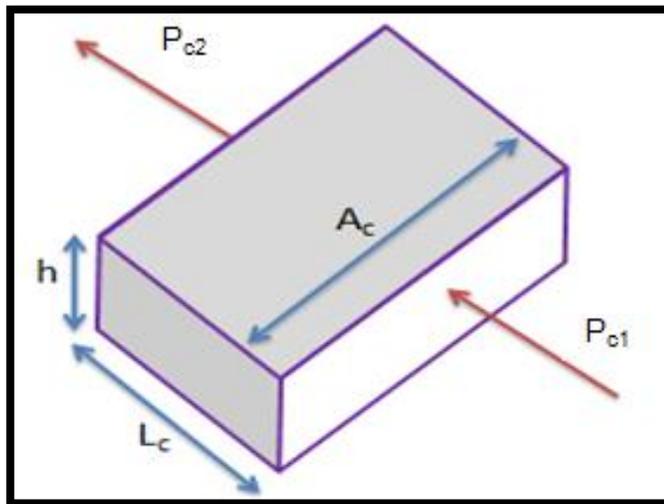


Figura N° 6 Membrana plana de canal rectangular

El efecto del esfuerzo de corte en la pared y la fuerza que retiene a las gotas en la boca del poro debido a la tensión interfacial se explica mediante la Ley de Stokes, la cual, se refiere a la fuerza de fricción que experimentan partículas esféricas moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar, es decir, a bajos números de Reynolds (< 2000) la cual se muestra en la Ecuación N° 9. El factor 1,7 se agrega debido al campo de velocidad no homogéneo alrededor de la gota (Peng y Williams, 1998).

$$F_d = -1,7. (6. \pi. \mu. R_d. V_{FC}) \quad \text{Ecuación (9)}$$

Se tiene que el valor del esfuerzo de corte de la pared (τ_w), se estima mediante la velocidad de flujo cruzado (V_{FC}) mediante la Ecuación N° 10.

$$\tau_w = -\mu. \frac{V_{FC}}{R_d} \quad \text{Ecuación (10)}$$

La fuerza que retiene a las gotas en la boca del poro es producida por la tensión interfacial, la cual se resume en la Ecuación N° 11.

$$F_\gamma = 2. \pi. \theta. R_p \quad \text{Ecuación (11)}$$

Al sustituir la ecuación N° 11 en la Ecuación N° 10 se obtiene:

$$\tau_w = \frac{0,19 \cdot \theta \cdot R_p}{R_d^2} \quad \text{Ecuación (12)}$$

Al realizar un balance de fuerzas en la gota en formación, es decir, la fuerza de arrastre y la fuerza que retiene a las gotas en la boca del poro e igualarlas se obtiene la Ecuación N° 13.

$$V_{FC} = \frac{0,19 \cdot \theta \cdot R_p}{R_d \cdot \mu} \quad \text{Ecuación (13)}$$

En base a la Ecuación N° 13 se puede observar que la velocidad de flujo cruzado es inversamente proporcional al tamaño de gota (R_d). Se tiene que a efectos del presente trabajo las ecuaciones que mejor se adaptan para el análisis de emulsionar con membranas, son la Ecuación N° 12 para el esfuerzo de corte y la Ecuación N° 13 para la velocidad de flujo cruzado.

Lambrich y Shubert (2005) presentaron un artículo en el que describían los parámetros que influyen en el proceso de emulsionar con membranas. Muestran que la presión requerida para que la fase a dispersar pase a través de los microporos de una membrana, se puede dividir en dos partes: una es la caída de presión (ΔP) de la fase a dispersar cuando ésta comienza a fluir a través de los poros de la membrana, y que es estimada por la Ley de Hagen-Poiseuille:

$$\Delta P = \frac{32 \cdot \mu_d \cdot l_p \cdot v_p}{d_p^2} \quad \text{Ecuación (14)}$$

La segunda parte es la presión capilar o presión crítica (P_c), la cual es la presión mínima necesaria para que la fase a dispersar comience a fluir a través de los poros de la membrana:

$$P_c = \frac{4\gamma \cos\theta}{d_p} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Cuando la presión de la fase a dispersar es suficientemente alta, la formación de las gotas en la superficie de la membrana se inicia. Luego que la gota ha crecido hasta un diámetro crítico, se separa por el esfuerzo de corte que realiza el flujo de la fase continua en la superficie de la membrana y se moverá en conjunto con la fase continua. En los intervalos de tamaño de gotas obtenidos usualmente, las fuerzas como gravedad (flotabilidad) y las fuerzas de elevación inercial, son despreciables.

Cabe destacar que otra de las diferencias de presiones involucradas en el proceso de emulsionar con membranas es la diferencia de presión transmembrana (ΔP_{TM}), la cual se define como la diferencia entre la presión de la fase a dispersar (P_d) y el promedio de la presión de la fase continua (Charcosset, 2009):

$$\Delta P_{TM} = P_d - \frac{(P_{c1} + P_{c2})}{2} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Charcosset (2009) publicó un artículo acerca de emulsionar con membranas en el procesamiento de alimentos a nivel industrial, donde describía las principales características para la formación de emulsiones simples, múltiples y encapsular materiales. Señala que el mecanismo de la formación de las gotas en el proceso de emulsionar con membranas se lleva a cabo en dos etapas: crecimiento de la gota (cuando la gota se va inflando en el poro de la membrana) y la separación de la gota (cuando la gota se desprende y se aleja del poro de la membrana). En el caso de emulsionar con membranas usando flujo cruzado las distorsiones de las gotas en el poro de la membrana ocurren debido a la presencia de fuerzas hidrodinámicas que surgen por la velocidad de flujo cruzado. El artículo indica los parámetros que influyen en el proceso de emulsionar con membranas que incluyen: parámetros de

membrana, de las fases involucradas y del proceso, los cuales son mostrados en la Figura N° 7.

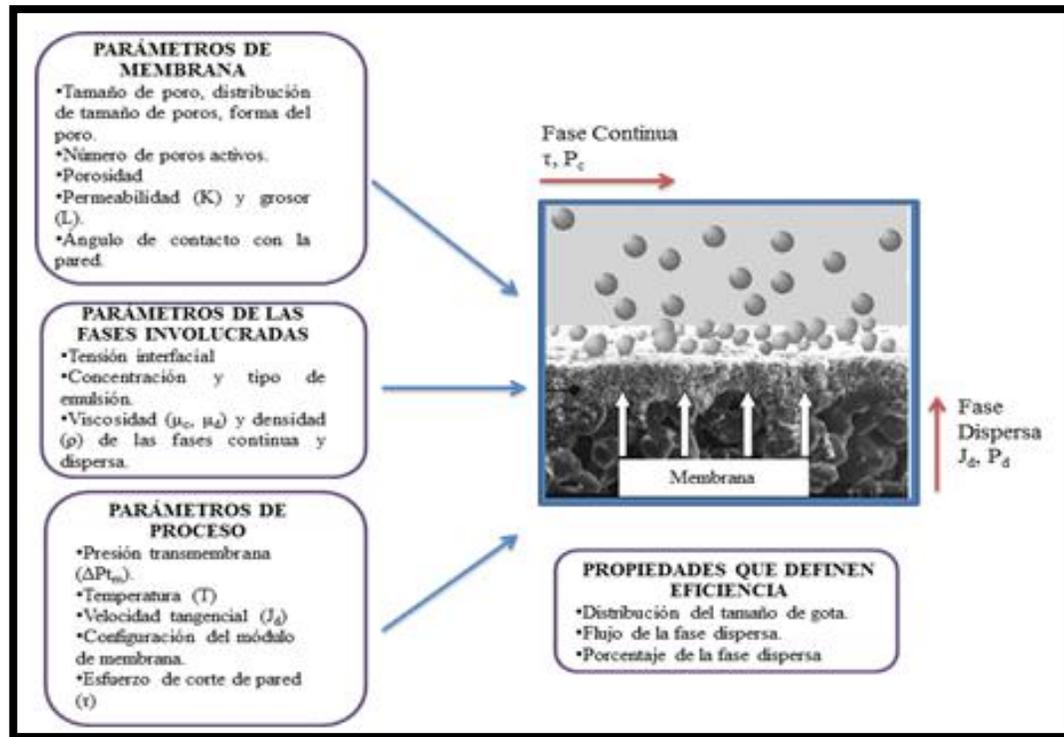


Figura N° 7 Parámetros que influyen en el proceso de emulsión con membranas (Charcosset, 2009)

También señala que el flujo de la fase dispersa está relacionado directamente con la ΔP_{TM} , ya que al aumentar este valor, aumenta el flujo de la fase dispersa a través de la membrana, lo cual se demuestra mediante la Ley de Darcy:

$$J_d = \frac{K_i \cdot \Delta P_{TM}}{\mu_d \cdot L} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Uno de los problemas al momento de determinar teóricamente la presión crítica del proceso radica en el hecho que no existe un método adecuado para determinar el ángulo de contacto entre la gota en formación y la membrana empleada, además que los valores de tensión interfacial varían constantemente a lo largo del proceso impidiendo obtener un valor fijo; es

por ello que (Vladislavljević y Schubert, 2003) al preparar emulsiones con DTG estrecha empleando membranas de α -alúmina estiman la presión crítica del sistema experimentalmente, como muestra la Figura N° 8, donde realizan un ajuste a la curva del J_d en función de la ΔP_{TM} y extrapolan la misma hasta hacer el $J_d=0$ obteniéndose en dicho punto un valor para la ΔP_{TM} equivalente a la presión crítica del sistema.

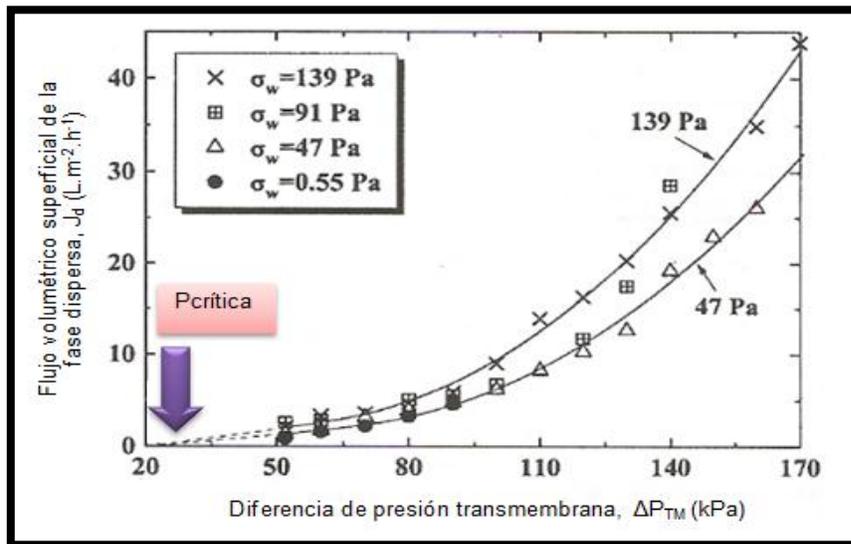


Figura N° 8 Determinación experimental de presión crítica (Vladislavljević y Schubert, 2003).

En función de los parámetros que influyen en el proceso de emulsionar con membranas, la siguiente sección muestra el efecto de algunas de las condiciones de operación que se analizaron para la producción de emulsiones O/W en el presente trabajo de grado.

2.4.1. Efecto de la presión de la fase a dispersar sobre la formación de las gotas

Uno de los factores que influyen en la formación de las gotas de la fase dispersa dentro de la fase acuosa, luego que pasa a través de los poros de la membrana, es la presión de la fase dispersa.

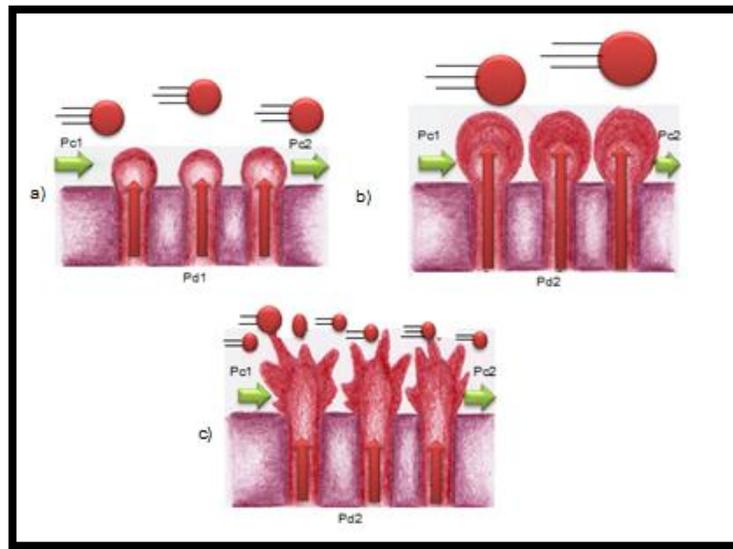


Figura N° 9 Efecto de la presión de la fase dispersa en la formación de las gotas.

La Figura N° 9 muestra lo que ocurre al momento que fluye la fase dispersa a través de los poros de la membrana, teniendo una velocidad de flujo cruzado constante para los casos: a) P_{d1} , b) P_{d2} y c) P_{d3} ; donde $P_{d3} > P_{d2} > P_{d1}$. En el caso a) se tiene que el valor de P_{d1} es un valor bajo, que conlleva a un paso relativamente lento de la fase dispersa a través de los poros de la membrana, los cuellos de las gotas en formación son desprendidos por el flujo de la fase continua que pasa tangencialmente a la membrana, generando gotas pequeñas, las cuales son arrastradas al seno de la fase continua trayendo como consecuencia una distribución de tamaño de gotas monodispersa. En el caso b) el valor del flujo volumétrico de fase dispersa (J_d) es mayor que en el caso a) dado que la presión con la que fluye la fase dispersa a través de los poros de la membrana es mayor, debido que este proceso ocurre con mayor rapidez, las gotas en formación se llenan mucho más que las anteriores y presentan un diámetro mayor al ser llevadas al seno de la fase continua, constituyendo esto que la emulsión resultante sea polidispersa. Finalmente en el caso c) se tiene que el J_d presenta valores muy elevados debido al aumento de la P_{d3} , generando que el paso de la fase

dispersa a través de los poros de la membrana sea muy rápido y que prácticamente este saliendo un flujo permanente de fase dispersa, lo cual puede generar distribuciones de tamaño de gotas bimodales (Peng y Williams, 1998).

2.4.2 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas

Otro de los factores que influyen en la formación de las emulsiones empleando membranas lo constituye la velocidad de flujo cruzado con la que circula la fase continua del sistema. La Figura N° 10 muestra los cambios en la formación de las gotas bajo determinada velocidad de flujo cruzado de la fase continua, teniendo una presión de la fase dispersa constante.

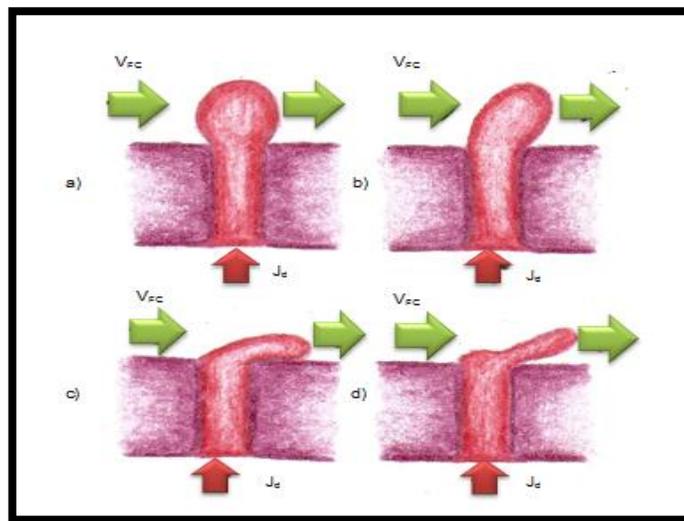


Figura N° 10 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en la formación de las gotas (Peng y Williams, 1998)

La Figura N° 10 describe teóricamente la evolución de la formación de una gota en un poro individual, bajo una presión constante de la fase dispersa y una velocidad de flujo cruzado determinada para cada caso. El proceso se divide en dos grandes etapas: el crecimiento de la gota (cuando la gota se infla en el poro de la membrana) y la separación de la gota (cuando la gota se rompe y se desprende del poro de la membrana).

Bajo la acción de las fuerzas interfaciales la forma de la gota producida es esférica. En el caso de emulsionar con membranas mediante flujo cruzado, pueden ocurrir algunas distorsiones debido a la hidrodinámica del flujo cruzado, formándose cambios en la gota (Figura 3a, b). En el caso 3a, la gota tiene forma esférica, que implica que la fuerza asociada a la velocidad de flujo cruzado es pequeña en comparación con la tensión interfacial. En el caso 3b, al aumentar la velocidad de flujo cruzado se observa que la gota se deforma. Si por el contrario el ángulo de contacto de la gota en formación con la superficie de la membrana es demasiado pequeño o la superficie de la membrana es humedecida por la fase dispersa, la gota adopta formas similares a las Figuras 3c o 3d. En general en los casos 3c y d no hay control sobre la gota en formación y deben evitarse para asegurar productividad en el proceso y que efectivamente la fase dispersa pueda atravesar los poros de la membrana y no quede sellada en el poro de la misma ante la fuerza proporcionada por la fase continua (Peng y Williams, 1998).

De esta manera, luego de abordar los tópicos asociados a la producción de emulsiones con membranas, la Figura N° 11 muestra el esquema de producción de emulsiones O/W diluidas mediante la configuración de flujo cruzado en el que se basa el presente trabajo de grado.

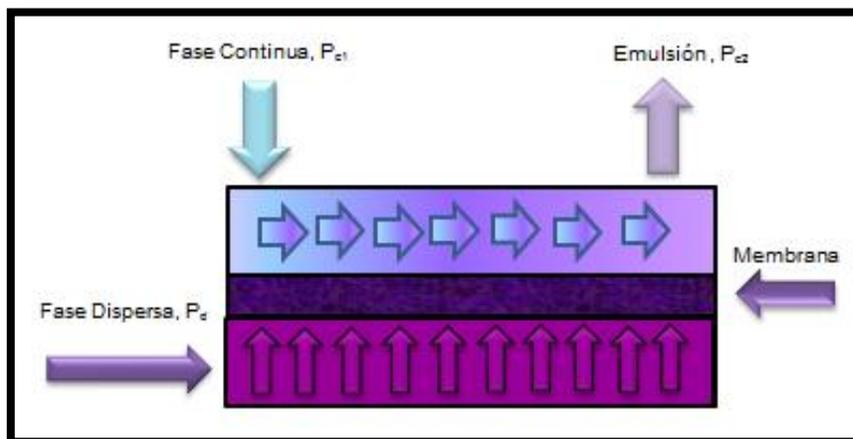


Figura N° 11 Esquema de la producción de emulsiones O/W diluidas.

Análogamente la Figura N° 12 muestra el esquema de la producción de emulsiones O/W concentradas, las cuales se realizan mediante el proceso de microfiltración mediante la configuración de flujo cruzado empleando membranas, donde la alimentación al módulo de membranas era una emulsión O/W diluida, el permeado era fase acuosa y el retentado la emulsión O/W concentrada.

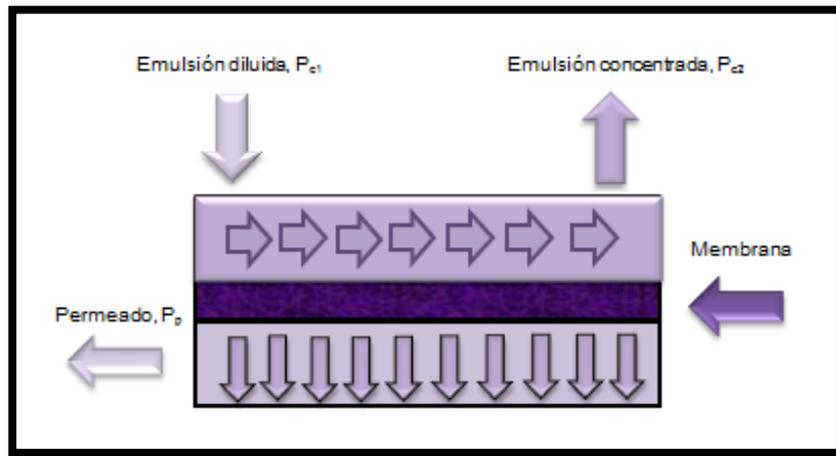


Figura N° 12 Esquema de la producción de emulsiones O/W concentradas

CAPITULO III METODOLOGÍA

A continuación se muestra la metodología seguida para la realización de cada una de las experiencias realizadas en el presente trabajo especial de grado, a fin de cumplir con los objetivos propuestos.

3.1 SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES UTILIZADAS

Se buscaron 3 de las formulaciones empleadas en la producción de emulsiones O/W en los trabajos especiales de grado anteriores: (Matos, 2009) y (Russian y Espinoza, 2010) que mostraban los mejores resultados obtenidos (emulsiones con span en el intervalo 0,55-1,5) debido a que bajo dicho intervalo se produjeron emulsiones que presentaban cercanía a DTG monodispersas.

3.2 SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS UTILIZADAS

Los criterios que se emplearon para la selección de membranas fueron: evaluación de las membranas empleadas en trabajos previos, empleo de membranas afines a la fase continua de la emulsión a fin de evitar la inversión de fases, evaluación de la disponibilidad de membranas presentes en el laboratorio y por último los costos de las mismas en caso de no haberlas. La Tabla N° 5 muestra las membranas disponibles en el laboratorio de separaciones mecánicas.

Tabla N° 5 Membranas empleadas con resultados favorables, disponibles en el laboratorio de separaciones mecánicas.

Membranas hidrófilas	Tamaño de Poro (μm)	Porosidad (%)
PTFE	0,22	80
PVDF	0,45	70
Nylon	0,45	-
Éster de celulosa	0,22	74-77

Fuente: Guía de productos Filtración de Laboratorio, Millipore.

3.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA PRESIÓN CRÍTICA Y EL INTERVALO DE LA DIFERENCIA DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA

El esquema que describe el funcionamiento del equipo experimental se observa en La Figura N° 13. Con la finalidad de premojar la membrana, inicialmente se hace circular la fase continua alimentada en el tanque TK-101 siguiendo el recorrido de las flechas en color lila, teniendo cerrada la válvula V-101 y abiertas las válvulas V-102 y V-103, el flujo es recirculado por la acción de la bomba y entra superiormente al primer orificio del módulo MO-101 A, luego de esto, y teniendo la válvula V-111 abierta, la fase a dispersar presionada por el gas en la celda F-101 fluye lateralmente al módulo MO-101A observado por las flechas en color rosado, y al tener abiertas las válvulas V-105, V-106 y V-107, fluye instantáneamente por el segundo orificio superior la emulsión diluida, siguiendo el recorrido de las flechas en color naranja, almacenándose en el tanque TK-101 hasta que se hace pasar la totalidad de la fase a dispersar, una manera detallada de la puesta en marcha del equipo se observa en el apéndice I.

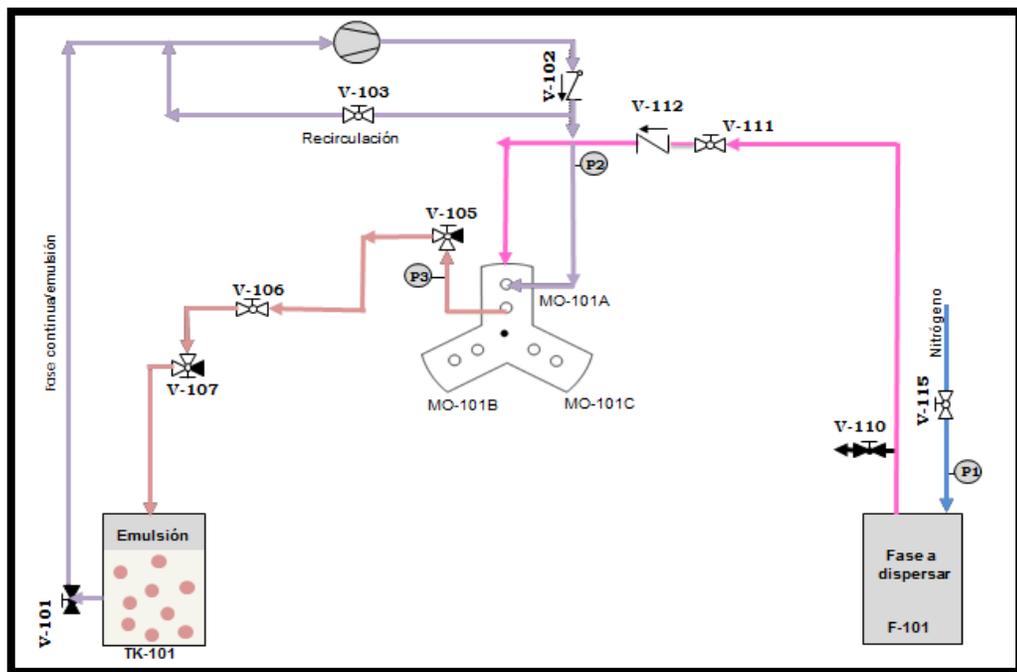


Figura N° 13 Esquema de la producción de emulsiones O/W diluidas

Las variables controladas, manipuladas y medidas empleando el equipo Emulmemb se muestran en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6 Variables asociadas al proceso empleando el equipo Emulmemb

Variables Controladas	Variables Manipuladas	Variables Medidas
Presión a la salida del módulo, P_3	Flujo de Fase continua, V_{FC}	Flujo de la fase continua, V_{FC}
Presión de la fase dispersa en el filtratest, P_d	Flujo de gas nitrógeno, F_N	Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa, J_d

Para la determinación experimental de la presión crítica y el intervalo de presión transmembrana, se siguieron los siguientes pasos:

- 3.3.1 Se dispuso una cantidad determinada de fase acuosa y de fase a dispersar en los recipientes destinados a ello, en los equipos Emulmemb y F-101 respectivamente.
- 3.3.2 Se puso en funcionamiento la bomba, luego de esto, se controló la presión de la fase continua a la salida del módulo de membrana (P_3) mostrado en la Figura N° 11, manipulando la válvula V-105, dado que visualmente presentaba menor fluctuación que la presión de la fase continua a la entrada del módulo.
- 3.3.3 Se registró la presión de la fase continua mostrada en el manómetro a la entrada del módulo (P_2), una vez realizado el procedimiento 3.3.2.
- 3.3.4 Con los valores de presión de la fase continua a la salida y a la entrada del módulo, se determinó el promedio de las presiones de la fase continua.
- 3.3.5 En función a la Ecuación N° 16 y una vez hallado el promedio de las presiones de la fase continua, se coloca un valor semilla de la presión de la fase a dispersar (P_d) que debía ser fijado en el F-101 ($P_d > P_3$), a fin de obtener un valor de ΔP_{TM} coherente (que no presentara valores negativos ni elevados).

- 3.3.6 Para el valor de la ΔP_{TM} determinada se inició la prueba hasta que finalizara el contenido de fase a dispersar dispuesto en F-101. Una vez terminada la prueba, se registró la duración de la misma.
- 3.3.7 Se dividió la cantidad másica de la fase a dispersar alimentada entre el tiempo de duración de la prueba, obteniendo el flujo másico de la fase dispersa. Luego se transformó el flujo másico de la fase dispersa a flujo volumétrico utilizando la densidad de la fase dispersa, y se dividió dicho flujo volumétrico entre el área efectiva de la membrana, obteniendo de esta manera el flujo volumétrico superficial de la fase dispersa (J_d).
- 3.3.8 Se repiten los procedimientos 3.3.1-3.3.7 fijando diferentes presiones de fase continua y fase a dispersar, a fin de obtener distintos valores de ΔP_{TM} y J_d .
- 3.3.9 Para cada J_d hallado se construyó una gráfica J_d en función de la ΔP_{TM} y se le realizó un ajuste a la curva obtenida en función de los valores dados.
- 3.3.10 Se extrapola la curva obtenida hasta que el flujo volumétrico superficial de la fase continua se hizo cero (0), y para dicho valor se obtuvo un valor de la ΔP_{TM} , siendo este valor la presión crítica de la membrana.

Cabe destacar que para la determinación de la ΔP_{TM} se evaluaron presiones de la fase a dispersar menores a 10 bar (específicamente menos de 6 bar) debido a dos factores: el primero es que el manómetro acoplado al Filtratec registra como máximo valor de presión 10 bar; el otro factor lo constituye el hecho de que las líneas por las cuales transita la fase dispersa son mangueras de plástico transparentes que no soportan presiones mayores a 14 bar, por lo que por razones de seguridad, se trabajó bajo esas condiciones.

El intervalo de presión transmembrana de esta manera se fijó entre el valor de la presión crítica y el valor de máxima ΔP_{TM} a la cual se pudo trabajar.

3.4 PRODUCCIÓN DE LAS EMULSIONES O/W DILUIDAS

Las emulsiones O/W diluidas se produjeron variando la diferencia de presión transmembrana y la velocidad tangencial de la fase continua, para cada una de las formulaciones seleccionadas; el esquema de producción de las mismas, puede observarse en la Figura N° 11 (sección 2.4) y se produjeron al poner en marcha el equipo Emulmemb según muestra el Apéndice I, teniendo en cuenta cada uno de los siguientes pasos:

- 3.4.1 Se escogieron cinco (5) valores que se encontraron en el intervalo de la diferencia de presión transmembrana previamente seleccionados.
- 3.4.2 Se escogieron cinco (5) velocidades tangenciales de la fase continua del sistema para cada valor de ΔP_{TM} seleccionado.
- 3.4.3 Para cada formulación escogida, se tomó el primer valor de las velocidades tangenciales de la fase continua, y se varió cada uno de los cinco (5) valores de la diferencia de presión transmembrana previamente seleccionados. Esto se realizó para cada valor de velocidad tangencial de la fase continua fijada.

Cabe destacar que cada prueba se realizó entre dos (2) y tres (3) veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

3.5 ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES O/W DILUIDAS PRODUCIDAS

Luego de producir las emulsiones O/W diluidas, se realizaron una serie de pruebas a fin de determinar las propiedades de dichas emulsiones, realizando los siguientes procedimientos:

- 3.5.1 Se determinó la distribución de tamaño de gotas de cada emulsión producida mediante el equipo Mastersizer 2000 (Apendice II, sección 5.2.1)
- 3.5.2 Se realizó un estudio reológico de cada una de las emulsiones producidas mediante el Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra (Apéndice II, sección 5.2.2).

Esto se realizó haciendo un barrido de velocidad rotacional ascendente a una emulsión para intervalos de 0-50 rpm, 50-100 rpm, 100-150 rpm, 150-200

rpm y 200-250 rpm, bajo los cuales se obtenían valores de viscosidad y porcentajes de paridad diferentes. Cuando el porcentaje de paridad era superior al 10% se tomó como óptimo el intervalo de velocidad rotacional asociado, el cual estuvo entre 200-250 rpm y se midieron cada una de las emulsiones producidas bajo dicho intervalo, haciéndoles un barrido ascendente de 5 mediciones (200-250) rpm y un barrido descendente (250-200) rpm, con una duración de 30 segundos entre cada medición. Los resultados obtenidos exhibían viscosidad, porcentaje de paridad, gradiente de velocidad y esfuerzo de corte en función de cada velocidad rotacional fijada.

Para corroborar los resultados obtenidos en el caso de la viscosidad, cuando se encontraron resultados incoherentes (cuando se tenían porcentajes de paridad menores a 10% y viscosidades menores a 1,5 cP) se empleó el viscosímetro de Oswaldt.

3.5.3 Se determinó la estabilidad de las emulsiones producidas mediante el Turbiscan M.A 2000 (Apéndice II, sección 5.2.3).

3.5.4 Se determinó la conductividad de las emulsiones producidas a través de dos instrumentos, el Conductímetro Orion 3 Star y el Conductímetro Hanna (Apéndice II, sección 5.2.4).

3.5.5 Se midió el flujo volumétrico de la fase continua y de la emulsión O/W diluida producida, de la siguiente manera:

Con el equipo en funcionamiento, se tomaba la cantidad de emulsión que ingresaba al tanque de almacenamiento de la emulsión O/W diluida en un cilindro graduado de 50 ml y se tomaba el tiempo en el que esto ocurría, al dividir dicha cantidad entre el tiempo, se obtenía el flujo volumétrico de la emulsión o de la fase continua. Cada flujo volumétrico se determinó 6 veces, para cada emulsión producida, de modo que el valor registrado proviene del promedio de esas 6 mediciones para disminuir el error asociado.

3.6 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

Para la producción de las emulsiones O/W concentradas se pone en marcha el equipo teniendo previamente las emulsiones O/W diluidas siguiendo el procedimiento 3.4 luego de lo cual, se siguen los pasos para el manejo del equipo en la producción de emulsiones O/W concentradas, mostrado en el Apéndice I, variando las diferencia de presión transmembrana y la velocidad de la fase continua para las formulaciones seleccionadas. Cabe destacar que cada prueba se realizó entre dos (2) y tres (3) veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados. La Figura N°12 muestra un pequeño esquema de la producción de las emulsiones O/W concentradas.

3.7 ANÁLISIS DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

Este análisis se realizó de modo similar a lo indicado en el procedimiento 3.5

3.8 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS REPORTADOS EN TRABAJOS ANTERIORES

Luego de haber obtenido las emulsiones O/W diluidas y haber sido analizadas, los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados reportados en los trabajos anteriores: (Matos, 2009), (Russian y Espinoza, 2010) y con los antecedentes investigados.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se analizarán los resultados obtenidos en el estudio de la producción de las emulsiones O/W diluidas y concentradas empleando membranas en base a los objetivos planteados en el presente trabajo especial de grado.

4.1 SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES

Inicialmente se realizó un análisis de las formulaciones estudiadas en el trabajo de (Matos, 2009) donde se emplearon sistemas compuestos por fase oleosa, fase acuosa y surfactantes presentes en el laboratorio de separaciones mecánicas, en base a los criterios establecidos en la metodología y con los que se obtuvieron resultados favorables en los trabajos de (Russian y Espinoza, 2010), seleccionándose finalmente las formulaciones mostradas en la Tabla N° 7.

Tabla N° 7 Formulaciones de las emulsiones diluidas O/W

Emulsiones N°	Formulaciones N°	Formulaciones			
		Fase Oleosa	Fase Acuosa		
		Queroseno, % p/p	Agua Destilada, % p/p	Surfactante, % p/p	Electrolito NaCl, % p/p
153-177	1	7,7	90	2,3 NFE-10	-
179-186	2	20	78	2 NFE-10	-
187-188	3	20	78	2 SDS	0,6

Cabe destacar que la formulación N° 1 no corresponde a las referencias de los trabajos anteriores exactamente, pero es similar a la formulación N° 14 del trabajo de (Matos, 2009) en el que el contenido de la fase oleosa presenta un 10% p/p de queroseno, 79% p/p de fase acuosa y 1% de NFE-

15. Otra de las razones por las cuales se escogieron dichas formulaciones fue por la disponibilidad, baja toxicidad y precios accesibles de los componentes presentes en ellas.

4.2 SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS

En base a los criterios para la selección de las membranas mencionados en la metodología, se seleccionaron membranas afines a la fase continua, es decir, hidrófilas. Para la producción de las emulsiones O/W diluidas se escogieron membranas de PVDF (Fluoruro de polivinilideno) hidrófilas de 0,45 μm , dado que en el trabajo de Russian y Espinoza (2010) mostraron resultados favorables en la producción de emulsiones O/W, pero fue necesario adquirir otras (de diferente tamaño) ya que las existentes no se adecuaban a la geometría del módulo.

Para el caso de las emulsiones O/W concentradas se utilizaron membranas hidrófilas de éster de celulosa, de PVDF y de nylon, todas con un tamaño de poro de 0,22 μm , debido a que para concentrar las emulsiones se estaba realizando una microfiltración de las emulsiones diluidas y era necesario que el diámetro de poro utilizado fuese menor que en el caso de la producción de las emulsiones diluidas, con la finalidad que las gotas de aceite se quedaran sobre la membrana y a través de los poros de la misma, solo permeara la fase acuosa.

Las membranas de PVDF, de éster de celulosa y de nylon se encontraban disponibles en el laboratorio, solo que había que adecuarlas a la geometría del módulo. En el caso de las membranas de PVDF y nylon de 0,22 μm no se adecuaban a la geometría del módulo, por ser circulares de diámetro de 47 mm, de esta manera se tuvieron que colocar dos membranas superpuestas que cubrieran la totalidad del área efectiva del módulo. En el caso de las membranas de éster de celulosa de 0,22 μm , eran circulares de 90 mm de diámetro, así que se recortaron hasta obtener el tamaño del área efectiva del módulo.

4.3 PRESIÓN CRÍTICA Y DIFERENCIA DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA

Al seguir el procedimiento explicado en la sección 3.3, se obtuvo el Gráfico N° 1, el cual se muestra a continuación.

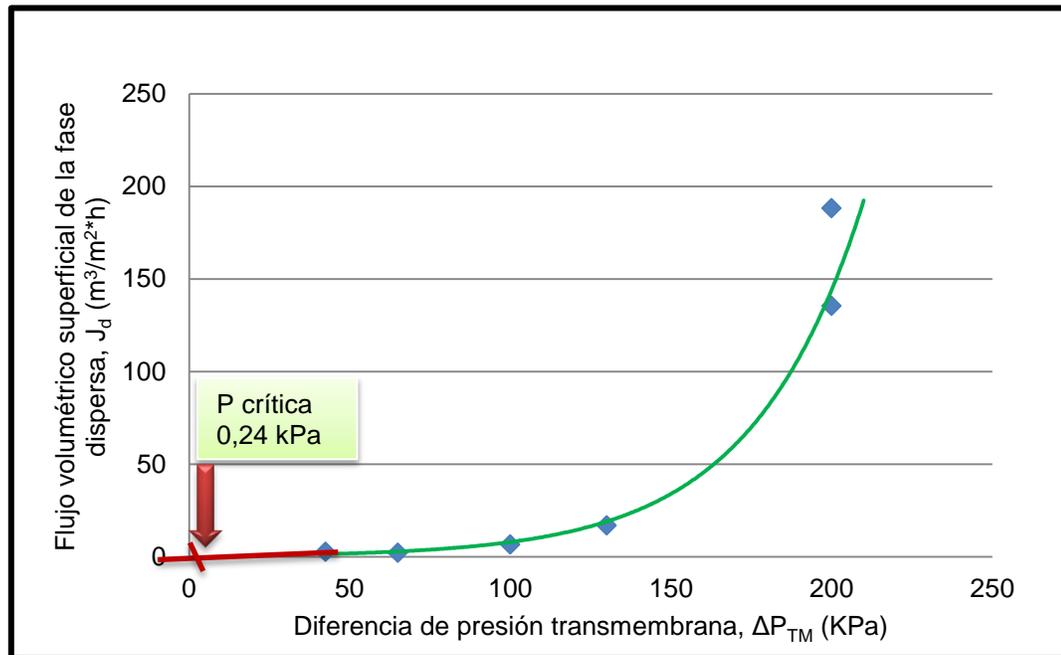


Gráfico N° 1 Determinación experimental de la presión crítica del sistema

El Gráfico N° 1 presenta la determinación experimental de la presión crítica del sistema, para realizarlo se tomaron en cuenta los resultados de todos aquellos casos en los que se tenía control de la ΔP_{TM} y fueron descartadas para este estudio las emulsiones que presentaron dificultades en el control de la misma. Al extrapolar los valores en el ajuste obtenido en el Gráfico N° 1, mostrado en la Ecuación N° 18, se encontró que el valor de la presión crítica del sistema a efectos del presente trabajo especial de grado es de 0,24 kPa, cuando el flujo volumétrico de la fase dispersa es igual a cero (0). Se tiene que las diferencias de presiones transmembrana en las que pasó el queroseno a través de la membrana estuvieron en el intervalo (42,5-200) kPa, en el cual se encontraron resultados favorables y se tuvo un control

adecuado de la ΔP_{TM} . Se tiene que la presión crítica determinada mediante el flujo cruzado es mayor que al emulsionar con membranas empleando la técnica del premezclado obtenido en el trabajo de Russian y Espinoza (2010) dado que empleando membranas de PVDF hidrófilas de 0,45 μm , la presión crítica fue de 9,3 kPa y el intervalo de la ΔP_{TM} entre 10-30 kPa. De igual manera al emulsionar directamente con membranas en el trabajo de Matos (2009) se encontró que la presión crítica fue de 105 kPa y el intervalo de la ΔP_{TM} entre (120-140) kPa.

$$J_d = 10,71 \cdot \Delta P_{TM}^{3,89} \quad \text{Ecuación N° 18}$$

Además de esto, el Gráfico N° 1 y la Tabla N° 8 muestra el efecto del J_d obtenido para diferentes contenidos de fase interna de las emulsiones en función de la ΔP_{TM} , observándose que a medida que se aumentó el contenido de fase interna, aumentó la ΔP_{TM} . Se observa de esta manera que a valores mayores de 120 kPa aproximadamente, el J_d se incrementaba a valores muy elevados, esto ocurría debido a que cuando comenzaba a circular el queroseno a presiones cada vez mayores, la membrana se separaba del módulo de manera ascendente, dificultando la entrada de la fase continua por el canal destinado a ello, al ocurrir esto, la presión a la entrada del módulo aumentaba, produciendo fluctuaciones en las presiones del sistema y de esta manera se elevaba el valor de la ΔP_{TM} , lo cual era perjudicial, dado que se quería mantener la ΔP_{TM} en cada prueba en un valor constante.

Tabla N° 8 Datos para la determinación de la presión crítica

Emulsión N°	Contenido de fase interna, % p/p	Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa, J_d ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Diferencia de presión transmembrana, ΔP_{TM} (kPa)
162	20,0	2,6	42,5
154	20	2,0	65,0
166	13,8	6,5	100,0
180	20,0	16,9	130,0
167	14,4	135,4	200,0
168	20,0	188,0	200,0

4.4 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W DILUIDAS EMPLEANDO MEMBRANAS VARIANDO LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Antes de la puesta en marcha del equipo se encontró que la mínima cantidad inicial de fase acuosa que debe circular empleando la bomba de pistón es de 300 gr con la finalidad de tener un correcto funcionamiento y evitar su cavitación. Las emulsiones O/W diluidas presentaron una serie de factores asociados en su producción, dentro de los cuales cabe destacar los siguientes:

4.4.1 Efecto de la velocidad de flujo cruzado en el span obtenido

El comportamiento del span en función de las V_{FC} empleadas en la producción de las emulsiones O/W diluidas se muestra en el Gráfico N° 2.

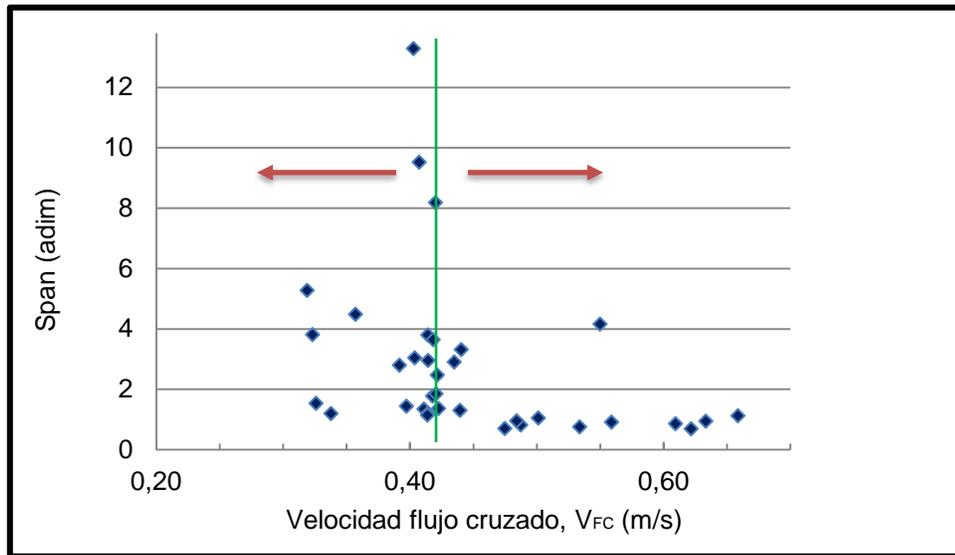


Gráfico N° 2 Impacto de las V_{FC} en el span de las emulsiones O/W diluidas (153-187)

El Gráfico N° 2 muestra la disminución del span a medida que aumenta la velocidad de flujo cruzado en las emulsiones O/W diluidas producidas, puede observarse a la derecha de la línea verde correspondiente a velocidades de flujo cruzado mayores a 0,42 m/s la obtención de emulsiones con un span entre 0,88-2,00 (con sus excepciones) y a la izquierda de la línea verde, correspondiente a valores de V_{FC} menores a 0,42 m/s, bajo las cuales se obtienen emulsiones con un span entre (2,04-13,47). Esto se debe a que el esfuerzo de corte que imprime la V_{FC} empleada, sobre las gotas en formación en la superficie de la membrana, evita la formación de gotas grandes, con el rápido desprendimiento de las mismas, sin que esto signifique emplear una V_{FC} tan elevada que no permita la salida de la gota del poro de la membrana. Cabe destacar que esto sucedió solo bajo condiciones controladas de ΔP_{TM} . De esta manera los resultados obtenidos son lógicos, dado que la V_{FC} (o velocidad de arrastre) es inversamente proporcional al tamaño de la gota, tal como se afirma en la (sección 2.4), y por lo tanto al span obtenido

Cabe destacar que el Gráfico N° 2 muestra los resultados obtenidos de todas las emulsiones producidas, sin clasificar las formulaciones empleadas en cada prueba, de esta manera en el Gráfico N° 3 se muestran los resultados anteriores en función de las formulaciones empleadas.

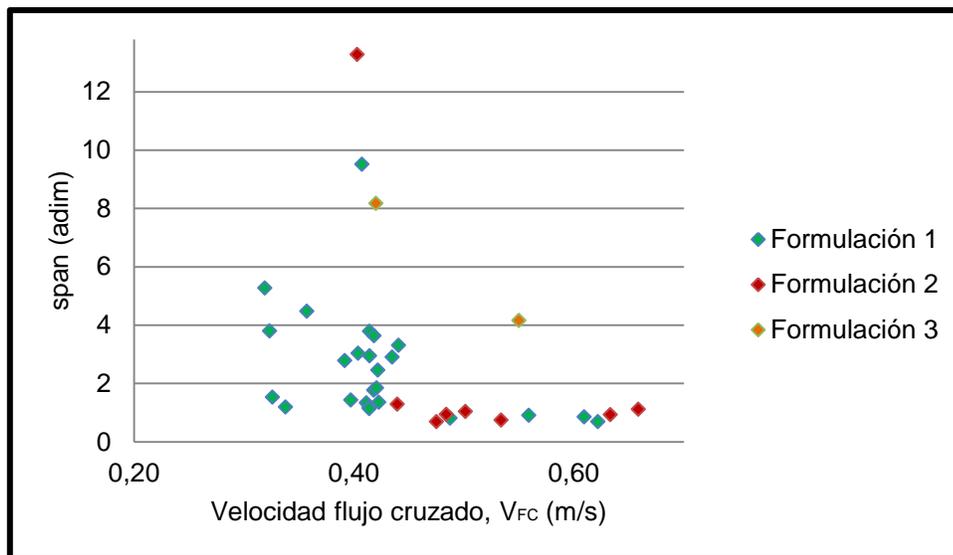


Gráfico N° 3 Impacto de la formulación en el comportamiento de la VFC y el span.

El Gráfico N° 3 muestra el efecto de la V_{FC} en el span para las diferentes formulaciones empleadas, en la formulación 1 se observaron resultados favorables en el span obtenido (0,88-1,72) a altas V_{FC} , pero resultados desfavorables en el span obtenido (2,04-9,72) a bajas V_{FC} , siendo el criterio para determinar si un resultado es favorable respecto al span, cuando este se encuentra en un intervalo entre (0,55-1,94); para la formulación 2 se obtuvieron los mejores resultados, donde el span presentó valores entre (0,89-1,49) para V_{FC} mayores a 0,42 m/s y en el caso de la formulación 3, a pesar que las V_{FC} eran mayores a 0,42 m/s y que se tuvo control sobre la ΔP_{TM} , los valores de span fueron altos, encontrándose entre (4,35-8,37). De esta manera se observa que el span obtenido depende tanto de la V_{FC} como de la formulación empleada, debido a los diferentes contenidos de fase interna, fase externa, electrolitos y surfactantes empleados.

4.4.2 Efecto del J_d en el span de las emulsiones O/W diluidas producidas

En las emulsiones O/W producidas se obtuvieron diferentes valores del J_d lo cual afectaba directamente tanto al span como al diámetro promedio de las gotas en las emulsiones y dependía de la duración de las pruebas y el control que se tuviera de la ΔP_{TM} . La Tabla N° 9 resume los resultados obtenidos para cada formulación.

Tabla N° 9 Características resaltantes de las emulsiones O/W diluidas producidas

Emulsiones N°	Duración, t (min)	Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa, J_d ($m^3/m^2.h$)	Diámetro de gota promedio, d_{50} (μm)	Span, (adim)
153	14,00	8,90	3,44	4,00
154	94,00	2,00	2,22	5,47
155	12,00	15,67	2,46	1,53
156	30,00	6,27	2,55	3,99
157	1,00	188,01	3,13	2,66
158	4,00	39,41	2,64	1,97
159	29,00	6,48	2,27	1,63
160	3,00	62,67	2,90	3,24
161	1,00	188,01	3,08	2,99
162	46,00	2,57	1,84	1,38
163	2,00	94,00	3,02	3,14
164	1,00	188,01	6,11	2,04
165	1,00	184,92	23,87	1,72
166	20,00	6,49	0,90	3,10
167	1,00	135,36	6,62	3,50
168	1,00	188,01	2,40	4,67
169	20,00	9,40	1,14	0,88
170	66,00	2,85	1,14	1,05
171	1,00	188,01	2,92	3,83
172	110,00	1,71	1,69	1,39
173	51,00	3,65	1,67	9,72
174	37,00	5,08	1,41	1,01
175	14,00	13,18	1,57	1,11

Tabla N° 9 Características resaltantes de las emulsiones O/W diluidas producidas (Continuación)

Emulsiones N°	Duración, t (min)	Flujo volumétrico superficial de la fase dispersa, J_d ($m^3/m^2.h$)	Diámetro de gota promedio, d_{50} (μm)	Span, (adim)
176	47,00	3,91	1,61	1,33
177	10,00	18,39	1,26	1,55
179	29,00	16,86	1,16	13,47
180	28,00	17,46	1,41	1,13
181	47,00	10,40	1,81	1,49
182	14,50	33,71	2,10	1,14
183	16,00	30,55	1,90	0,89
184	2,00	244,41	2,02	1,24
185	12,50	37,21	1,75	0,94
186	20,00	23,18	1,40	1,31
187	33,90	14,42	3,65	8,37
188	40,12	12,18	2,36	4,35

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3.

En la Tabla N° 9 se muestran valores que se compararon con los trabajos previos en el campo de las emulsiones con membranas. Teniendo en cuenta el caso del J_d , el criterio de análisis para saber si los valores obtenidos eran altos o bajos, consistió en analizar las emulsiones que tuvieron un control adecuado de la ΔP_{TM} a lo largo de toda la prueba y el valor del span obtenido en las mismas. De esta manera se encontró que valores bajos de J_d son aquellos menores a $6,48 m^3/m^2.h$, donde se obtenían emulsiones con un span en el intervalo de (0,88-1,94) y valores altos de J_d son aquellos que se encuentran en el intervalo de (6,49-188,01) $m^3/m^2.h$ donde se obtuvieron emulsiones con un span entre (1,94-9,72).

En el caso en el que el J_d presentó valores bajos (distinguidos por las celdas en color verde) en la mayoría de los casos se tuvo un adecuado control de la diferencia de presión transmembrana, obteniéndose gotas pequeñas (menores a $2,27 \mu m$). De manera análoga los valores altos de J_d (distinguidos por las celdas en color rosado), se obtenían gotas grandes, lo

cual puede ser observado en los valores de diámetro promedio de las gotas (2,36-23,87) μm .

En el caso de las emulsiones en las que se empleó la formulación N° 2 (a excepción de la N° 179) se encontró que todos los resultados del span obtenidos fueron bajos, lo cual se esperaba dado que dicha formulación fue la que arrojó el mejor resultado en el trabajo de (Russian y Espinoza, 2010) bajo la cual obtuvieron emulsiones O/W con un span de 1,45 empleando la técnica del premezclado.

Al emplear la formulaciones N° 1 y N° 3 los resultados se comparan con los trabajos de (Matos, 2009) donde el mejor resultado (span= 0,62), se obtuvo al emplear la formulación N° 3, trabajando a una ΔP_{TM} de 30 kPa; no obstante los resultados mostrados en las emulsiones N° 187 y N° 188 se alejan de este comportamiento, a pesar de haberle aplicado una ΔP_{TM} similar (25 kPa). En el caso de la formulación N° 1 se tiene que en las pruebas en las que se tenía un control adecuado de la ΔP_{TM} se obtuvieron valores pequeños de span, lo cual coincide con los valores de span (menores a 1,94) arrojados por (Matos, 2009) al emplear la formulación N° 14 en el que el contenido de fase oleosa presentaba un bajo porcentaje de queroseno (10 % p/p).

La Figura N° 14 muestra algunas emulsiones O/W diluidas (a, b, c, y d y e) producidas bajo diferentes condiciones de operación vistas en el microscopio óptico. Las cuales fueron seleccionadas para diferentes ΔP_{TM} y en base al span obtenido. En el caso b) se aprecian fácilmente las gotas, dado que para ΔP_{TM} altas se obtienen gotas grandes, lo cual se corrobora con el span obtenido. En los casos a), c), d) y e) se hace difícil la observación de las gotas debido a que al ser producidas a bajas ΔP_{TM} se forman gotas pequeñas, lo que se respalda al observar el valor del span.

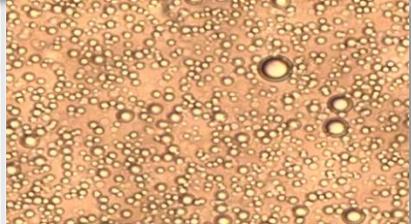
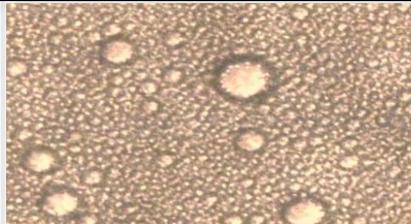
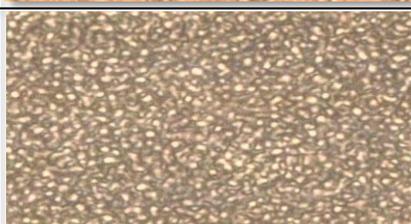
Características	Imagen
Emulsión O/W diluida 159 Zoom: 50 X Jd: 6,48 m ³ /m ² .h-1 ΔPTM: 0,1 bar Span: 1,63	
Emulsión O/W diluida 168 Zoom: 50 X Jd: 188,1 m ³ /m ² .h-1 ΔPTM: 2 bar Span: 4,67	
Emulsión O/W diluida 174 Zoom: 20 X Jd: 6,71 m ³ /m ² .h-1 ΔPTM: 0,05 bar Span: 1,13	
Emulsión O/W diluida 175 Zoom: 20 X Jd: 13,18 m ³ /m ² .h-1 ΔPTM: 0,7 bar Span: 1,11	
Emulsión O/W diluida 180 Zoom: 20 X Jd: 6,71 m ³ /m ² .h-1 ΔPTM: 0,05 bar Span: 1,13	

Figura N° 14 Emulsiones O/W diluidas vistas en el Microscopio Óptico.

4.4.3 Efecto de la diferencia de presión transmembrana en la producción de las emulsiones O/W diluidas.

El Gráfico N° 4 muestra el efecto de la ΔP_{TM} en el span obtenido, en cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas, para cada formulación empleada. Se puede observar que para la formulación N° 1 no se tiene una

tendencia clara del efecto de la ΔP_{TM} en el span debido a que se tuvo un difícil control de la misma en las primeras emulsiones realizadas (resaltadas con un círculo rojo en el Gráfico N° 4), por lo que se decidió cambiar el segmento de la línea de alimentación de 1/8 de acero inoxidable, por una línea de alimentación de PFA (Plástico) que permitiera la visualización de la fase dispersa hacia el módulo, con la finalidad de asegurar el flujo de la misma de manera continua y por ende no registrar cambios notorios en la ΔP_{TM} . No obstante, en las pruebas en las que hubo control adecuado de la ΔP_{TM} se encuentra que a valores bajos de esta (menores a 100kPa) se encuentran valores de span entre (0,88-1,94) y para valores de ΔP_{TM} elevados (mayores a 100 kPa) se encuentran valores de span superiores a 1,94.

En el caso de la formulación N° 2 se obtuvo una clara tendencia que mostraba que a bajos valores de ΔP_{TM} se obtenían valores bajos de span (menores a 1,5) lo cual está influenciado por la presión de la fase a dispersar, a medida que esta es baja, el valor de J_d es bajo también (puesto que el queroseno fluye lentamente) y de esta manera se van generando gotas de tamaño pequeño. Esto se apoya mediante la Ley de Darcy en la que se puede apreciar que la ΔP_{TM} es proporcional al J_d . Para el caso de la formulación N° 3 a bajas ΔP_{TM} no se obtienen bajos valores de span, de manera que se encuentra que los resultados están afectados por la formulación empleada.

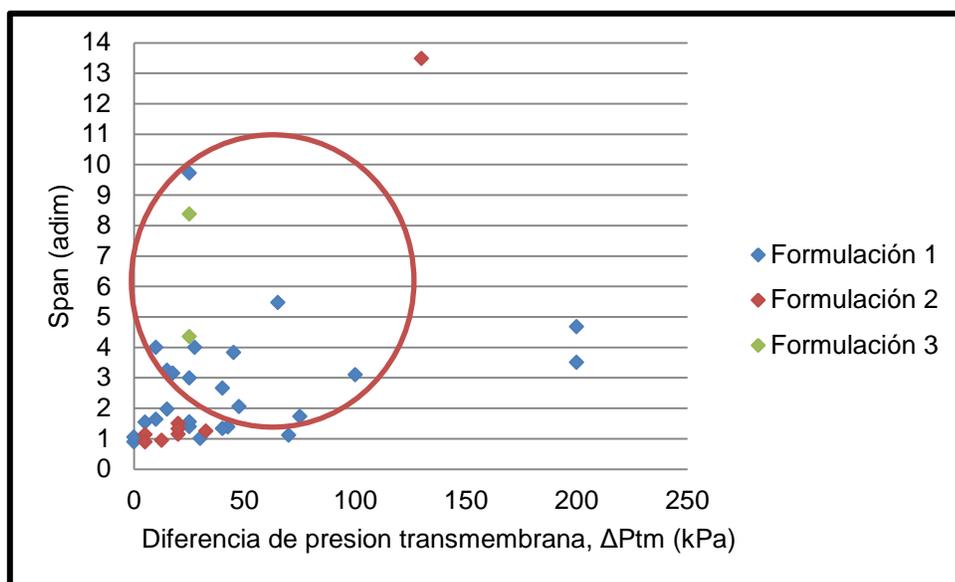


Gráfico N° 4 Efecto de la ΔP_{TM} en el span obtenido para las formulaciones empleadas.

4.4.4 Efecto del contenido de fase interna en el caudal de las emulsiones O/W diluidas producidas

A medida que se realizaban las emulsiones podía observarse que al hacer pasar el contenido de fase interna (queroseno) a través de los poros de la membrana y entrar en contacto con la fase continua empleada en cada formulación, disminuía el caudal de las emulsiones O/W diluidas producidas, lo cual se muestra en la Tabla N° 10.

Tabla N°10 Variación del caudal y contenido de fase interna en las emulsiones O/W diluidas

Emulsiones N°	Contenido de Fase Interna % p/p	Caudal Emulsiones, Q_e (ml/s)	Caudal Fase Contínua, Q_{FC} (ml/s)	Diferencia de Caudal, ΔQ (ml/s)
153	13,26	3,18	-	-
154	20,00	3,14	4,08	0,94
155	20,00	4,05	-	-
156	20,00	4,08	-	-
157	20,00	4,05	4,16	0,11
158	16,77	4,12	-	-
159	20,00	3,91	-	-
160	20,00	3,98	-	-
161	20,00	3,86	-	-

Tabla N° 10 Variación del caudal y del contenido de fase interna en las emulsiones O/W diluidas (Continuación)

Emulsiones N°	Contenido de Fase Interna % p/p	Caudal Emulsiones, Q _e (ml/s)	Caudal Fase Continua, Q _{FC} (ml/s)	Diferencia de Caudal, ΔQ (ml/s)
162	12,60	4,08	-	-
163	20,00	4,08	-	-
164	20,00	4,15	-	-
165	19,67	3,21	-	-
166	13,80	4,29	-	-
167	14,40	4,34	-	-
168	20,00	3,52	3,52	0,00
169	20,00	6,13	-	-
170	20,00	6,01	6,28	0,27
171	20,00	4,12	4,25	0,13
172	20,00	3,33	-	-
173	19,78	4,01	4,09	0,08
174	20,00	4,80	5,02	0,22
175	19,63	5,51	5,72	0,21
176	19,54	4,08	4,26	0,18
177	19,56	4,16	-	-
178	20,00	-	-	-
179	20,00	3,97	-	-
180	20,00	6,00	6,24	0,24
181	20,00	4,00	4,33	0,33
182	20,00	4,11	4,77	0,66
183	20,00	4,68	4,98	0,30
184	19,03	4,94	5,29	0,35
185	18,97	5,26	5,59	0,33
186	20,00	6,49	6,74	0,25
187	20,00	4,14	4,27	0,13
188	20,00	5,42	5,79	0,37

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3.

En la Tabla N° 10 se puede observar claramente el decremento del caudal en las emulsiones O/W diluidas en comparación con el caudal de la fase continua acuosa del sistema, a medida que se agregaba el contenido de fase interna; lo cual ocurre debido a que cuando se mide el caudal de la fase

continua, el proceso solo está tomando en cuenta las presiones a la entrada y a la salida del módulo de membrana, de esta manera la presión promedio que se le está imprimiendo al proceso viene dada por la fase continua. Al momento de medir el caudal de las emulsiones, se está en presencia de otra presión asociada, la de la fase a dispersar, de manera que la presión promedio en el sistema viene dada por la diferencia entre la presión de la fase dispersa y el promedio de las presiones de la fase continua. Así, la presión del sistema será menor cuando se está en presencia de la fase oleosa, es decir, cuando se produce la emulsión, haciendo que el caudal de la misma sea menor que si solo estuviera en el sistema la fase acuosa.

La diferencia del caudal viene dada por el valor absoluto de la resta entre el caudal de la emulsión y el caudal de la fase continua, a fin de conocer la variación de un caudal respecto a otro. Cabe destacar que en algunos casos fue imposible determinar el caudal de las emulsiones y de la fase continua acuosa, debido a que no podía ser físicamente medido bajo las condiciones en las que se estaba trabajando, las cuales son los espacios vacíos en la Tabla N° 10.

Luego de haber analizado los efectos de las condiciones de operación establecidas en las emulsiones O/W diluidas producidas, se mostrarán seguidamente las propiedades de las mismas en función de la distribución de tamaño de gotas, viscosidad, estabilidad y conductividad.

4.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTAS (DTG)

Se obtuvo una distribución de tamaño de gotas para cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas, con la finalidad de evaluar la presencia de una DTG monodispersa, bimodal o polidispersa. Cabe destacar que se obtuvieron diversas DTG dependiendo de las condiciones de operación fijadas y el control presente de la ΔP_{TM} en el sistema.

Tabla N° 11 Características de las DTG de las emulsiones O/W diluidas

Emulsiones N°	Empleo de membrana	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	span	Tipo de DTG
153	Si	1,61	3,44	15,35	4,00	Polidispersa
154	Si	1,29	2,22	13,43	5,47	Polidispersa
155	Si	1,40	2,46	5,17	1,53	Polidispersa
156	Si	1,42	2,55	11,61	3,99	Bimodal
157	Si	1,55	3,13	9,88	2,66	Bimodal
158	Si	1,44	2,64	6,63	1,97	Polidispersa
159	Si	1,31	2,27	5,01	1,63	Polidispersa
160	Si	1,48	2,90	10,85	3,24	Polidispersa
161	No	1,53	3,08	10,74	2,99	Bimodal
162	Si	1,07	1,84	3,62	1,38	Monodispersa
163	No	1,51	3,02	11,01	3,14	Polidispersa
164	No	1,70	6,11	14,18	2,04	Polidispersa
165	No	0,90	23,87	42,02	1,72	Polidispersa
166	Si	0,32	0,90	3,12	3,10	Polidispersa
167	Si	1,28	6,62	24,47	3,50	Bimodal
168	Si	0,89	2,40	12,12	4,67	Polidispersa
169	Si	0,70	1,14	1,71	0,88	Monodispersa
170	No	0,66	1,14	1,85	1,05	Monodispersa
171	Si	1,59	2,92	12,77	3,83	Bimodal
172	Si	1,06	1,69	3,40	1,39	Polidispersa
173	Si	0,87	1,67	17,08	9,72	Bimodal
174	Si	0,89	1,41	2,31	1,01	Monodispersa
175	Si	0,99	1,57	2,73	1,11	Monodispersa
176	Si	0,99	1,61	3,13	1,33	Monodispersa
177	Si	0,72	1,26	2,67	1,55	Monodispersa
179	No	0,48	1,16	16,11	13,47	Polidispersa
180	No	0,85	1,41	2,44	1,13	Monodispersa
181	No	1,14	1,81	3,84	1,49	Bimodal
182	No	1,27	2,10	3,68	1,14	Polidispersa
183	No	1,22	1,90	2,91	0,89	Monodispersa
184	No	1,25	2,02	3,75	1,24	Polidispersa
185	No	1,14	1,75	2,79	0,94	Monodispersa
186	No	0,83	1,40	2,67	1,31	Monodispersa
187	No	1,79	3,65	32,31	8,37	Bimodal
188	No	1,45	2,36	11,71	4,35	Bimodal

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3.

La Tabla N° 11 muestra los resultados arrojados al realizar la DTG a cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas, para las diferentes formulaciones empleadas. Con la finalidad de analizar el comportamiento de los diferentes tipos de DTG encontradas se seleccionaron 3 emulsiones que presentaban dichos comportamientos, los cuales se resaltaron en color celeste en la Tabla N° 11.

El Gráfico N° 5 muestra la DTG de tres emulsiones O/W diluidas producidas bajo diferentes condiciones de operación y que exhiben comportamientos diferentes. Cabe destacar que solo en el caso de la emulsión N° 169 se empleó una membrana en el módulo, dado que para las emulsiones N° 161 y N° 179 se puso en marcha el equipo sin colocar una membrana en el módulo, debido a que al colocarla, las presiones se elevaban y fluctuaban en un intervalo de (150-500) kPa y se perdía el control de la ΔP_{TM} del sistema. La DTG de la emulsión N° 169 es claramente monodispersa, presenta un solo pico, y es estrecha, lo cual refleja que esta emulsión presenta un solo dominio de tamaño de gotas. Cabe destacar que dicha emulsión se produjo bajo una ΔP_{TM} muy cercana a la presión crítica (0,24 kPa) con un J_d de $9,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, siendo estas condiciones adecuadas, pues a bajos valores de ΔP_{TM} y J_d , la fase oleosa pasa lentamente a través de los poros de la membrana, bajo un valor constante de la velocidad tangencial de la fase continua, haciendo que los diámetros de las gotas presenten valores pequeños y similares entre sí, hasta formar una emulsión monodispersa.

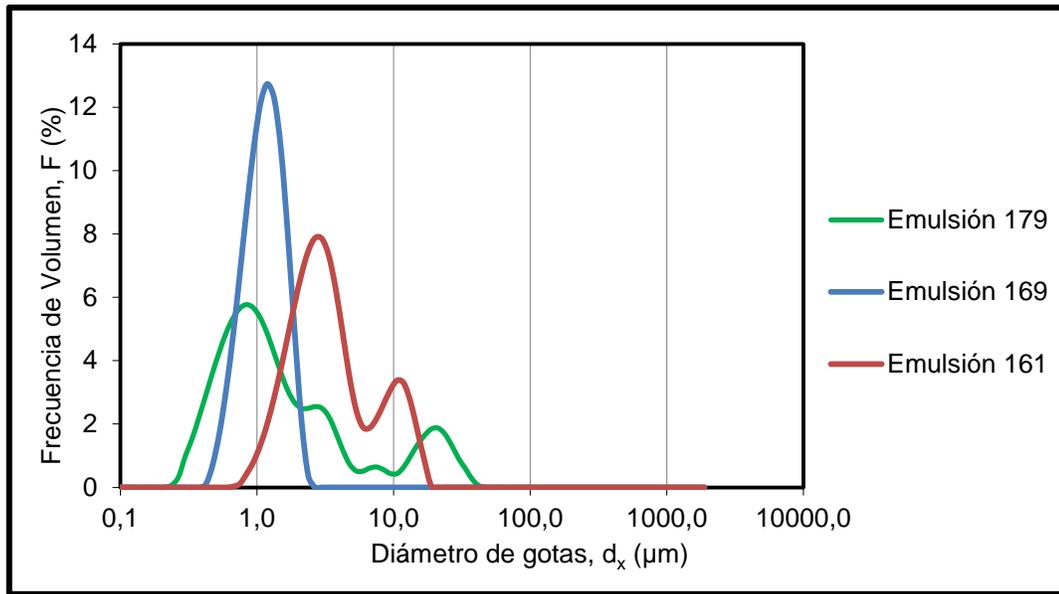


Gráfico N° 5 Distribución de tamaño de gotas de las emulsiones O/W diluidas N° 179, 169 y 161

La emulsión N° 179 mostrada en el Gráfico N° 5, presenta una DTG polidispersa, debido al difícil control de la ΔP_{TM} detectado por las constantes fluctuaciones de las agujas en los manómetros de entrada y salida al módulo de membranas a lo largo de la realización de la prueba, aunado al hecho que esta presentaba un alto valor de ΔP_{TM} (130 kPa) y un valor alto del J_d (16,86 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$). Cabe destacar que al ocurrir esto, a través de los poros de la membrana estaban circulando enormes cantidades de queroseno, lo que producía que los tamaños de las gotas en formación fueran grandes y diferentes.

En el caso de la emulsión N° 161, la cual se produjo bajo una ΔP_{TM} de 25 kPa, se obtuvo una DTG bimodal, este resultado estuvo afectado por el J_d debido a que presentó un valor alto (188,01 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$) como consecuencia de la corta duración de la prueba, generando dos dominios de gotas de diferente diámetro. Cabe destacar en base al análisis realizado a las emulsiones producidas, que todas aquellas que presentaron una DTG bimodal presentaron picos de tamaños semejantes, dado que el diámetro de gotas

obtenido en dichas DTG bimodales, presentaban valores similares en la mayoría de los casos, como muestra la Tabla N° 11, incluso para formulaciones iguales o diferentes, lo cual se muestra en el Gráfico N° 6 con tres emulsiones que exhibían dicho comportamiento y que fueron realizadas bajo un mismo valor de ΔP_{TM} (25 kPa).

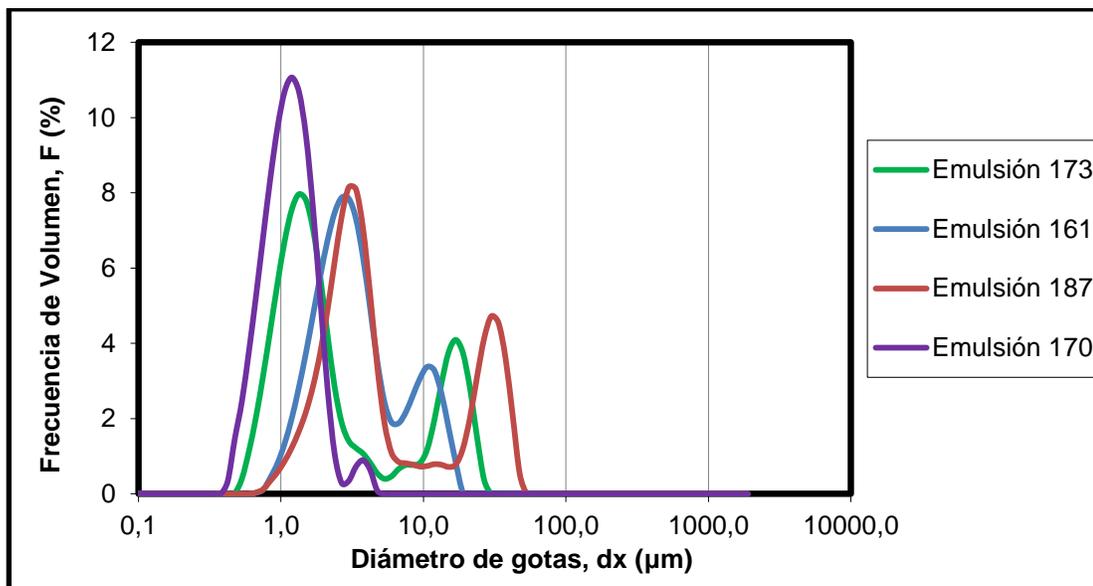


Gráfico N° 6 Distribución de tamaño de gotas para las emulsiones N° 173, N° 161, N° 170 y N° 187.

Es importante destacar que no todas las emulsiones realizadas sin membranas tuvieron DTG bimodales, tal es el caso de la emulsión N° 170 la cual presentó un valor bajo de span (1,05) teniendo una DTG monodispersa, tal resultado es interesante debido a que se logran obtener emulsiones O/W diluidas monodispersas con el solo uso del soporte del módulo de membranas, bajo condiciones controladas de la ΔP_{TM} y velocidad de flujo cruzado de la fase continua.

4.6 VISCOSIDAD

Para cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas, se realizó un estudio reológico siguiendo los procedimientos de la sección 3.5.2 de la metodología, donde se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla N° 12.

Tabla N° 12 Análisis del comportamiento reológico de las emulsiones O/W diluidas

Emulsión N°	Viscosidad o viscosidad aparente, μ (cP)	Porcentaje de paridad, P (%)	Tipo de fluido
153	1,62	12,23	No newtoniano
154	1,23	8,72	
155	1,12	7,92	Newtoniano
156	1,15	7,99	
157	1,57	12,65	No newtoniano
158	1,05	8,33	
159	2,28	10,58	
160	1,39	10,48	
161	1,24	10,19	
162	2,08	9,00	
163	1,38	8,80	
164	1,21	8,33	
165	1,27	9,10	
166	1,50	10,23	
167	1,32	8,17	No newtoniano
168	1,20	7,61	Newtoniano
169	1,20	8,16	
170	1,33	8,99	
171	1,27	8,72	
172	1,24	9,11	No newtoniano
173	1,28	10,47	
174	2,29	10,84	
175	3,28	12,12	
176	1,24	8,51	Newtoniano
177	1,06	8,69	No newtoniano
179	1,54	12,20	No newtoniano
180	1,88	12,01	
181	1,70	11,13	Newtoniano
182	2,12	16,2	No newtoniano
183	1,31	11,2	
184	1,24	9,83	
185	1,22	8,41	
186	1,23	9,25	
187	1,51	7,6	
188	1,53	9,56	

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3

La Tabla N° 12 muestra el estudio reológico de cada una de las emulsiones O/W diluidas producidas, así como el tipo de fluido que presentan, siendo estos newtonianos o no newtonianos. Puede observarse de esta manera que los valores de viscosidad para las emulsiones correspondientes a la formulación N° 1 presentan en general valores bajos (1,05-1,43) cP, con algunas excepciones (emulsiones N° 159, N° 162 y N° 174), lo cual es completamente lógico debido al bajo contenido de fase interna que presentan lo cual se muestra en la Tabla N° 10. En el caso de la formulación N° 2 y N° 3 se pueden observar valores de viscosidad un poco más altos (1,43-3,28) cP, debido a que estas formulaciones presentan un contenido mayor de fase interna.

Cabe destacar que algunas de las emulsiones analizadas, bajo el estudio reológico, presentan un error asociado, debido a que mostraban un porcentaje de paridad menor al 10 %, y para garantizar la confiabilidad de los resultados el intervalo del mismo debe encontrarse entre 10-100%, de igual manera otra de las limitantes asociadas radica en el hecho que el equipo está diseñado para medir viscosidades mayores a 1,5 cP. De esta manera, para garantizar la veracidad de los resultados obtenidos, en el caso de emulsiones que presentaron tanto el porcentaje de paridad menor a 10 % como valores de viscosidad menores a 1,5 cP, se midió su viscosidad empleando el viscosímetro de Oswaldt (sin importar su comportamiento newtoniano o no newtoniano), las emulsiones analizadas están resaltadas con celdas de color verde en la Tabla N° 11 y se muestra la verificación del valor de viscosidad en la Tabla N° 13 mostrada a continuación.

Tabla N° 13 Verificación de la viscosidad de las emulsiones O/W diluidas

Emulsiones N°	Viscosidad o viscosidad aparente, μ (cP)		
	Reómetro digital de Brookfield DV III Ultra	Viscosímetro de Oswaldt para fluidos transparentes (75)	Porcentaje de desviación, (%)
157	1,62	1,30	19,75
159	2,28	1,29	43,42
162	2,08	1,26	39,42
166	1,50	1,27	15,33
174	2,29	1,33	41,92
175	3,28	1,40	57,32
183	1,31	1,70	-29,77
184	1,24	1,83	-47,58

Puede observarse en la Tabla N° 13 algunos cambios en los valores de la viscosidad, por ejemplo en las emulsiones N° 185 y N° 186, en las que a pesar de tener un contenido de fase interna mayor que las emulsiones en las que se empleó la formulación N° 1 estaba mostrando valores bajos de viscosidad mediante el análisis reológico, y al ser medidas con el viscosímetro de Oswaldt mostró un resultado mucho más coherente en función del contenido de fase interna; pero en general los valores de las demás emulsiones verificadas mostraron un porcentaje de desviación elevado.

En base al procedimiento experimental para la determinación de las viscosidades de las emulsiones O/W diluidas (sección 3.5.2), se muestra el Gráfico N° 7.

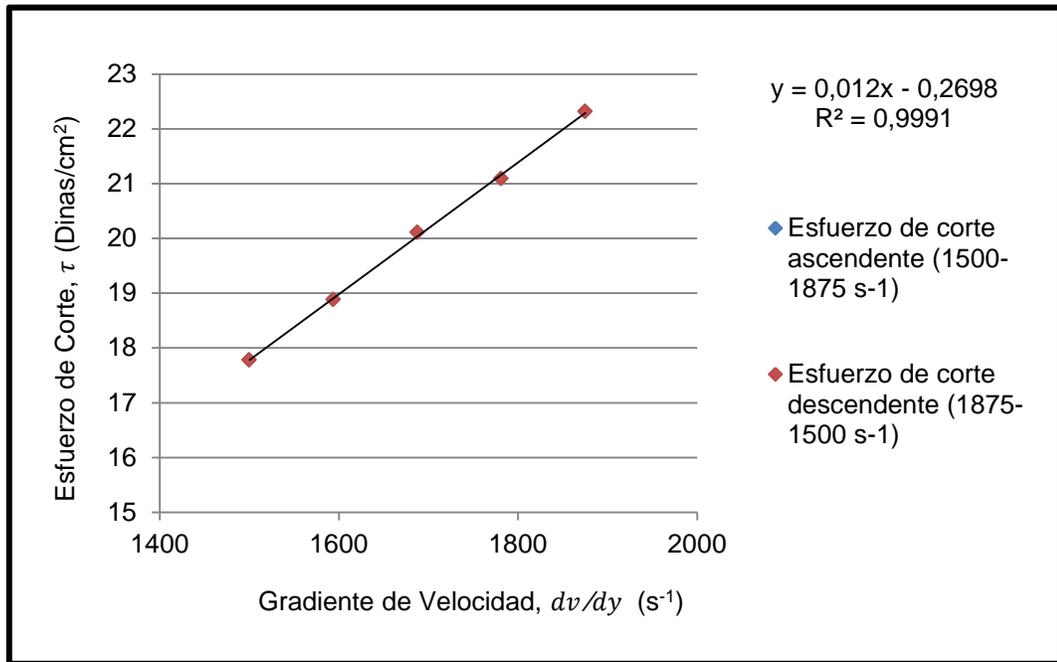


Gráfico N° 7 Determinación de la viscosidad y tipo de fluido para la emulsión O/W diluida 168.

El Gráfico N° 7 muestra el ajuste lineal del esfuerzo de corte en función del gradiente de velocidad para la emulsión diluida O/W N° 168, con el cual se obtiene una línea recta que pasa por el origen, mostrando que el fluido en estudio presenta un comportamiento Newtoniano. Otra manera de verificar dicho comportamiento se puede observar en el Gráfico N° 8.

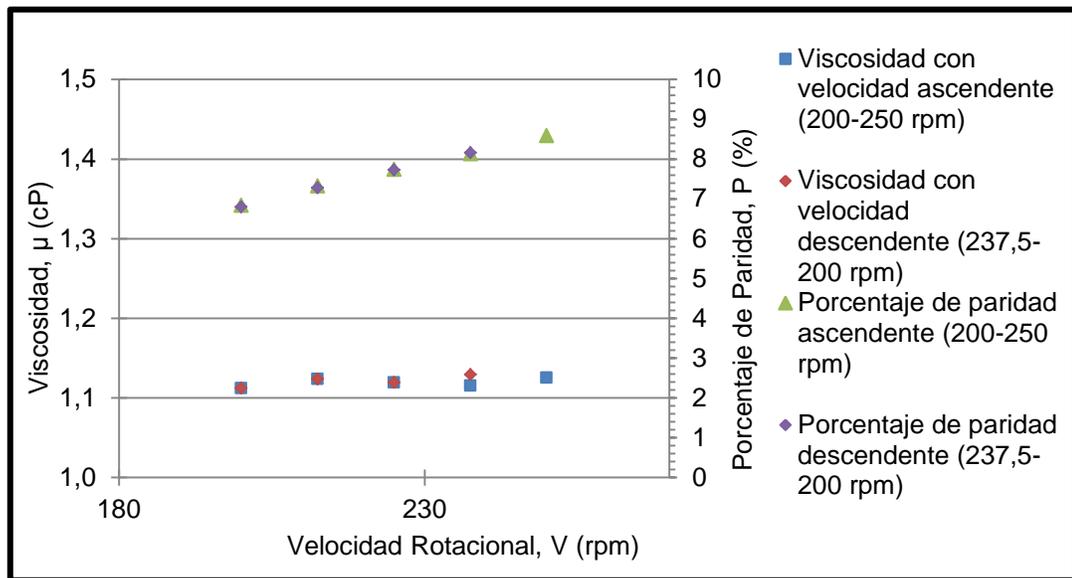


Gráfico N° 8 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema de la emulsión O/W diluida N° 168.

El Gráfico N° 8 muestra el efecto de la velocidad rotacional en la viscosidad de la emulsión O/W diluida N° 168, en la cual debe apreciarse que los datos se acoplan aproximadamente a una línea horizontal o de altura constante paralela al eje de las equis, lo cual muestra que la viscosidad permanece invariable ante los cambios de velocidad rotacional del sistema, comportamiento propio de los fluidos Newtonianos. Cabe destacar que el porcentaje de paridad es bajo (menor a 10 %), lo que trajo inconsistencias en las mediciones realizadas, dado que para garantizar la confiabilidad de los resultados el intervalo del mismo debe estar entre (10-100) %. En este caso no quiere decir que el valor sea errado sino que el equipo está diseñado para medir viscosidades entre 1,5-32700 cP empleando el husillo CP 40, de manera que se corroboró el valor obtenido empleando el viscosímetro de Oswaldt.

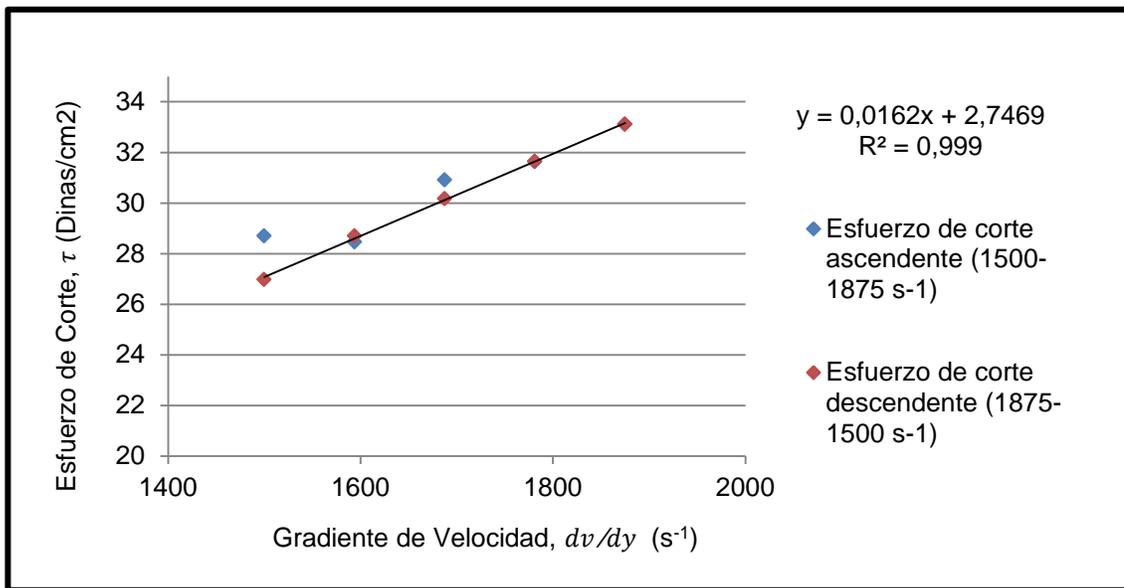


Gráfico N° 9 Determinación de la viscosidad y tipo de fluido para la emulsión N° 154

El Gráfico N° 9 muestra el comportamiento no newtoniano de la emulsión N° 154 al observarse que en el gráfico esfuerzo de corte en función del gradiente de velocidad se ajusta a una línea recta que no pasa por el origen, teniendo como punto de corte $y=2,7469$. Además de esto, puede observarse en el Gráfico N° 10, la viscosidad de la emulsión en función de la velocidad de rotación, donde ajuste asociado no es una línea horizontal paralela al eje de las equis, es decir, la viscosidad varía (1,57-1,91) cP, a medida que cambia la velocidad rotacional, comportamiento propio de los fluidos no newtonianos, específicamente se comporta como un plástico de Bingham (sección 2.2.1).

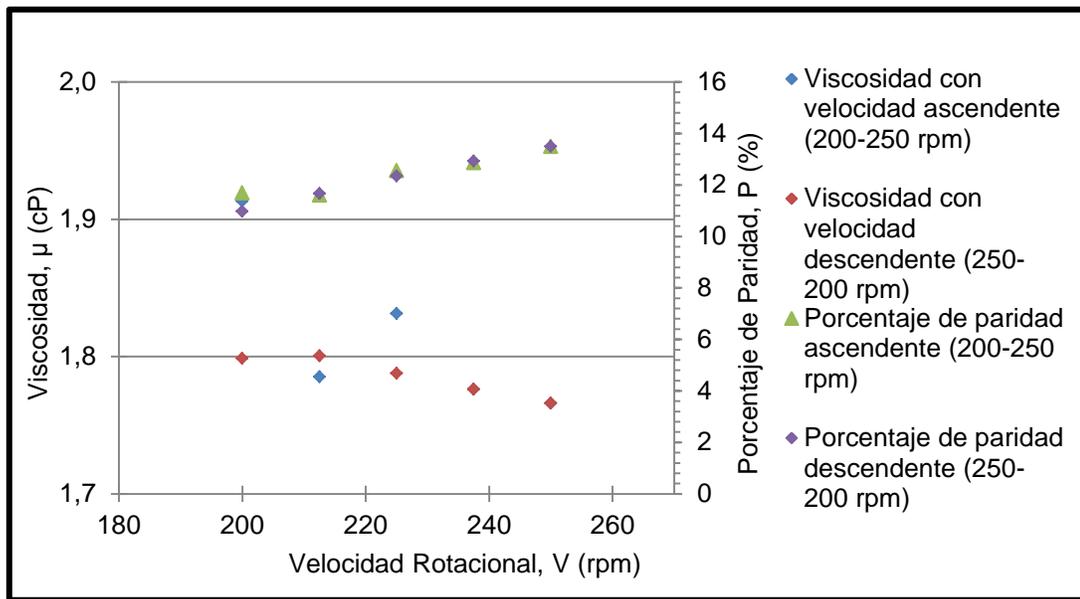


Gráfico N° 10 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema en la emulsión N° 154.

En el Gráfico N° 10 se observa además que el porcentaje de paridad es superior a 10 % de esta manera se tiene que los resultados obtenidos son confiables, dado que el valor de la viscosidad aparente se encuentra en el intervalo de medición del equipo utilizado.

4.7 ESTABILIDAD

Al momento de analizar la estabilidad de las emulsiones O/W diluidas, con el objetivo de observar la calidad de las mismas, se obtuvo un conjunto de resultados en los que dependiendo del control de la ΔP_{TM} presente al momento de producirlas, se obtenían emulsiones estables o inestables.

Tabla N° 14 Estabilidad de las emulsiones O/W diluidas

Emulsión N°	Promedio de la transmisión de la luz en t=0, T ₀ (%)	Promedio de la transmisión de la luz en t=t, T _t (%)	Diferencia del promedio de la transmisión de la luz, ΔT (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=0, BS ₀ (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=t, BS _t (%)	Diferencia del promedio de la retrodispersión de la luz, ΔBS (%)
153	0,0	1,6	1,6	51,2	49,3	1,9
154	0,0	0,2	0,2	33,7	31,8	1,9
155	0,0	1,0	1,0	24,5	22,1	2,4
156	0,0	2,3	2,3	19,0	54,9	35,9
157	0,0	6,8	6,8	28,0	53,8	25,8
158	0,0	2,8	2,8	33,9	64,1	30,2
159	0,0	0,3	0,3	61,0	54,8	6,1
160	0,0	0,8	0,8	40,3	56,0	15,8
161	0,0	0,3	0,3	40,6	56,2	15,6
162	0,0	0,1	0,1	38,0	53,7	15,7
163	0,0	1,8	1,8	41,0	55,1	14,2
164	0,0	1,9	1,8	40,5	53,8	13,3
165	0,0	0,0	0,0	48,5	53,5	5,0
166	0,0	0,0	0,0	47,3	50,7	3,4
167	0,0	0,5	0,5	38,7	54,0	15,3
168	0,0	0,1	0,1	65,0	53,5	11,5
169	0,0	0,0	0,0	43,6	56,6	13,0
170	0,0	0,8	0,8	57,7	61,0	3,4
171	0,0	3,2	3,2	39,6	53,3	13,7
172	0,0	0,4	0,4	57,3	67,3	10,0
173	0,0	0,0	0,0	53,3	57,1	3,8
174	0,0	0,0	0,0	56,0	69,7	13,7
175	0,0	0,0	0,0	51,8	61,2	9,5
176	0,0	0,0	0,0	50,3	62,6	12,3
177	0,0	0,0	0,0	56,4	64,0	7,6
179	0,0	0,0	0,0	75,6	79,9	4,4
180	0,0	0,3	0,3	74,0	76,8	2,8
181	0,0	0,1	0,1	74,0	72,5	1,5
182	0,0	1,2	1,2	72,4	74,3	1,9
183	0,0	0,0	0,0	67,5	70,3	2,8
184	0,0	0,4	0,4	71,0	74,3	3,3

Tabla N° 14 Estabilidad de las emulsiones O/W diluidas (Continuación)

Emulsión N°	Promedio de la transmisión de la luz en t=0, T ₀ (%)	Promedio de la transmisión de la luz en t=t, T _t (%)	Diferencia del promedio de la transmisión de la luz, ΔT (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=0, BS ₀ (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=t, BS _t (%)	Diferencia del promedio de la retrodispersión de la luz, ΔBS (%)
185	0,0	0,7	0,7	72,1	73,2	1,1
186	0,0	0,3	0,3	70,8	74,8	4,0
187	0,0	2,9	2,9	49,0	34,9	14,1
188	0,0	0,6	0,6	61,5	63,6	2,1

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5.3 de la metodología, la Tabla N° 14 muestra los resultados obtenidos en función del análisis de estabilidad realizado a las emulsiones O/W diluidas, donde se muestra el promedio de la luz transmitida y retrodispersada al inicio de la prueba (t=0) y al final de la misma (t=t=1 hora), del mismo modo se muestra el valor absoluto de la diferencia entre ambos valores, con la finalidad de establecer el criterio de la estabilidad de las emulsiones, el cual, para emulsiones estables consiste en encontrar aquellos valores de la diferencia del promedio de la luz transmitida (ΔT) menores a 1% (clarificación baja o nula) y de la diferencia del promedio de la luz retrodispersada (ΔBS) menores a 15% (cremado bajo o nulo), presentándose emulsiones inestables cuando se encuentren valores mayores a estos. De esta manera la Tabla N° 14 muestra en las celdas resaltadas en color verde las emulsiones estables y las resaltadas en rosado las emulsiones inestables.

Con la finalidad de analizar el comportamiento de una de las emulsiones O/W diluida estable, se muestran los Gráficos N° 11 y N° 13, cuando varía el porcentaje de transmisión (TR) y el porcentaje de retrodispersión de la luz (BS) a lo largo de la longitud del tubo (L) que contiene la emulsión, a medida que pasa el tiempo de la prueba, además de esto se delimitan 3 zonas, la

zona 1 y zona 2, donde generalmente se observa un porcentaje de emulsión clarificada y la zona 3 donde se observa un porcentaje de emulsión cremada.

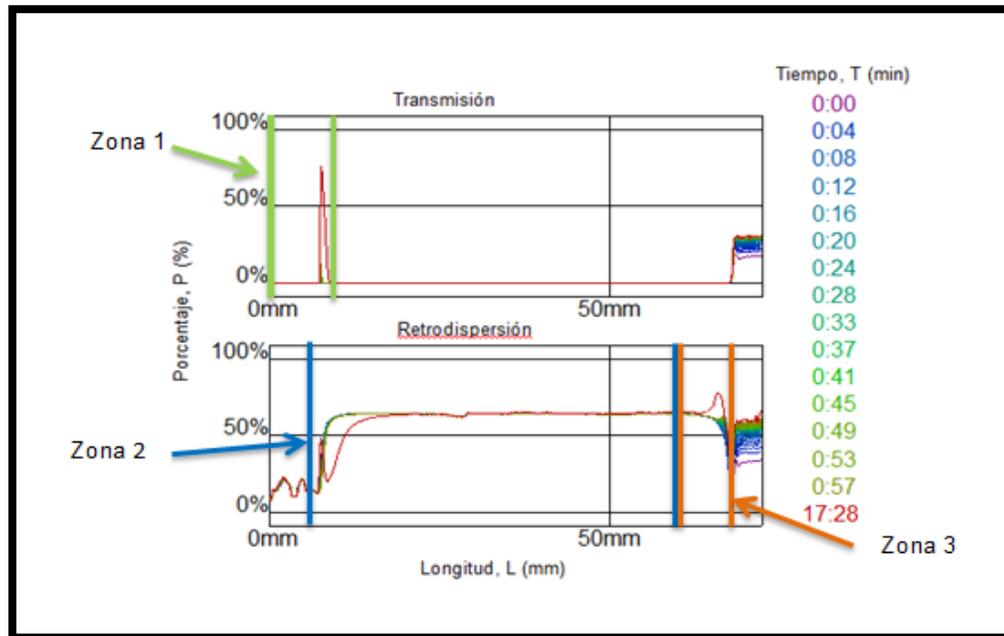


Gráfico N° 11 Estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 170 en función de las zonas de interés

El Gráfico N° 11 muestra la zona 1 donde se produce la transmisión de la luz, delimitada entre (7,12-15,1) mm, donde la luz logra atravesar la emulsión, debido a que la cantidad de la misma está clarificada en dicha longitud del tubo, es decir, las gotas de aceite han migrado de manera ascendente a lo largo del tubo, de manera que el paso de la luz se facilita en esa zona, cabe destacar que a partir de la zona 1, la transmisión de la luz es nula, debido a que las gotas presentes en el resto del tubo, impiden el paso de luz. La zona 2 donde se presenta la retrodispersión de la luz (6,88-53,8) mm, se muestra que la luz retrodispersada disminuye al inicio de la misma y luego aumenta hasta mantenerse constante, debido a que la migración de las gotas de aceite impiden el paso de luz poco a poco hasta llegar a la zona 3 (53,8-61,1) mm donde la luz se retrodispersa en mayor proporción debido a que en esta zona se “concentra” la emulsión, es decir, hay mayor cantidad de gotas de

aceite que se han segregado, ocurriendo el cremado de la emulsión, pero en una longitud muy estrecha. De esta manera se puede observar que las longitudes del tubo donde la emulsión ha clarificado y cremado son pequeñas, mostrando esto, estabilidad en la emulsión producida.

A continuación se muestra el Gráfico N° 12 el cual permite observar el promedio de la luz transmitida en la zona 1 y de la luz retrodispersada en las zonas 2 y 3 en función del tiempo para la emulsión O/W diluida N° 170.

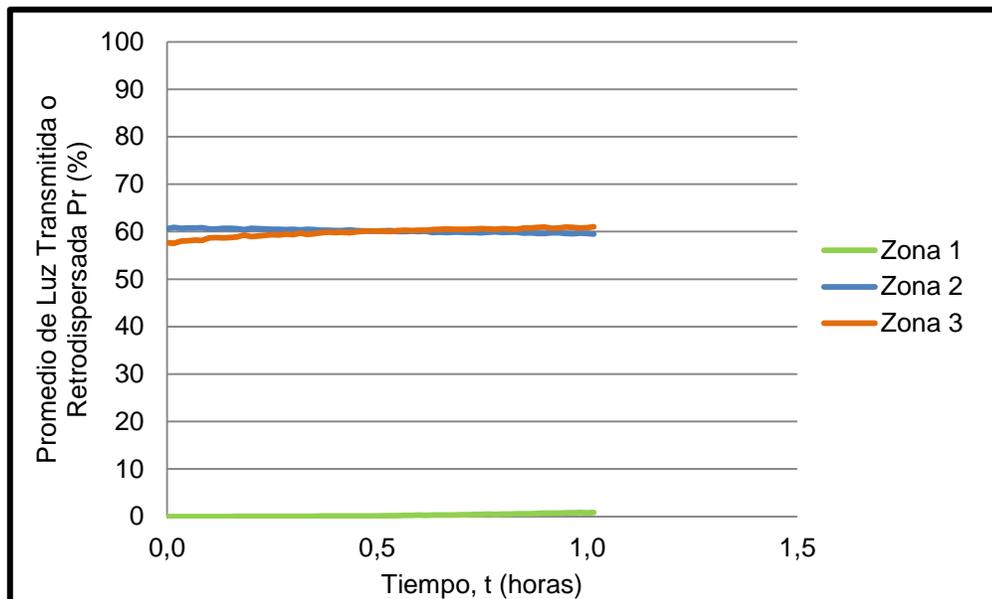


Gráfico N° 12 Efecto de la estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 170 en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.

El Gráfico N° 12 muestra que el promedio de luz transmitida con el paso del tiempo en la zona 1 es prácticamente cero (0), solo se observa un pequeño cambio media hora después del inicio de la prueba, que obedece a la clarificación observada en el fondo del tubo, debido a que con el paso del tiempo algunas gotas de aceite migraron de manera ascendente por el mismo. Para la zona 2 y la zona 3 se observa que las curvas están prácticamente superpuestas, mostrando que el paso de luz en función del tiempo permanece relativamente constante, lo cual era lo esperado debido a que físicamente la segregación de las zonas no era muy marcada, de

manera que la emulsión es bastante estable. Aunado a esto, la emulsión O/W diluida N° 173 se produjo bajo condiciones de operación controladas, mostrando una DTG monodispersa y lógicamente una estabilidad adecuada. De manera análoga al análisis anterior, se muestra el comportamiento inestable de la emulsión N° 158 en el Gráfico N° 13, en el cual se muestra la zona 1, donde se presenta la transmisión de la luz, delimitada entre (7,13-8,99) mm de la emulsión O/W diluida 158, donde ocurre una clarificación debido a la migración de las gotas de aceite a la parte superior del tubo que contiene a la emulsión. La zona 2 donde se presenta la retrodispersión de luz, muestra que el porcentaje de luz retrodispersada es bajo, debido a que en esa zona la emulsión esta clarificada y por lo tanto la retrodispersión de la luz es mínima, luego de esta zona se observa un incremento de la retrodispersión de la luz hasta llegar a la zona 3 donde, la luz se retrodispersa en un porcentaje mayor debido a la presencia de gotas de aceite en esta zona que no permiten el paso de la luz, dado que se tiene la presencia de un cremado, mostrando esto que la emulsión no es estable pues los porcentajes de retrodispersión varían notablemente (33,7-64,1) % a lo largo de la zona 3.

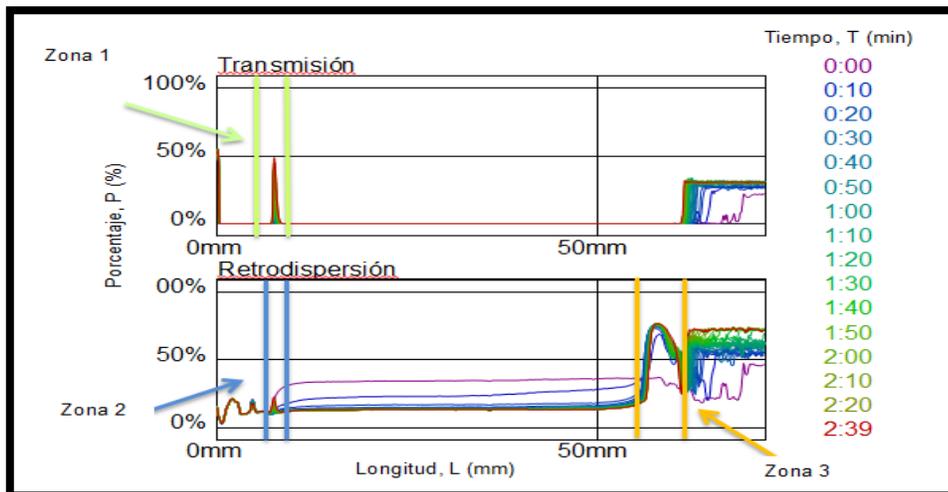


Gráfico N° 13 Estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 158 en función de las zonas de interés.

En el Gráfico N° 14 se puede observar que la luz transmitida a través de la emulsión se incrementa a medida que pasa el tiempo, es decir, a mayor tiempo, las gotas de aceite van migrando de manera ascendente permitiendo que la emulsión clarifique en el fondo del tubo que contiene la emulsión y el paso de la luz sea cada vez mayor. En la zona 2 puede observarse análogamente que la luz retrodispersada disminuye a medida que aumenta el tiempo debido a la clarificación en el fondo del tubo; y en la zona 3 la luz retrodispersada aumenta a medida que pasa el tiempo, debido a que la emulsión se “concentra” en la parte superior del tubo debido a la migración de las gotas de aceite formando una zona cremada, dado que las cantidades promedio de la luz retrodispersada de la zona 2 y de la zona 3 presentan tendencias opuestas y varían en función del tiempo, la emulsión no es estable. Este resultado era el esperado, debido a que en el momento de la producción de la emulsión hubo dificultades al controlar la diferencia de presión transmembrana y el tiempo de la prueba fue muy rápido (1 min), trayendo como resultado que la DTG resultara bimodal y por ende no fuera estable.

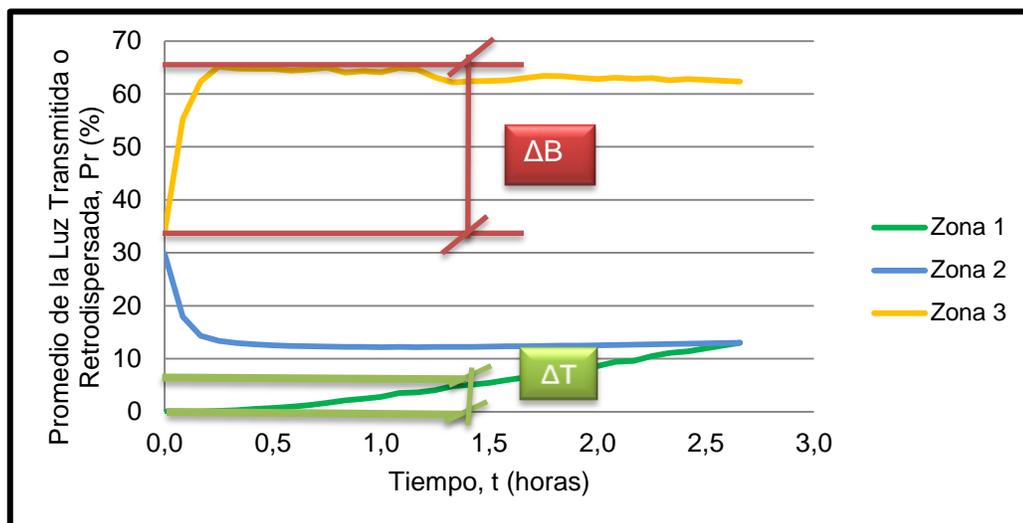


Gráfico N° 14 Efecto de la estabilidad de la emulsión O/W diluida N° 158 en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.

4.8 CONDUCTIVIDAD

La conductividad de las emulsiones diluidas producidas fue medida con dos instrumentos a fin de corroborar los resultados obtenidos: el conductímetro Orion 3 Star y el conductímetro HANNA, los cuales miden la conductividad en base a la corriente medida y la Ley de Ohm.

En la Tabla N° 15 se muestran los valores de la conductividad de las emulsiones O/W diluidas producidas bajo diferentes condiciones de operación, donde el menor valor reportado fue 40,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ correspondiente a la emulsión N° 182 y el valor mayor fue 7530,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la emulsión N° 188. Dichos resultados muestran que las emulsiones obtenidas son O/W dado que presentan conductividades mayores a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, característica propia de las emulsiones de este tipo (Salager, 1999).

Además de esto, puede observarse el efecto de la formulación en las variaciones de los valores de la conductividad, en el caso de la formulación N° 1 presentan un intervalo de conductividad entre (60,5-103,3) $\mu\text{S}/\text{cm}$, para la formulación N° 2 un intervalo de conductividad entre (40,7-89,60) $\mu\text{S}/\text{cm}$ y finalmente para la formulación N° 3 un intervalo de (7160,0-7530,0) $\mu\text{S}/\text{cm}$. Observando los valores de las conductividades de las emulsiones producidas con las formulaciones N° 1 y N° 2, se puede decir, que varían dependiendo del contenido de fase interna de las mismas (Tabla N° 9), dado que para la formulación N° 1 el contenido de fase interna es menor que en la formulación N° 2, y por ende presenta mayor cantidad de fase acuosa, lo que le permite tener una conductividad mayor, por ser el agua conductora de electricidad. En el caso de las elevadas conductividades de las emulsiones O/W producidas que emplean la formulación N° 3 se debe a la presencia en las mismas de un electrolito (NaCl).

Tabla N° 15 Conductividad de las emulsiones diluidas O/W a una temperatura de 23,5 °C

Emulsiones N°	Conductímetro HANNA, k (μS/cm)	Conductímetro Orion 3 Star, k (μS/cm)	Diferencia de conductividad, Δk (μS/cm)
153	60,50	62,60	2,10
154	91,90	96,90	5,00
155	95,20	101,20	6,00
156	96,90	103,30	6,40
157	91,50	97,40	5,90
158	86,10	92,90	6,80
159	85,40	89,70	4,30
160	84,70	91,10	6,40
161	78,50	84,50	6,00
162	80,60	84,60	4,00
163	77,60	79,90	2,30
164	81,00	86,40	5,40
165	85,60	85,60	0,00
166	83,30	88,40	5,10
167	81,50	87,50	6,00
168	81,90	79,60	2,30
169	75,20	80,40	5,20
170	83,20	88,00	4,80
171	62,10	66,00	3,90
172	77,80	87,40	9,60
173	79,30	87,20	7,90
174	89,00	96,10	7,10
175	89,40	96,40	7,00
176	87,40	94,10	6,70
177	86,60	94,00	7,40
179	68,70	72,40	3,70
180	71,80	75,80	4,00
181	81,00	89,60	8,60
182	40,80	43,60	2,80
183	76,60	81,10	4,50
184	72,10	76,70	4,60
185	74,50	79,40	4,90
186	77,50	82,30	4,80
187	-	0,01	-
188	-	0,01	-

Código de colores. Naranja: formulación 1; azul: formulación 2; morado: formulación 3

El Gráfico N° 15 muestra la relación de las conductividades de las emulsiones O/W diluidas producidas, al ser medidas por los dos conductímetros nombrados anteriormente, teniendo que, todos los valores se sitúan sobre la línea de paridad, significando que con el conductímetro Orion 3 Star las conductividades son mayores a las obtenidas con el conductímetro Hanna, y que el promedio de la diferencia de ambos valores para la conductividad de las emulsiones es de 5,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, generada por la diferencia del intervalo de medición y temperatura de ambos instrumentos.

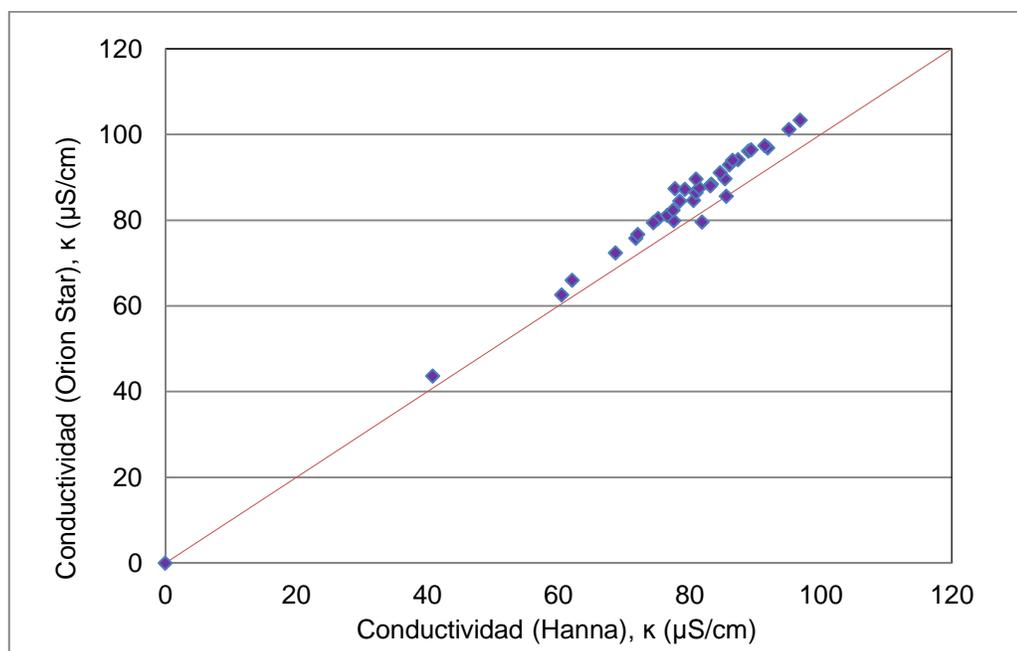


Gráfico N° 15 Comparación entre las conductividades de las emulsiones O/W diluidas producidas con el conductímetro Orion 3 Star y el conductímetro Hanna.

4.9 PRODUCCIÓN DE EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

Con la finalidad de concentrar las emulsiones O/W diluidas producidas con las condiciones de operación fijadas mediante el empleo de membranas de PVDF hidrófilas de 0,45 μm , y realizar la microfiltración de las mismas se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla N° 16.

Tabla N° 16 Propiedades de las emulsiones O/W concentradas a partir de las emulsiones O/W diluidas producidas empleando la formulación N° 1 y membranas distintas.

Membrana	Emulsión	Presión a la entrada módulo, Pe (bar)	Presión a la salida módulo, Ps (bar)	Conductividad κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DTG			Span
					d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	
PVDF 0,22 μm	Original	-	-	69,7	2,0	14,8	33,6	2,1
	Permeado 1	2,5	1,5	92,7	1,6	3,5	9,8	2,4
	Permeado 2	1	0	92,8	1,6	3,0	7,2	1,9
	Permeado 3	2	0,5	91,2	1,5	2,7	5,0	1,3
Ester de Celulosa 0,22 μm	Original	-	-	77,6	1,3	2,3	15,4	6,0
	Permeado 1	2,8	2	86,2	0,7	1,0	1,5	0,8
	Permeado 2	3,5	2,5	82,4	0,7	1,1	1,6	0,8
	Permeado 3	4	3	83,3	0,7	1,1	1,5	0,8
Nylon 0,45 μm	Original	-	-	70,2	1,2	2,2	7,6	2,9
	Permeado 1	1,5	1	82,1	1,0	1,6	3,4	1,5
	Permeado 2	2,5	1,5	80,9	0,9	1,4	2,5	1,1
	Permeado 3	3,1	2	80,6	0,9	1,4	2,1	0,9

Al observar los valores mostrados en la Tabla N° 16, se puede apreciar que la conductividad de cada uno de los permeados realizados, con cada una de las 3 membranas utilizadas, son mayores a los valores de las conductividades de las emulsiones originales, lo cual es un resultado completamente lógico dado que lo esperado es que el permeado presente una mayor cantidad de agua que la emulsión original, y aunque a simple vista esto no podía ser determinado, el hecho que presentara valores de conductividad mayores a las emulsiones originales, mostraba que el agua estaba atravesando los poros de la membrana, no obstante, no era lo único que atravesaba la membrana, pues visualmente se observaba que el

permeado no era transparente sino que tenía el color de la emulsión original, con el paso del tiempo, y al variar las condiciones de operación; por ello se realizó la DTG para cada uno de los casos, mostrando como resultado que a medida que se aumentaba la presión a la salida del módulo, el Span disminuía, de la misma manera en que la distribución de tamaño de gotas se hacía cada vez más estrecha, por lo tanto se tiene que realmente no se estaba concentrando la emulsión O/W sino que se estaba filtrando y de esta manera el tamaño de las gotas de aceite inmersas en la emulsión inicial disminuían, a medida que se producía el proceso de microfiltración a través de los poros de menor diámetro de cada membrana utilizada.

Luego de encontrar que las emulsiones O/W diluidas empleando las formulaciones N° 1 y N° 2 no pudieron ser concentradas, se realizó la microfiltración de las emulsiones O/W diluidas producidas al emplear la formulación N° 3, utilizando la membrana de éster de celulosa de 0,22 μm y las condiciones de operación mostradas en la Tabla N° 16. Visualmente se encontró que el permeado presentaba un flujo transparente, y el retentado mantenía el aspecto de la emulsión alimentada, mostrando esto, que se estaba retirando agua de la emulsión alimentada y por lo tanto la emulsión se estaba concentrando, esto puede apreciarse en la Figura N° 15.

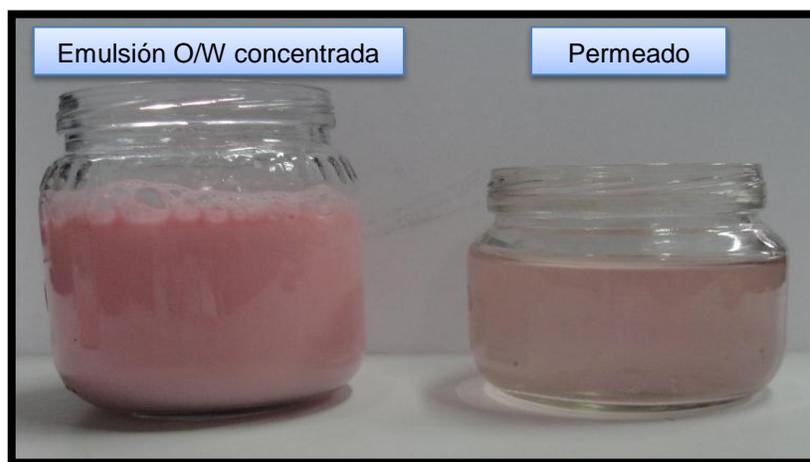


Figura N° 15 Apariencia del permeado y la emulsión O/W concentrada N° 187c obtenida en el proceso de microfiltración.

Cabe destacar que el flujo del permeado era bastante bajo (fluía por las paredes del tanque) mientras que el flujo del retentado presentaba un caudal mucho mayor, lo cual puede ser observado en la Figura N° 16.

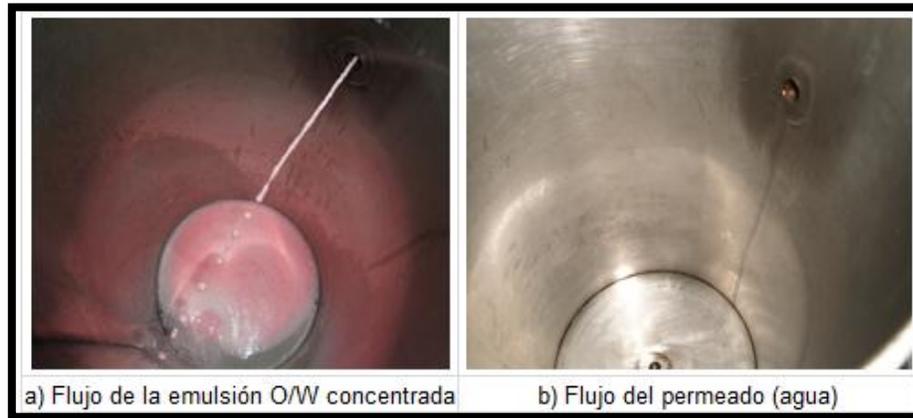


Figura N° 16 Flujos de permeado y emulsión O/W concentrada

Luego de la apreciación visual al finalizar la prueba se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla N° 17, donde se muestran las condiciones de operación bajo las cuales se produjo la concentración de las emulsiones O/W diluidas y los resultados obtenidos. Se puede observar que los valores de la conductividad del permeado (análogo a la corriente de fase acuosa retirada) tanto para la emulsión N° 187 como para la N° 188, en función de la conductividad de la emulsión original disminuyeron, lo cual es completamente lógico, al haber retirado una cantidad considerable de fase acuosa (50,00-59,88) % p/p de la emulsión original. También puede observarse que en la corriente de retentado o emulsión concentrada, disminuyen los diámetros de gotas y el span asociado en comparación a los valores que presenta la emulsión original, afinando la emulsión.

Tabla N° 17 Resultados obtenidos en la producción de emulsiones O/W concentradas

Propiedades	Emulsiones N°			
	187	187 c	188	188 c
Presión a la entrada del módulo, P_e (bar)	2,00	4,50	3,40	4,50
Presión a la salida del módulo, P_s (bar)	1,50	3,20	2,50	3,20
Presión del permeado, P_p (bar)	-	0,10	-	0,10
Diferencia de presión transmembrana, ΔP_{TM} (bar)	0,25	3,95	0,25	3,95
d_{10} (μm)	1,79	1,49	1,45	1,50
d_{50} (μm)	3,65	3,05	2,36	3,07
d_{90} (μm)	32,31	3,07	11,71	6,80
Span	8,37	2,00	4,35	1,73
Conductividad emulsión original, k (mS/cm)	7,16	-	7,53	-
Conductividad permeado, k (mS/cm)	-	6,86	-	7,12
Conductividad emulsión concentrada, k (mS/cm)	-	4,81	-	4,92
Cantidad de agua retirada, % p/p	-	59,88	-	50,00
Viscosidad o viscosidad aparente, μ (cP)	1,51	1,87	1,53	1,82

4.10 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTAS DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

Dado que se realizó una DTG a cada una de las emulsiones concentradas producidas, se puede observar que aparte de retirar agua en el proceso de microfiltración, también ocurrió un filtrado de la misma debido a que hubo una disminución del diámetro de gotas, que puede ser observada en el span obtenido mostrado en la Tabla N° 17 y en la comparación de la DTG de una de las emulsiones O/W concentradas (N° 187c), en función de la DTG de la emulsión O/W diluida N° 187, la cual se muestra en el Gráfico N° 16.

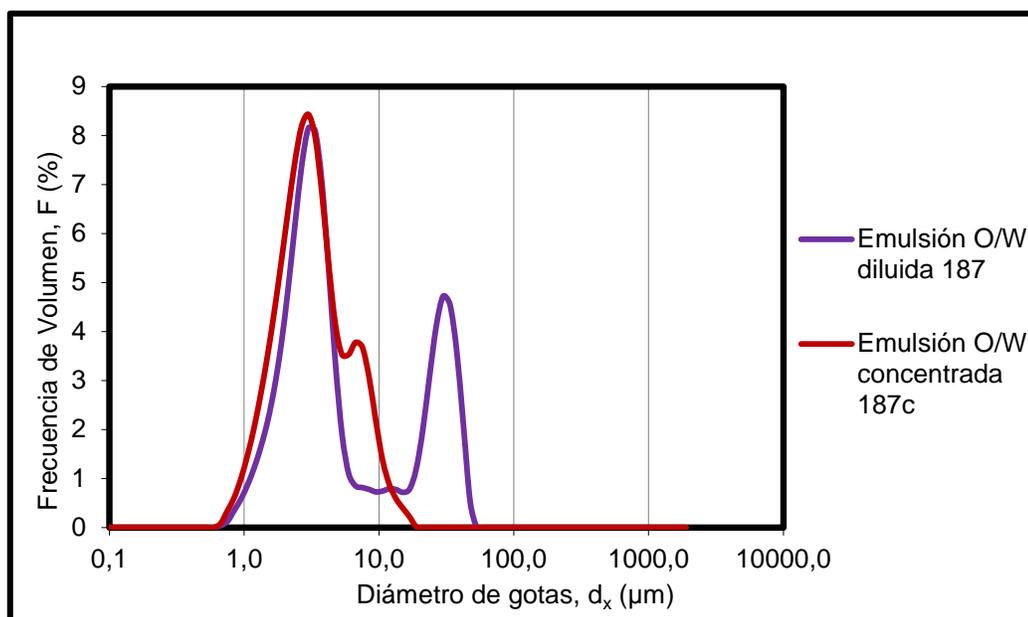


Gráfico N° 16 Comparación de las DTG de la emulsión O/W diluida N° 187 y la emulsión O/W concentrada N° 187c.

El Gráfico N° 16 muestra como luego de concentrar la emulsión O/W diluida N° 187 se consigue reducir el tamaño de gotas y el comportamiento bimodal va desapareciendo al realizar la microfiltración hasta obtener un comportamiento cercano a una DTG monodispersa.

4.11 VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

Cabe destacar que las emulsiones concentradas producidas presentan una viscosidad mayor que las emulsiones originales, lo cual se observa en la Tabla N° 18, siendo un resultado completamente lógico, dado que existe una menor cantidad de agua con el mismo contenido de aceite, el cual, al ser más viscoso que esta, le otorga una mayor viscosidad a la emulsión.

Tabla N° 18 Viscosidades de las emulsiones O/W concentradas y diluidas y de fases involucradas.

Componente	Viscosidad, μ (cP)
Emulsión N° 187	1,15
Emulsión N° 187 c	1,87
Emulsión N° 188	1,53
Emulsión N° 188 c	1,89

Tabla N° 18 Viscosidades de las emulsiones O/W concentradas y diluidas y de fases involucradas (Continuación)

Componente	Viscosidad, μ (cP)
Fase Acuosa (NFE-10 y agua destilada)	1,06
Fase Acuosa (SDS y agua destilada)	0,93
Fase oleosa (Queroseno)	1,34

Con la finalidad de analizar el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad rotacional de las emulsiones O/W concentradas se muestra el Gráfico N° 17, el cual se realizó para la emulsión N° 187c.

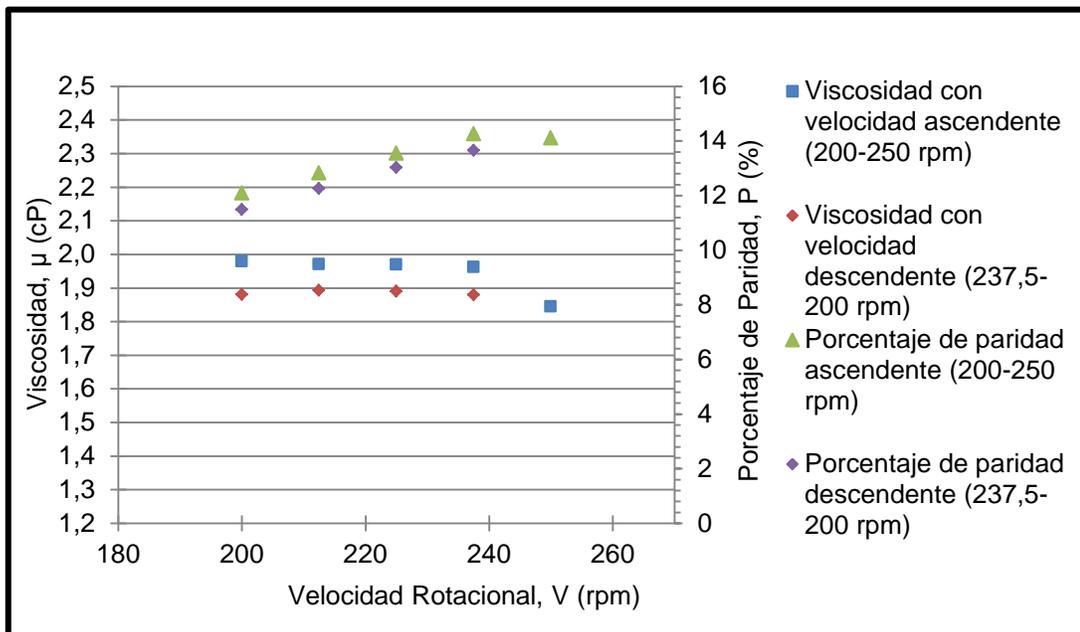


Gráfico N° 17 Variación de la viscosidad ante cambios de la velocidad rotacional del sistema en la emulsión O/W concentrada N° 187c.

El Gráfico N° 17 muestra que el ajuste asociado es aproximadamente una horizontal paralela al eje de las equis, es decir, la viscosidad no varía ampliamente a medida que cambia la velocidad rotacional, comportamiento propio de los fluidos newtonianos, de esta manera, se tiene que la emulsión N° 187c es un fluido newtoniano. Análogamente aunque no se presentará la gráfica de la emulsión O/W concentrada N° 188c, esta exhibe el mismo comportamiento que la emulsión O/W concentrada N° 187c.

4.12 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/W CONCENTRADAS

El Gráfico N° 18 muestra la variación de la transmisión y retrodispersión de la luz en función de la longitud del tubo que contiene a la emulsión N° 188c, dentro del cual se puede observar que la transmisión de la luz es prácticamente nula, lo cual es positivo, debido a que muestra que no hay clarificación en la zona 1, y esto se apoya en el hecho que la retrodispersión de la luz en la zona 2 y zona 3 es prácticamente la misma, lo que muestra que la emulsión es bastante estable, al no haber una capa de fluido cremado, además de no tener señales de haberse separado la emulsión (visualmente).

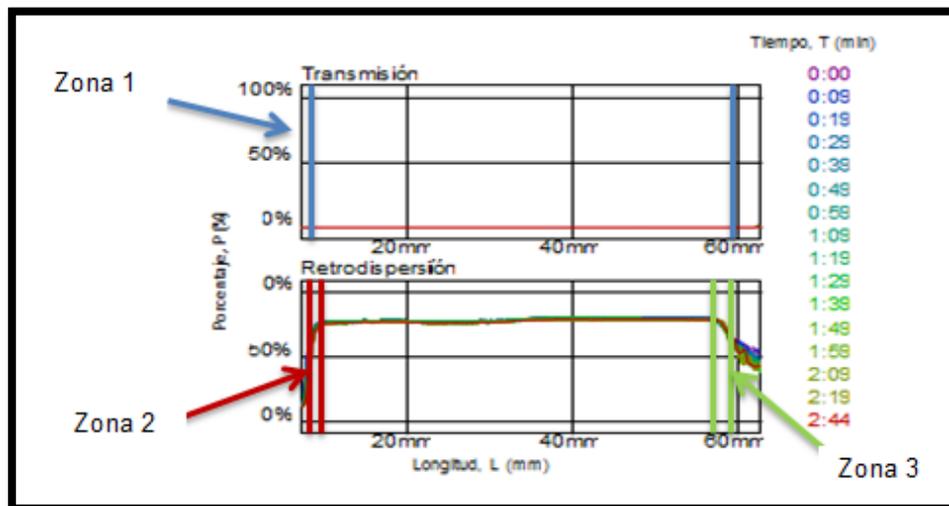


Gráfico N° 18 Estabilidad de la emulsión O/W concentrada N° 188c en función de las zonas de interés.

De igual manera el promedio de la luz transmitida o retrodispersada en función del tiempo para la emulsión O/W concentrada N° 188c es mostrado en el Gráfico N° 19, donde se corrobora el resultado de la estabilidad de la emulsión, ya que muestra claramente que la tendencia de los valores promedios tanto de transmisión como dispersión de la luz son prácticamente constantes a medida que pasa el tiempo y al compararlos con los resultados de estabilidad obtenidos para la emulsión original, es decir, la emulsión N° 188, se puede observar que la concentrada es mucho más estable, ya que

las variaciones de la ΔT en la zona 1 y la ΔBS en la zona 3 son mucho menores que en la diluida, lo cual se puede apreciar de igual manera en la Tabla N° 19.

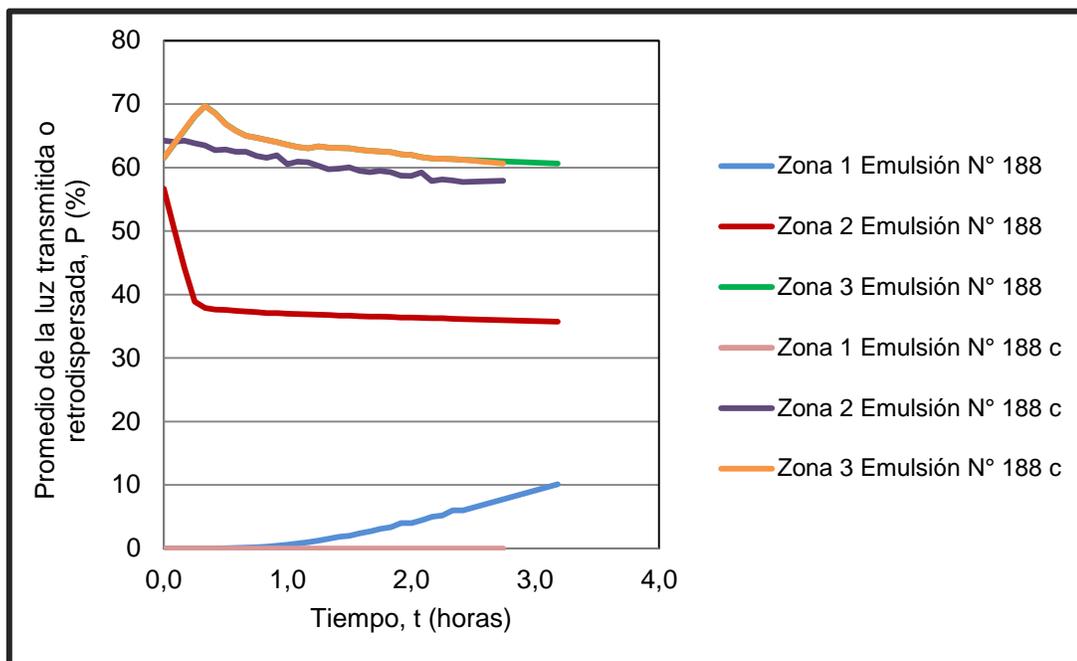


Gráfico N° 19 Estabilidad de las emulsiones O/W diluida y concentrada N° 188 y N° 188c en las 3 zonas de interés con el paso del tiempo.

Tabla N° 19 Comparación de la estabilidad de emulsiones O/W concentradas

Emulsión N°	Promedio de la transmisión de la luz en t=0, T ₀ (%)	Promedio de la transmisión de la luz en t=t, T _t (%)	Diferencia del promedio de la transmisión de la luz, ΔT (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=0, BS ₀ (%)	Promedio de la retrodispersión de la luz en t=t, BS _t (%)	Diferencia del promedio de la retrodispersión de la luz, ΔBS (%)
187	0,0	2,9	2,9	49,0	34,9	14,1
188	0,0	0,6	0,6	61,5	63,6	2,1
187 c	0,0	0,0	0,0	65,6	75,6	10,0
188 c	0,0	0,0	0,0	67,2	63,8	3,4

CONCLUSIONES

A continuación se muestran las conclusiones más relevantes del estudio de la producción de emulsiones O/W diluidas y concentradas empleando membranas mediante flujo cruzado:

- ✓ La presión crítica determinada (0,24 kPa) presenta un valor menor al obtenido empleando técnicas de premezclado (9,3 kPa) para membranas que presentan características similares (membranas de PVDF de 0,45 μm).
- ✓ La DTG depende de la formulación y la ΔP_{TM} . Al emplear las formulaciones N° 1 y 2 a bajas ΔP_{TM} (5-100) kPa se obtuvieron emulsiones O/W diluidas monodispersas (span= 0,88-1,72) y al emplear la formulación N° 3 se obtuvieron emulsiones bimodales y polidispersas (span= 4,35-8,37).
- ✓ El span de las emulsiones producidas está influenciado por el J_d . A valores bajos de J_d ($< 6,48 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) se encuentran emulsiones que presentan span entre (0,88-1,94) y las DTG tienden a ser monodispersas. A valores de J_d entre (6,49-188) $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ se encuentran span entre (1,94-9,72) y tienden a ser bimodales o polidispersas.
- ✓ La técnica de flujo cruzado muestra emulsiones con valores de J_d mayores a otras técnicas de emulsionar con membranas. Empleando la técnica de flujo cruzado los valores de J_d se encuentran en el intervalo (2-188) $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, mayores a los obtenidos en la técnica del premezclado (0,07-3,89) $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ y mucho mayores que al emulsionar directamente con membranas (10^{-4}) $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ (cuando se empleó una membrana de menor diámetro de poro).

- ✓ El surfactante empleado afecta directamente la DTG y por ende el d_{50} obtenido. Las emulsiones O/W diluidas producidas (donde se tuvo control) empleando NFE-10 como surfactante presentaron una DTG estrecha y un d_{50} menor ($<2,27 \mu\text{m}$) que al emplear SDS como surfactante donde el d_{50} estuvo entre (2,36-23,87) μm .
- ✓ El span obtenido empleando NFE-10 para las emulsiones concentradas (span=1,73-2,00) es menor al obtenido para las emulsiones diluidas base (span= 4,35-8,37).
- ✓ Al intentar concentrar emulsiones O/W diluidas que usaban NFE-10 como surfactante se obtenían emulsiones más monodispersas, debido a que al pasar las mismas por una membrana de diámetro de poro menor se afinó el diámetro de gotas.
- ✓ Al realizarse la concentración de las emulsiones diluidas empleando la formulación N° 3, estas resultaron más estables, dado que el intervalo de la diferencia del promedio de la retrodispersión de la luz fue menor (3,4-10,0) que para las emulsiones diluidas (2,1-14,1).
- ✓ Se logró concentrar las emulsiones O/W diluidas producidas empleando la formulación N° 2, retirando hasta un 60 % p/p de fase continua.

RECOMENDACIONES

Luego de realizar y analizar las emulsiones O/W diluidas y concentradas empelando membranas se plantean las siguientes recomendaciones para estudios posteriores:

- ✓ Realizar pruebas con formulaciones que empleen diferentes contenidos de fase interna, en los que se utilice SDS como surfactante, con la finalidad profundizar el estudio realizado.
- ✓ Colocar un rotámetro en la línea de salida de la emulsión con la finalidad de registrar los caudales de las mismas con mayor precisión que con el método empleado en el presente trabajo de grado.
- ✓ Cambiar en el equipo Emulmemb la válvula V-105 por otra que permita un ajuste fino de la presión a la salida del módulo de membranas y el manómetro P4 para registrar valores bajos de presión (menores a 0,1 bar) en la línea del permeado.
- ✓ Evaluar la producción de emulsiones O/W bajo diferentes valores de temperatura con la finalidad de evaluar la incidencia de esta propiedad en la producción de las mismas.
- ✓ En el caso de obtener emulsiones con una DTG bimodal, medir la amplitud de la distribución con un coeficiente de variación y no con el span para tener una mayor precisión de los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

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

Aulton, M. (2004). “Ciencia y diseño de formas farmacéuticas”. 2da edición. Editorial Elsevier. España. 681 páginas.

Brookfield (1998). Brookfield DV-III Ultra Programmable Reometer Operating Instructions. Brookfield Engineering Laboratories, Inc. N° M/98-211-BO104.

Chakrabarty et al. (2010). Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. Chemical Engineering Journal 165. 447-456.

Charcosset, C. (2009). Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. Journal of Food Engineering 92. 241-249.

Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. Journal of Advances in Food Colloids. Inglaterra. 25-39.

Espinoza, A.; Russian V. (2010). “Producción de emulsiones con membranas empleando la técnica de Pre-Mezclado”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Farn, R. (2006). “Chemistry and technology of surfactants”. Editorial Wiley-Blackwell. 315 páginas.

Gijsbertsen-Abrahamse, A.; Van der Padt, A.; Boom, R.; (2003). Status of cross-flow membrane emulsification and Outlook for industrial application. Journal of Membrane Science. 149-159.

Hidalgo D. (2009). “Análisis del impacto de emplear membranas y técnicas de barridos unidimensionales en la viscosidad y estabilidad de emulsiones”.

Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Joscelyne, S., y Trägårdh G. (1999). Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. *Journal of Food Engineering* 39 59-64.

Mataix, Claudio. (1986). *Mecánica de Fluidos y Máquinas hidráulicas*. Segunda edición. Editorial Ediciones del Castillo. España. 660 páginas.

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

McClements, D. (1999). *Food Emulsions. Principles, practice and techniques*. CRC Press. USA. 378 páginas.

Mott R. (2006). “Mecánica de Fluidos”. 6ta edición. Editorial Pearson Education. México. 626 páginas.

Lambrich U. y Schubert H. (2005) Emulsification using microporous systems. *Journal of Membrane Science* 257, 76–84.

Paruta, E. (2008). “Emulsiones Geles. Influencia de la formulación y fracción de fase dispersada sobre sus propiedades reológicas y estabilidad. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad de los Andes, Mérida.

Peng y Williams (1998). Controlled Production of Emulsions Using a Crossflow Membrane. Part I: Droplet Formation from a Single Pore. *Trans IChemE*, Vol 76, Part A.

Perry, J. (1996). *Manual del Ingeniero Químico*. Editorial Mc Graw Hill Interamericana Volumen 2. México. 600 páginas

Rendón V. (2010). “Diseño y construcción de una planta a escala de banco con operación semicontinua para la producción de emulsiones empleando membranas”. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Salager, J. L. (1992).** “El mundo de los surfactantes”. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 36 p.
- Salager, J. L. (1993).** “Surfactantes en solución acuosa”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 26 p.
- Salager, J. L. (2002).** “Surfactantes. Tipos y usos”. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 53 p.
- Shelley, K. (1983).** Final report on the safety assessment of sodium lauryl sulfate. Journal of the American College of Toxicology. Vol 2. 127-181
- Sherman, P (1968).** Emulsion Science. Pergamon Press. Inglaterra. 332-334
- Thermo Scientific (2007).** Orion Star Series Meter Abridged User’s Guide. Thermo Fisher Scientific Inc.
- TurbiSoft (2000).** Turbiscan M.A. 2000 User’s Guide. Formulacion.
- Vladislavljević, G. y Shubert, H. (2003).** Preparation of emulsions with a narrow particle size distribution using microporous α -alúmina membranes. Journal of Dispersion Science and Technology. Vol. 24. 811-819.
- Vladislavljević, G. et al., (2003).** Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic α -aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate a comparative study. Journal of Colloids and surfaces A: Physicochem Eng. Aspects. 199-207.
- Vladislavljević, G. y Williams, (2004).** Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. Journal of Advances in Colloid and Interface Science. 1-20.

APÉNDICE

5.1 Apéndice I

Para la puesta en marcha del equipo mostrado en la Figura N° 17 en la producción de emulsiones O/W diluidas se realizan los siguientes pasos:

1. Colocar en el módulo MO-101A la membrana a utilizar sobre la empacadura presente en el mismo.
2. Cerrar el módulo de membrana MO-101, colocando los tornillos y fijando las tuberías por los cuales circularán las fases involucradas.
3. Verificar que las válvulas V-101, V-103, V-110 y V-111 se encuentren cerradas.
4. Agregar la fase acuosa en el tanque de recirculación de la fase acuosa TK-101.
5. Colocar la cantidad determinada de la fase a dispersar en el recipiente a presión (Filtratest) F-101 y cerrar herméticamente.
6. Abrir la válvula V-101, V-103, V-105, V-106 y V-107.
7. Encender la Bomba Speck fijando el valor de las rpm del motor de la misma en el controlador destinado a ello.
8. Determinar el flujo volumétrico de la fase continua.
9. Abrir la válvula V-115 para permitir el paso del nitrógeno a la celda del Filtratest.
10. Abrir la válvula de la bombona de nitrógeno (N_2) y regular la presión P1 en 50 psi.
11. Abrir la válvula del rotámetro, para verificar el paso del gas. Se fija la presión en la celda del Filtratest en el valor determinado para dicha experiencia.
12. Abrir la válvula V-111 para que circule la fase a dispersar al sistema.
13. Estar atento al volumen de fase a dispersar en el equipo, a fin de evitar que el gas entre al sistema y se formen espumas en la emulsión.

14. Una vez finalizado el contenido de fase a dispersar, cerrar las válvulas V-110, V-111 y V-115.
15. Registrar el tiempo de la prueba.
16. Medir el caudal de la emulsión producida.
17. Apagar la bomba.
18. Desalojar la emulsión en recipientes destinados a ello.
19. Limpiar el equipo.

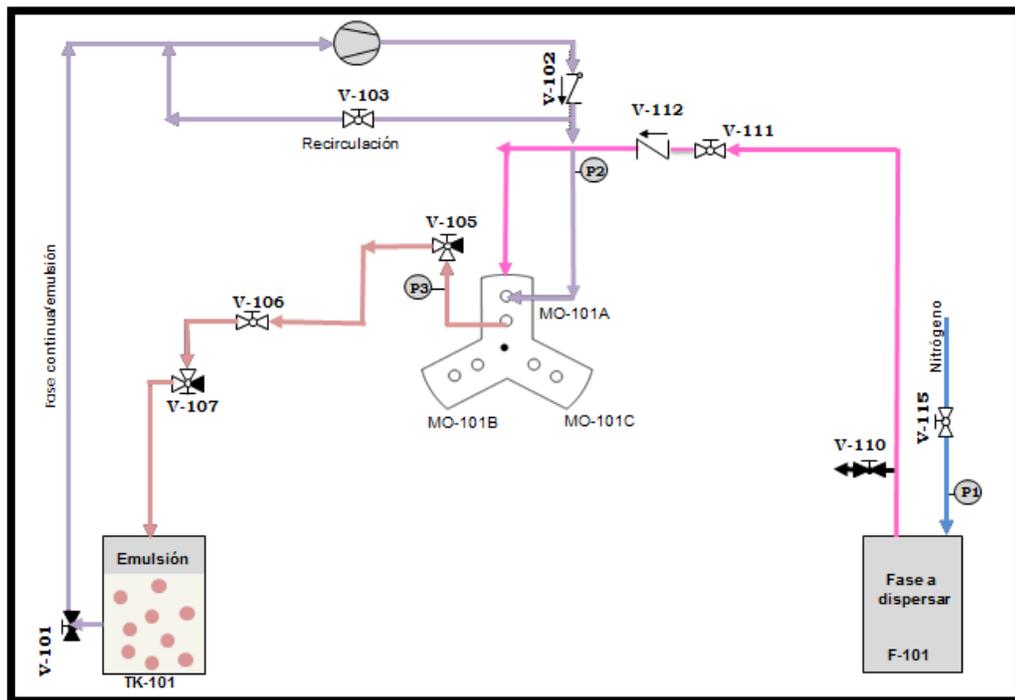


Figura N° 17 Diagrama del proceso de emulsiones O/W diuidas (Rendón, 2010 modificado).

Para la puesta en marcha del equipo en la producción de emulsiones O/W concentradas en base a la Figura N° 18, se realiza el siguiente procedimiento:

1. Colocar en el módulo MO-101B la membrana a utilizar sobre la empaadura presente en el mismo.
2. Colocar la emulsión O/W diluida producida en el TK-101.

3. Verificar que las válvulas V-101, V-103, V-105, V-106, V-107 se encuentren abiertas.
4. Encender la Bomba Speck fijando el valor de las rpm del motor de la misma en el controlador destinado a ello.
5. Controlar la presión P3 en un valor determinado y registrar los valores de las presiones mostradas en los manómetros P2 y P4.
6. Verificar que el paso de permeado en el tanque TK-102 visiblemente sea transparente (fase acuosa) y en el tanque TK-101 salga emulsión concentrada (coloración parecida a la emulsión alimentada).
7. Una vez retirado un contenido suficiente de fase acuosa en el permeado, apagar la bomba y registrar la duración de la prueba.
8. Desalojar el contenido de los tanques en recipientes diferentes y etiquetarlos.
9. Limpiar el equipo.

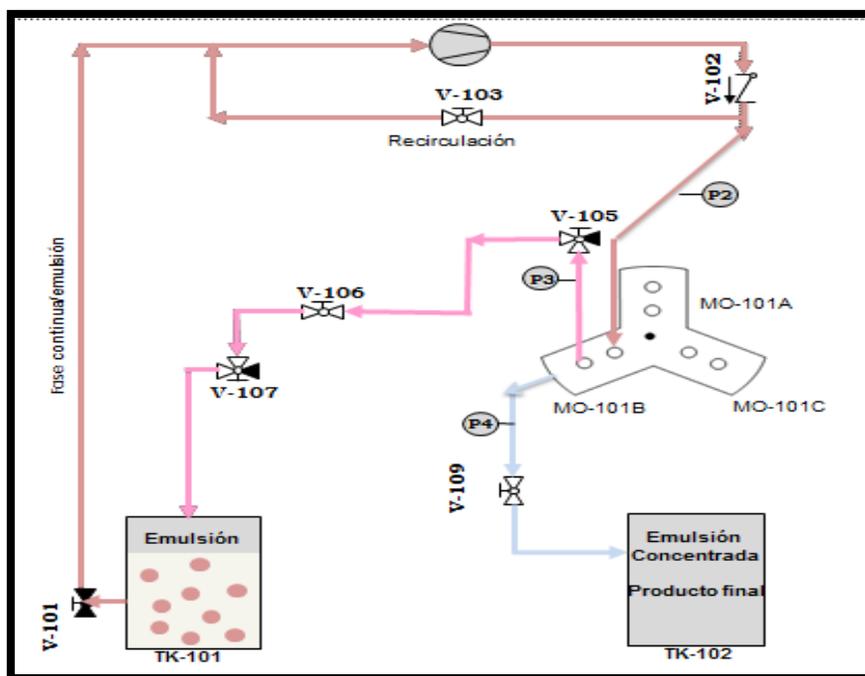


Figura N° 18 Diagrama del proceso de emulsiones O/W concentradas (Rendón, 2010 modificado).

5.2 Apéndice II

A continuación se muestra una descripción y procedimiento experimental del funcionamiento de los equipos utilizados para la caracterización de las emulsiones.

5.2.1 Determinación de la distribución del tamaño de gotas

Para realizar la determinación del tamaño de gotas en las emulsiones O/W diluidas y concentradas producidas, se utilizará el equipo Mastersizer 2000, el cual, es un analizador de tamaño de partículas. Proporciona una medida rápida y real del tamaño de partícula en el rango de 0,02 a 2000 micras para una gran variedad de muestras. El equipo cuenta con 3 partes principales que se muestran en la Figura N° 19, las cuales son (1) unidad de recolección de la muestra Hidro S, (2) unidad de análisis de la muestra y (3) computador, que analiza los resultados mediante un software (CAS Instrumental, S.A.).

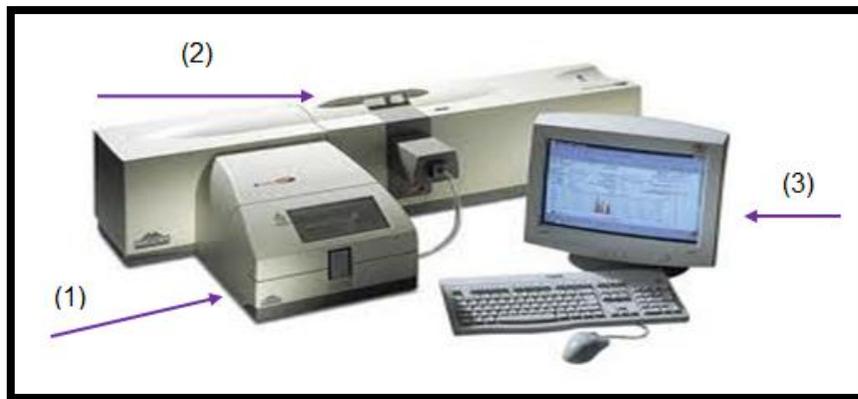


Figura N° 19 Partes del Mastersizer 2000.

5.2.1.1 Procedimiento experimental del Mastersizer 2000

1. Poner en funcionamiento la unidad de recolección de muestra (Hidro S) y la unidad óptica.
2. Encender el computador y poner en funcionamiento el software del equipo.

3. Colocar el nombre de la muestra en la pestaña llamada documentos.
4. Iniciar el cálculo de la medición de Background, con esta opción se comprueba la alineación de los componentes ópticos.
5. Seleccionar la opción next en el programa, y seguidamente añadir la muestra a analizar.
6. Agregar la muestra suficiente (en gotas) para que la barra de Obscuración se ubique en la zona verde, esto indica si la cantidad de muestra en el equipo es suficiente para realizar la medición. Después que el equipo mida, guardar el resultado y generar el reporte.
7. Limpiar el equipo con varios pasos de agua destilada por equipo para eliminar cualquier tipo de rastro de la muestra analizada.
8. Apagar el equipo.

5.2.2 Determinación de la viscosidad

Para la determinación de la viscosidad en las emulsiones producidas se utilizará un instrumento denominado Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra mostrado en la Figura N° 20 (Brookfield, 1998).



Figura N° 20 Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra

5.2.2.1 Procedimiento experimental del Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra

1. Con un gotero tomar la muestra de la emulsión producida, en una cantidad no mayor de 3 ml y colocarla en la placa de medición.

2. Colocar la placa en el eje del instrumento de medición asegurando dicha placa.
3. Seguidamente seleccionar el tipo de operación a emplear según el rango de la viscosidad deseada.
4. Correr el programa según el software Rheocalc. Esperar que el quipo arroje los resultados.
5. Después que el software arroje los resultados guardar los datos para luego realizar el análisis.

5.2.3 Determinación de la conductancia

Para determinar la conductividad se utilizará un instrumento llamado Conductímetro Orion 3 Star, el cuál calcula en base a la corriente medida y a la ley de Ohm la conductancia de la solución, el cual es mostrado en la Figura N° 21 (Thermo Scientific, 2007).



Figura N° 21 Conductímetro Orion 3 Star

5.2.3.1 Procedimiento experimental del Reómetro Digital de Brookfield DV-III Ultra.

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

1. Encender el conductímetro Orion 3 Star.
2. Presionar la tecla menú setup.
3. Seleccionar el modo “Cond”.
4. Realizar la calibración del equipo de la siguiente forma:
 - i. Enjuagar la celda con agua destilada y colocarla en el estándar de conductividad.

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

5.2.4 Medición de la estabilidad de las emulsiones

Para la medición de la estabilidad de las emulsiones se utilizará el Turbiscan M.A 2000, el cual mide la desestabilización de las dispersiones líquido - líquido a través de la detección de los diferentes fenómenos de dichas emulsiones como son la floculación, coalescencia, cremado y sedimentación (Turbisoft, 2000).



Figura N° 22 Turbiscan M.A 2000

5.2.4.1 Procedimiento experimental del Turbiscan M.A 2000

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

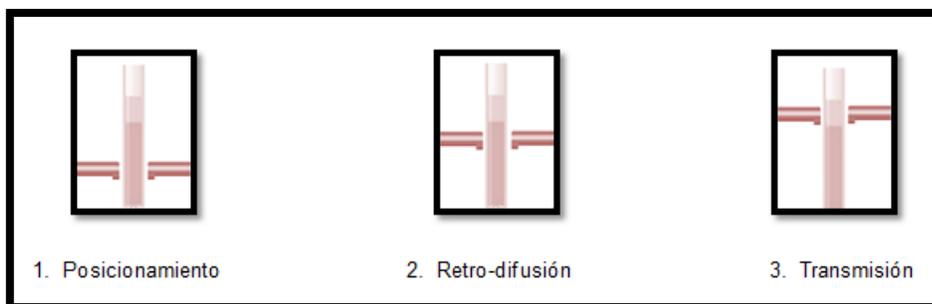


Figura N° 23 Control de dispersión en el Turbiscan (Alfatest.it, S/A)

5.2.5 Empleo del Microscopio óptico NIKON MW-600

Para la visualización de las emulsiones O/W producidas se empleó el Microscopio óptico NIKON MW-600 mostrado en la Figura N° 24, siguiendo los siguientes procedimientos:

Procedimiento para el uso del microscopio óptico:

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

3. Comenzar la observación con el objetivo de 20x

Para realizar el enfoque:

4. Acercar al máximo la lente del objetivo a la preparación, empleando el tornillo macrométrico. Esto debe hacerse mirando directamente y no a través del ocular, ya que se corre el riesgo de incrustar el objetivo en la preparación pudiéndose dañar alguno de ellos o ambos.
5. Mirando, ahora sí, a través de los oculares, ir separando lentamente el objetivo de la preparación con el macrométrico y, cuando se observe la muestra algo nítida, girar el micrométrico hasta obtener un enfoque fino.
6. Pasar al siguiente objetivo. La imagen debería estar ya casi enfocada y suele ser suficiente con mover un poco el micrométrico para lograr el enfoque fino. Si al cambiar de objetivo se perdió por completo la imagen, es preferible volver a enfocar con el objetivo anterior y repetir la operación desde el paso 3. El objetivo de 20x enfoca a muy poca distancia de la preparación y por ello es fácil que se incruste en la preparación si se descuidan las precauciones anteriores.

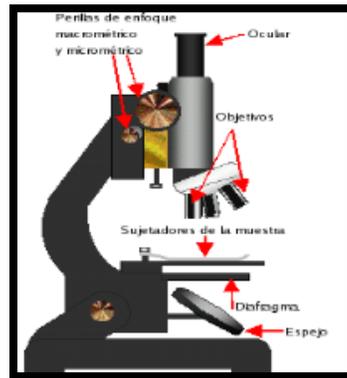


Figura N° 24 Microscopio óptico NIKON MW-600