

ESTUDIO DEL MEZCLADO DE EMULSIONES CONCENTRADAS DE ACEITE EN AGUA APLICANDO LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

SABRINA DI SCIPIO¹, YESSICA ESCALONA¹, KARINA QUIJADA¹, FÉLIX MILLÁN²

¹Universidad Simón Bolívar. Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia. sdiscipio@usb.ve

²Universidad Simón Bolívar. Departamento de Tecnología de Procesos Biológicos y Bioquímicos.

fmillan@usb.ve Caracas, Venezuela. AP. 89000.

Recibido: marzo de 2008

Recibido en forma final revisado: mayo de 2008

RESUMEN

En la industria alimentaria se producen con frecuencia emulsiones con alto contenido de fase dispersa (> 75%), considerando parámetros físico-químicos, de composición y las condiciones de mezclado. La mayoría de las investigaciones relacionadas con el mezclado de sistemas dispersos han estudiado sistemas diluidos y sin surfactante. El presente trabajo analiza la preparación de emulsiones concentradas de aceite de maíz en agua utilizando un surfactante no iónico etoxilado. El método experimental se basó en un diseño factorial 2^3 con puntos centrales y axiales, variando: velocidad de rotación del impulsor, tiempo de mezclado y proporción aceite:agua. Se evaluó la influencia de estas variables sobre el promedio aritmético de la distribución de volumen y de área de las gotas de la emulsión, d_{43} y d_{32} , respectivamente. Mediante el análisis de varianza del espacio experimental, eliminando los efectos no significativos, se determinó que el d_{43} puede ser predicho casi en un 99% por un modelo cuadrático, a diferencia de la superficie de respuesta del d_{32} que no puede ser explicada en toda su extensión, porque la falta de ajuste es apreciable; sin embargo, dicho modelo pudo ser usado para analizar la influencia de las variables. Se realizó un ajuste cúbico para el d_{32} . Este modelo presentó términos confundidos que impidieron determinar una relación final entre las variables puras y cruzadas, sin embargo, logró explorar toda la superficie de respuesta, ya que expresó mejor la variabilidad experimental sin falta de ajuste. Los modelos cumplieron con las premisas de normalidad, independencia y homocedasticidad.

Palabras clave: Emulsión, Diámetro de Sauter (d_{32}), Promedio aritmético de la distribución en volumen (d_{43}), Metodología de superficie de respuesta.

STUDY OF THE MIXING OF CONCENTRATED OIL IN WATER EMULSIONS APPLYING THE SURFACE RESPONSE METHODOLOGY

ABSTRACT

In the Food Industry, highly-concentrated disperse phase emulsions (> 75%) are frequently produced, considering physico-chemical and compositional parameters, and the mixing conditions. Most of the research related to the mixing of disperse systems has studied diluted systems without surfactants. The present work deals with the preparation of highly-concentrated corn oil in water emulsions with ethoxylated non ionic surfactant. The experimental method was based on factorial design 2^3 with central and axial points, where impeller rotational speed, time agitation and, oil: water ratio were varied. The influence of those variables on volume and surface area mean drop diameter of emulsions, d_{43} and d_{32} , respectively, was evaluated. Through the analysis of variance of experimental space, eliminating the non-significant effects, it was determined that d_{43} can be predicted almost by 99% by a quadratic model, but this model, by itself, can not explain the d_{32} whole extension response surface, because the lack of fit is considerable; however the quadratic model can be used to analyze the influence of the variables. A cubic fit was developed for the d_{32} , this model presented confused terms that do not permit the determination of a final relationship between pure and crossed variables, but allows the exploration of the complete d_{32} surface response, because it represents better the experimental variability without lack of fit. The model's assumptions of normality, independence, and homocedasticity were satisfied.

Keywords: Emulsion, Sauter diameter (d_{32}), Volume mean diameter (d_{43}), Response surface methodology.

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones son sistemas líquido-líquido donde se presentan dos fases, una fase interna, discontinua o dispersa y otra externa o continua. Dentro del seno de la emulsión, cuando dos gotas de la fase discontinua se acercan son afectadas por dos tipos de fuerzas: las atractivas o fuerzas de Van der Waals, relacionadas con la masa de las gotas (volumen de las gotas) y las fuerzas repulsivas, vinculadas con las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les proporciona. El área interfacial de una emulsión aumenta cuando el diámetro de las gotas disminuye favoreciendo las fuerzas repulsivas (dependientes del área), por lo que en la formación de emulsiones, suspensiones o espumas se intenta fragmentar las gotas hasta un tamaño lo suficientemente pequeño como para que estas fuerzas repulsivas dominen, asegurando la estabilidad del sistema. Los tamaños de gota con los que generalmente se trabajan están entre 0,1 y 100 μm (Salager, 1999).

Las propiedades físico-químicas de las emulsiones, independientemente del tipo de emulsión que se tenga, vienen dadas principalmente por el tamaño de la gota (diámetro promedio, distribución estadística de tamaños), estabilidad y viscosidad o comportamiento reológico. En el proceso de preparación de una emulsión intervienen diferentes variables que pueden estar relacionadas unas con otras, las cuales pueden agruparse de la siguiente manera:

1. Variables de formulación, relacionadas con la naturaleza de los componentes.
2. Variables de composición, referidas a las cantidades relativas de los componentes.
3. Variables que tienen que ver con la agitación y mezclado usados para formar la emulsión.

Dentro de las variables de formulación se encuentran la salinidad, afinidad y tipo de surfactante (iónico, no iónico, valor del balance hidrofílico – lipofílico, o HLB), pH de la solución y presencia de cosurfactantes. Dentro de las variables de composición están la proporción de aceite y agua y la concentración del surfactante. Las variables de mezclado incluyen la intensidad y tiempo de agitación, el tipo y geometría del impulsor empleado, además del protocolo de mezcla (Salager *et al.* 2001).

En la formación de una emulsión se requiere de energía externa para dispersar un líquido en el otro, por lo que se necesita de un sistema de agitación o mezclado. Para explicar la influencia de la agitación dentro de la formación de la emulsión se puede ver lo que sucede con una gota cuando

se acerca a las aspas del impulsor y cuando se aleja de éstas. Cuando se encuentra cerca de las aspas es sometida a un proceso de cizallamiento que depende de las características del impulsor, pero que en la gota pueden generar un estiramiento mayor o menor, dependiendo de la tensión interfacial dada por la adsorción del surfactante, viscosidad y presencia de otras gotas en las cercanías. La intensidad del efecto puede producir la ruptura en una o más gotas. Cuando éstas se alejan de las aspas entonces viajan a través de la fase continua encontrándose con otras gotas donde es posible la coalescencia (Briceño *et al.* 2002; Salager *et al.* 1997).

Una de las propiedades más importantes para caracterizar las emulsiones es el área interfacial de las gotas o el diámetro promedio de ellas, que puede ser representado con el diámetro de Sauter, d_{32} . El diámetro de Sauter es uno de los valores medios, el cual se corresponde con el diámetro de gota que tiene el área promedio de la emulsión, es decir el área total dividida por el número de gotas. Es el momento de orden 3 dividido por el momento de orden 2 de la distribución en número.

En la literatura se reportan correlaciones para estimar el diámetro de Sauter de emulsiones a partir de números adimensionales y variables de proceso. Calderbank en 1958 (Eckert *et al.* 1985) propuso una relación entre el diámetro del impulsor (D) y el número de Weber (N_{We}) con b y c constantes y la fracción en volumen de la fase dispersa (ϕ) (ecuación (1)). Variados autores reportan el uso de dicha ecuación, utilizando diferentes valores de las constantes b y c . Eckert *et al.* (1985) y Calabrese *et al.* (2000) aplicaron la ecuación (1) para la preparación de emulsiones diluidas (0,08 % a 0,24 %) usando un impulsor tipo turbina y un mezclador tipo rotor-estator, respectivamente.

$$\frac{d_{32}}{D} = b(1 + c\phi)N_{We}^{-0,6} \quad (1)$$

En 1982 Rounsley presentó una correlación para determinar el diámetro de Sauter en función del volumen de líquido en el tanque V , la temperatura T_e , tiempo de agitación t , diámetro del impulsor D y velocidad de rotación del impulsor N . Preparó emulsiones de aceite entre 8 y 10 cP en una solución acuosa de polímero (220 cP), con contenido máximo de fase dispersa de 38,8 %p, usando impulsores tipo turbina de 6 y 12 aspas rectas. Esta correlación (ecuación (2)) propone que el diámetro de Sauter varía inversamente con la velocidad por un factor exponencial de 3,50 (Rounsley, 1982).

$$d_{32} = \frac{0,02203(V - 18,93)^{0,45}}{D^{4,42} N^{3,50} T_e^{0,573} t^{0,40}} \quad (2)$$

Oldshue en 1983 encontró diferencias notables en las ecuaciones presentadas por varios autores y argumentó que

las mismas podían no ser adecuadas para ser empleadas como valores absolutos o estándar, por no seguir un plan experimental detallado considerando los parámetros más importantes (Oldshue, 1990).

La mayoría de los estudios y correlaciones presentados en la literatura para la determinación del diámetro de Sauter, han sido desarrollados para emulsiones con bajo contenido de fase dispersa y no reportan el uso de surfactantes, factores que limitan su adecuada aplicación en emulsiones concentradas (>75%), las cuales son encontradas con frecuencia en la industria alimentaria.

La presencia de surfactantes en una emulsión puede contribuir a la disminución del diámetro de las gotas, debido a los gradientes de tensión superficial que se generan desde la zona de alta concentración hacia la zona de baja concentración de surfactante, fenómeno conocido como efecto Gibbs-Marangoni (Koshy *et al.* 1988).

Villar *et al.* (2007) se plantearon estudiar emulsiones de alta concentración de fase dispersa, entre 60 y 80 %p, de manera de conseguir una correlación que pudiera ser utilizada a nivel industrial. Para ello estructuraron un diseño factorial de $2^k=2^3=8$ tratamientos, con la adición de puntos centrales, a fin de evaluar el cambio del diámetro de Sauter en el espacio de las variables de estudio: velocidad de rotación del agitador (N), tiempo de mezclado (t) y proporción de aceite en la mezcla (Φ). Estudiaron la influencia de las variables de proceso mediante un análisis de regresión, a través del uso de la metodología de superficies de respuesta.

Los diseños factoriales son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez, porque permiten visualizar interacciones entre las diferentes variables. Además, se pueden hacer estimaciones de los efectos de una variable con varios niveles de los factores restantes, produciendo conclusiones que son válidas para un rango de condiciones experimentales. La aplicación de la metodología de superficie de respuesta puede permitir optimizar un proceso, es decir, encontrar el conjunto de condiciones de operación de las variables, que produzcan el mejor desempeño del mismo, logrando un proceso robusto. Los procesos robustos son de mínima varianza, por la insensibilidad que tienen hacia los factores de ruido (Montgomery, 2005).

En este tipo de diseño se manipulan las variables en forma codificada en lugar de su forma natural. Las relaciones entre estos dos tipos de variables usadas por Villar *et al.* (2007) están dadas por las ecuaciones (3), (4) y (5):

$$A = \frac{N - 11000rpm}{3000rpm} \quad (3)$$

$$B = \frac{t - 280s}{120s} \quad (4)$$

$$C = \frac{\phi - 0,7}{0,1} \quad (5)$$

donde:

A , B y C son las variables codificadas adimensionales de la velocidad de rotación del agitador N en rpm, el tiempo de mezclado t en segundos y la fracción másica de aceite ϕ , respectivamente. Estos autores realizaron un análisis estadístico de la variable de respuesta simple d_{32} con el programa Statgraphics Plus para Windows, donde observaron una violación de las premisas de distribución normal, independencia y homocedasticidad, por lo que efectuaron una transformación de la variable d_{32} a $\ln(d_{32})$. Con esto obtuvieron los coeficientes de regresión de cada una de las variables, los cuales se consideran estadísticamente confiables debido a que cumplen con dos criterios: los valores de coeficientes de determinación son mayores al mínimo aceptado (>90%) y el coeficiente Durbin-Watson fue cercano a 2. Tomando en cuenta sólo las variables significativas obtuvieron la siguiente correlación para el cálculo del diámetro de Sauter promedio de la emulsión:

$$\ln(d_{32}) = 7,5240 - 3,2284 \cdot 10^{-4} N - 8,4013 \cdot 10^{-4} t - 5,8467\phi + 2,5686 \cdot 10^{-4} N\phi \quad (6)$$

Villar *et al.* (2007) encontraron que a pequeña escala (emulsiones de 20 ml), el d_{32} disminuye al incrementar el tiempo de mezclado y la velocidad de rotación del impulsor, teniendo esta última un efecto mayor. Sin embargo, para emulsiones muy concentradas, la intensidad de agitación no puede aumentarse de forma indiscriminada para obtener menores diámetros de gota, porque pueden presentarse problemas de inversión de la emulsión. En este sistema no fue posible determinar un óptimo, porque la superficie obtenida fue un plano (Villar *et al.* 2007).

En el presente estudio se hizo una evaluación similar a la realizada por Villar *et al.* (2007), manteniendo constantes las variables de proceso (velocidad de rotación del impulsor, tiempo de mezclado y proporción de aceite:agua), pero a una escala mayor (emulsiones de 400 ml), para así encontrar una correlación que permitiera estimar el d_{32} y d_{43} , en función de las variables de proceso mencionadas, aplicando la metodología de superficie de respuesta y analizando si en este caso era posible determinar un óptimo para las variables de operación.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

Para la preparación de las emulsiones de 400 ml se utilizó aceite de maíz (densidad = 0,9 g/ml; viscosidad = 40 cP) y agua filtrada, combinados en proporciones volumétricas 80/20, 70/30, 60/40. Se empleó un surfactante no iónico (sorbitan etoxilado (20EO) monoestearato), con HLB=15 y una concentración de 0,67 %p con respecto a la masa total de emulsión, la cual fue fijada a partir de ensayos previos.

Sistema de agitación

Para el mezclado se utilizó un trompo *router* marca Black&Decker® con velocidad angular máxima de 25000 rpm, potencia de 1¾ HP y un amperaje máximo de operación de 9,0 A, sometido a la regulación de velocidad por un reóstato; un sistema rotor-estator, donde el rotor es un impulsor tipo turbina de 3 cm de diámetro (D) con seis aspas rectas. La velocidad de rotación del impulsor (N) se midió usando un tacómetro digital.

Las emulsiones se prepararon en un envase cilíndrico de 9 cm de diámetro (T), manteniendo una relación de nivel de emulsión/diámetro del tanque, (L/T), igual a 1 aproximadamente, valor reportado con frecuencia para la mezcla de sistemas líquido-líquido (Treybal, 1980; Oldshue, 1983). La figura 1 representa el sistema de agitación.

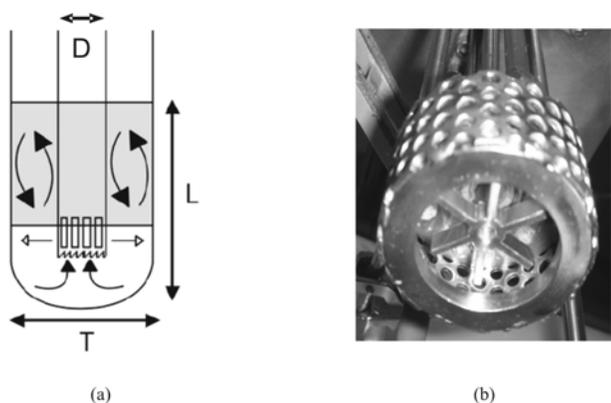


Figura 1. (a) Representación general del sistema de agitación. (b) Detalle del rotor-estator.

Por ensayos previos se determinó la ubicación del rotor-estator justo debajo de la interfase, en la fase acuosa, tal y como se recomienda en la literatura para garantizar la formación de emulsiones de aceite en agua (O/W) (Oldshue, 1990, Salager *et al.*, 2001).

Preparación de emulsiones

Para cada una de las proporciones presentadas en la tabla 1 se realizó el mismo protocolo de elaboración cambiando los volúmenes implicados. Se midió la cantidad de aceite necesaria de acuerdo a la proporción volumétrica a preparar, mientras que para la medición de la fase acuosa se seleccionó la cantidad necesaria menos los gramos correspondientes al surfactante. Este último se disolvió en agua calentando hasta 40 °C, aproximadamente (evitando alcanzar los 60 °C, que corresponden al punto de nube del surfactante). En un envase de 9 cm de diámetro, se colocó la solución agua-surfactante a la cual se le agregó lentamente el aceite para no alterar la interfase. Luego se inició el proceso de mezclado a la velocidad de rotación y tiempo determinados (tabla 1). Las emulsiones fueron almacenadas en envases plásticos dentro de un congelador a fin de realizar la medición del diámetro de partícula en días posteriores.

Tabla 1. Variables manipuladas en el diseño experimental factorial 2^3 con puntos centrales.

Tratamiento	A	B	C	N (rpm)	t (seg)	Φ
1	-1	-1	-1	8000	160	0,6
2	+1	-1	-1	14000	160	0,6
3	-1	+1	-1	8000	400	0,6
4	+1	+1	-1	14000	400	0,6
5	-1	-1	+1	8000	160	0,8
6	+1	-1	+1	14000	160	0,8
7	-1	+1	+1	8000	400	0,8
8	+1	+1	+1	14000	400	0,8
9	0	0	0	11000	280	0,7
10	0	0	0	11000	280	0,7
11	0	0	0	11000	280	0,7
12	0	0	0	11000	280	0,7
13	0	0	0	11000	280	0,7
14	-1,68	0	0	5960	280	0,7
15	+1,68	0	0	16040	280	0,7
16	0	-1,68	0	11000	78,4	0,7
17	0	+1,68	0	11000	481,6	0,7
18	0	0	-1,68	11000	280	0,53
19	0	0	+1,68	11000	280	0,87

Medición del diámetro de gota y distribución del tamaño de gota

La medición de los diámetros se realizó en el equipo Malvern Mastersizer, basado en la técnica de difracción de luz láser, el cual usa el volumen de una partícula para medir su tamaño y calcular el diámetro de una esfera equivalente en volumen.

Posterior a cada medida el equipo genera un reporte con diámetro $d[4,3]$ o d_{43} y diámetro $d[3,2]$ o d_{32} , correspondientes al promedio aritmético de la distribución de volumen y de área de las gotas, respectivamente, así como otros parámetros estadísticos (moda, percentil 10, 50 y 90). Como diámetro promedio de gotas se tomó el diámetro de Sauter, d_{32} , porque es el que ha sido usado frecuentemente en los estudios de las correlaciones y el d_{43} que también suele emplearse para caracterizar emulsiones, además considerando la técnica de medición que usa el equipo, es el que presenta menor error.

Diseño experimental

Se empleó un diseño factorial de $2^k=2^3=8$ tratamientos con puntos centrales (tabla 1), como el reportado por Villar *et al.* (2007), con el fin de evaluar el cambio del diámetro de Sauter y del d_{43} al variar el tiempo de mezclado, la velocidad de agitación y la proporción de aceite. En estos diseños se trabajó con variables codificadas, en este caso: A , B y C : ecuaciones (3), (4) y (5) correspondientes a la velocidad de rotación del impulsor N en rpm, el tiempo de mezclado t en segundos y la proporción de aceite ϕ , respectivamente. Cada una de las variables se evaluó en tres niveles: superior, medio e inferior de manera que se obtuvieron valores de A , B y C iguales a -1, 0 y +1. El valor medio de cada una de estas variables (tratamientos 9 a 13 de la tabla 1) se definió con respecto a un punto central de la zona de estudio, en este caso se escogieron por evaluaciones previas valores de 11000 rpm, 280s y 70% de fase dispersa, con la intención de reproducir emulsiones con condiciones de elaboración y propiedades similares a aquellas obtenidas comercialmente ($d_{43} \sim 4 \mu\text{m}$).

Los valores límite de los puntos axiales (tratamientos 14 a 19 de la tabla 1) se determinaron a una distancia $(2^k)^{0,25}=8^{0,25}=1,68$ del centro del diseño. La adición de estos puntos axiales se realiza cuando la curvatura de la superficie de respuesta es significativa.

Diseño evolutivo

Posterior a la realización de este diseño experimental se hizo un diseño evolutivo para observar el efecto de una disminución en la velocidad de rotación del impulsor y el tiempo de mezclado sobre el diámetro de gota d_{32} . En este diseño se mantuvo fija la proporción de la emulsión ($\phi=0,7$), siendo las variables codificadas las siguientes:

$$A = \frac{N - 8000rpm}{1500rpm} \quad (7)$$

$$B = \frac{t - 400s}{100s} \quad (8)$$

donde:

A y B son las variables codificadas de la velocidad de rotación del impulsor, N en rpm y el tiempo de agitación; t en segundos, respectivamente. Cada una de las variables se evaluó en tres niveles: superior, medio e inferior de manera de obtener valores de A y B iguales a -1, 0 y +1. De igual forma se requirió la evaluación de puntos axiales con valores límite obtenidos a una distancia de $(2^2)^{0,25}=1,414$ del centro del diseño (tratamientos 10 a 13 de la tabla 2).

Tabla 2. Variables manipuladas en el diseño evolutivo.

Tratamiento	A	B	N(rpm)	t (seg)
1	-1	-1	6500	300
2	-1	1	6500	500
3	1	-1	9500	300
4	1	1	9500	500
5		0	8000	400
6		0	8000	400
7		0	8000	400
8		0	8000	400
9		0	8000	400
10	-1,414	0	5879	400
11	+1,414	0	10121	400
12	0	-1,414	8000	258,6
13	0	+1,414	8000	541,4

Análisis estadístico

Este análisis se desarrolló con el programa Design Expert, previa comprobación de las premisas de normalidad, independencia y homocedasticidad de los residuales. Como criterio estadístico se consideró una probabilidad de error tipo I con $\alpha=0,05$. De tal manera que los efectos lineales y cuadráticos de los factores en estudio, se consideraron estadísticamente significativos al exhibir probabilidades asociadas al estadístico F menores de 0,05 («p = Prob>F» < 0,05).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo al estudio de las variables descritas, se analizó la influencia que ejercen éstas sobre el diámetro de Sauter d_{32} y el d_{43} de las emulsiones de aceite de maíz en agua.

Diámetro promedio y distribución de tamaño de gotas

En la tabla 3 se muestran los valores de d_{32} y d_{43} medidos con el equipo Malvern Mastersizer después de realizar el diseño experimental tanto de los puntos principales como de los centrales. En dicha tabla se muestran los resultados

Tabla 3. d_{32} y d_{43} promedio para cada tratamiento del diseño factorial 2^3 .

Tratamiento	d_{32} (μm)			Promedio			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	d_{32} (μm)	s (μm)	d_{43} (μm)	s (μm)
1	3,86	3,88	3,93	3,89	0,04	10,81	0,33
2	2,69	2,66	2,65	2,67	0,02	5,75	0,07
3	3,95	3,81	3,67	3,81	0,72	11,46	0,45
4	2,52	2,60	2,61	2,58	0,05	5,39	0,08
5	2,58	2,56	2,49	2,54	0,05	5,17	0,38
6	2,16	2,13	2,01	2,10	0,08	3,72	0,13
7	2,29	2,42	2,45	2,39	0,09	4,75	0,44
8	2,19	2,05	2,02	2,09	0,09	3,71	0,15
9				2,46	0,09	4,86	0,20
10				2,58	0,09	5,06	0,20
11				2,41	0,09	4,63	0,20
12				2,33	0,09	4,59	0,20
13				2,49	0,09	4,91	0,20

del d_{32} (no se presentan los d_{43} , de cada réplica, pero siguieron la misma tendencia), con su respectiva desviación estándar, s , por lo que los datos tomados se pueden considerar confiables por la reproducibilidad de sus valores y baja desviación.

Para el rango de proporción volumétrica de aceite:agua estudiado, 60/40 a 80/20, se encontró que a menor composición de la fase dispersa (aceite) se obtiene un incremento notorio del diámetro de Sauter, especialmente cuando se trabaja a bajas velocidades de rotación del impulsor (figura 2).

En el rango de proporción volumétrica de aceite:agua estudiado, 60/40 a 80/20, se encontró que a menor composición de la fase dispersa (aceite) se obtiene un incremento notorio del diámetro de Sauter, especialmente cuando se trabaja a bajas velocidades de rotación del impulsor (figura 2).

Para cada una de las composiciones se obtuvo la misma tendencia, el d_{32} disminuyó al incrementar la intensidad de agitación mientras que la influencia del tiempo no fue muy relevante, como se evidencia en la tabla 3 para los tratamientos 6 y 8, los cuales se prepararon a la misma velocidad y contenido de fase dispersa, pero la variación del tiempo de 160 a 400s produjo un cambio despreciable en el d_{32} .

Con los valores de d_{32} obtenidos para los 13 tratamientos, presentados en la tabla 1, se realizó el análisis estadístico. Estos valores se ajustaron a un modelo de segundo orden, tomando en cuenta sólo los términos lineales más las interacciones entre ellos y basado en las variables

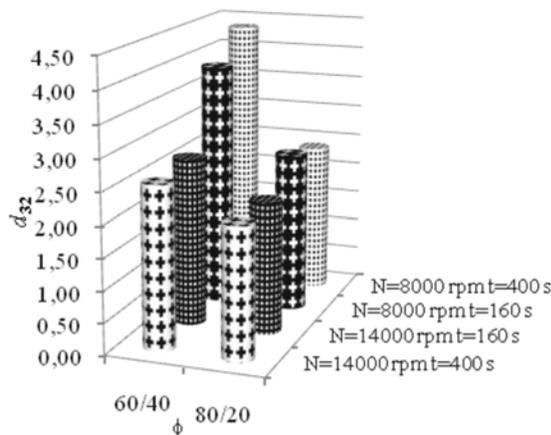


Figura 2. d_{32} para dos composiciones diferentes a cuatro condiciones de N y t .

codificadas empleadas en la tabla 1. Este ajuste representó satisfactoriamente la relación entre el d_{32} y las variables de proceso en el rango de estudio. Sin embargo, se evidenció una curvatura significativa al aplicar términos cuadráticos, por lo que fue necesario incluir puntos axiales que pudieran ampliar la visión de dicha curvatura, presentada en cierta parte de la superficie.

En la tabla 4 se muestran los valores de d_{32} y d_{43} para los puntos axiales del diseño experimental. Con la inclusión de los puntos axiales al diseño inicial, se pudo determinar con mayor precisión la influencia de las variables estudiadas (tiempo de mezclado, velocidad de rotación del impulsor y composición de fase dispersa) sobre el d_{32} . La intensidad de agitación y el contenido de fase dispersa ejercen un efecto notable y prácticamente similar sobre los diámetros de las emulsiones, como se puede apreciar en la figura 3, una

emulsión de 70% fase interna preparada a 5960 rpm, tiene un diámetro similar a una con 53% mezclada a 11000 rpm, pero al aumentar la velocidad de 5960 a 16040 manteniendo $F=0,7$, el d_{32} se reduce prácticamente a la mitad. En cuanto a la influencia del tiempo de agitación sobre el comportamiento de los sistemas (figura 4), no se percibe relevante como variable, ya que sólo promueve variaciones en el orden de las centésimas de micra en la mayoría de los diámetros para todos los experimentos planteados.

Tabla 4. d_{32} y d_{43} promedio para cada tratamiento de puntos axiales del diseño experimental.

Tratamiento	Promedio			
	d_{32} (μm)	s (μm)	d_{43} (μm)	s (μm)
14	3,96	0,01	9,96	0,21
15	2,06	0,04	3,33	0,08
16	2,53	0,01	5,10	0,15
17	2,45	0,01	4,78	0,10
18	3,42	0,14	8,34	0,37
19	2,32	0,06	4,50	0,20

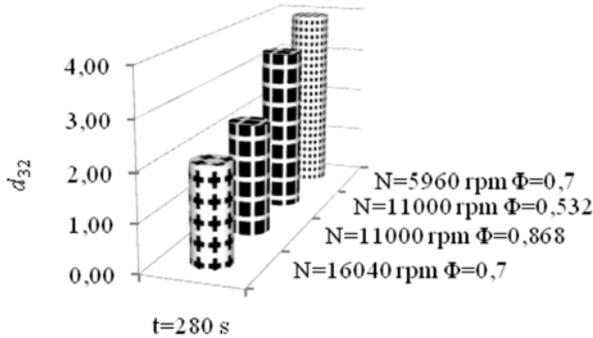


Figura 3. d_{32} de los puntos axiales con t constante, N y ϕ variables.

En las tablas 5 y 6 se presentan los resultados del análisis de varianza entre grupos (ANOVA) del d_{32} , aplicado al caso cuadrático y cúbico, respectivamente, mostrando los términos puros y cruzados de las variables codificadas, relevantes o no, con su respectiva probabilidad de error.

Con este último ajuste, se presentaron términos confundidos como estructuras de alias que imposibilitan determinar una relación final entre las variables puras y cruzadas. Sin embargo, el modelo cúbico permite explorar la superficie de respuesta, porque expresa mejor la variabilidad experimental, mientras que el modelo cuadrático puede ser usado para analizar la influencia de las variables. Del caso cuadrático se desprende que los términos significativos en la ecuación final son A , C , A^2 , C^2 y AC , porque su factor de probabilidad,

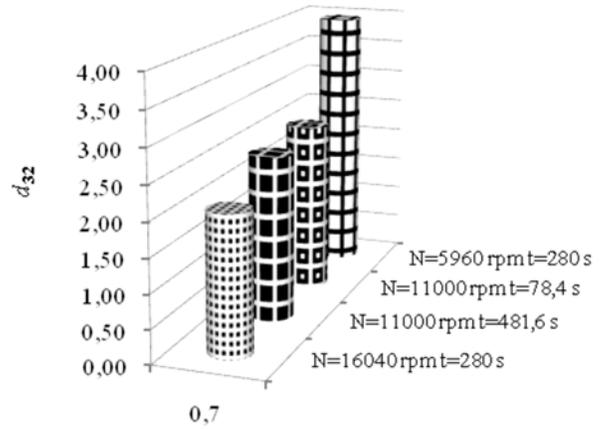


Figura 4. d_{32} de los puntos axiales con ϕ constante, N y t variables.

p, es menor a 0,05, como se observa en la tabla 5; como se había mencionado antes, el tiempo (B) no tiene efecto apreciable. Sin embargo, en la ecuación (9) se incluyen todos los términos, porque aún eliminando los no significativos, la falta de ajuste sigue siendo considerable.

$$d_{32} = 2,45 - 0,44A - 0,04B - 0,40C + 0,16A^2 + 9,894 \cdot 10^{-3} B^2 + 0,13C^2 + 0,024AB + 0,21AC + 7,070 \cdot 10^{-3} BC \quad (9)$$

Del caso cúbico se obtiene que todos los términos con probabilidad de error, significativo o no, intervienen, como se muestra en la ecuación (10).

$$d_{32} = 2,46 - 0,35A - 0,052B - 0,56C + 0,16A^2 + 0,011B^2 + 0,13C^2 + 0,017AB + 0,21AC + 7,851 \cdot 10^{-4} BC - 0,045A^3 + 8,299 \cdot 10^{-3} B^3 + 0,078C^3 + 0,018ABC \quad (10)$$

Tabla 5. ANOVA para el modelo cuadrático de superficie de respuesta del d_{32} .

Parámetro	Suma de cuadrados	DF	Media cuadrática	Valor F	Prob > F
Modelo	13,38	9	1,49	77,41	<0,0001
A	6,55	1	6,55	341,18	<0,0001
B	0,055	1	0,055	2,84	0,1026
C	5,60	1	5,60	291,57	<0,0001
A ²	0,70	1	0,70	36,69	<0,0001
B ²	2,719E-3	1	2,719E-3	0,14	0,7095
C ²	0,44	1	0,44	22,99	<0,0001
AB	0,012	1	0,012	0,61	0,4411
AC	0,89	1	0,89	46,43	<0,0001
BC	1,039E-3	1	1,039E-3	0,054	0,8177
Residuales	0,56	29	0,019		
Falta de ajuste	0,44	5	0,088	18,33	<0,0001
Error puro	0,12	24	4,817E-3		

Tabla 6. ANOVA para el modelo cúbico de superficie de respuesta del d_{32} .

Parámetro	Suma de cuadrados	DF	Media cuadrática	Valor F	Prob > F
Modelo	13,82	13	1,06	228,62	<0,0001
A	1,11	1	1,11	238,54	<0,0001
B	0,024	1	0,024	5,06	0,0335
C	2,73	1	2,73	587,72	<0,0001
A ²	0,71	1	0,71	152,78	<0,0001
B ²	3,151E-3	1	3,151E-3	0,68	0,4182
C ²	0,45	1	0,45	95,97	<0,0001
AB	5,953E-3	1	5,953E-3	1,28	0,2687
AC	0,89	1	0,89	191,34	<0,0001
BC	1,205E-3	1	1,205E-3	2,590E-3	0,9598
A ³	0,10	1	0,10	21,56	<0,0001
B ³	3,391E-3	1	3,391E-3	0,73	0,4013
C ³	0,30	1	0,30	64,79	<0,0001
A ² B	0,000	0			
A ² C	0,000	0			
AB ²	0,000	0			
AC ²	0,000	0			
B ² C	0,000	0			
BC ²	0,000	0			
ABC	6,604E-3	1	6,604E-3	1,42	0,2446
Residuales					
Falta de ajuste	6,713E-4	1	6,713E-4	0,14	0,7122
Error puro	0,12	24	4,817E-3		

En la tabla 7 se muestra el resultado del análisis de varianza entre grupos para la variable respuesta d_{43} . En este caso, después de eliminar los efectos no significativos, se obtuvo que el modelo cuadrático tiene habilidad para predecir casi el 99% de la variabilidad observada en el espacio experimental ($R^2=0,986$), sin falta de ajuste ($p=0,1893$) y al igual que la respuesta d_{32} , considera al tiempo como una variable de poca importancia.

La ecuación (11) permite determinar el d_{43} a partir de los términos significativos del modelo.

$$d_{43} = 4,82346 - 1,81354A - 1,96505C + 0,60863A^2 + 0,98330C^2 + 1,07963AC \quad (11)$$

En la tabla 8 se presentan los coeficientes de regresión (R^2) correspondientes a los ajustes cuadráticos y cúbico del d_{32} , donde a pesar de que el mayor R^2 es del modelo cúbico, éste presenta las estructuras de alias que no permiten distinguir

Tabla 7. ANOVA para el modelo cuadrático de superficie de respuesta del d_{43} (sólo efectos significativos).

Parámetro	Suma de cuadrados	DF	Media cuadrática	Valor F	Prob > F
Modelo	97,99	5	19,60	246,16	<0,0001
A	44,92	1	44,92	564,16	<0,0001
C	35,10	1	35,10	440,80	<0,0001
A ²	4,99	1	4,99	62,71	<0,0001
C ²	7,90	1	7,90	99,19	<0,0001
AC	9,32	1	9,32	117,12	<0,0001
Residuales	0,96	12	0,080		
Falta de ajuste	0,80	8	0,100	2,57	0,1893
Error puro	0,16	4	0,039		

el efecto de una variable pura o si las afectan otras variables, por lo que no se puede reportar de forma independiente. También se muestran los coeficientes de regresión para el modelo cuadrático del d_{43} .

La validez de los resultados estadísticos se comprobó con la verificación de la adecuación del modelo lineal general, tanto para el d_{32} como para el d_{43} , mediante el cumplimiento de las tres premisas: independencia, normalidad y homocedasticidad.

Tabla 8. R^2 de los ajustes cuadrático y cúbico para el d_{32} y cuadrático para el d_{43} .

Ajuste	R^2	R^2 ajustado
Cuadrático (d_{32})	0,9600	0,9476
Cúbico (d_{32})	0,9917	0,9873
Cuadrático (d_{43})	0,9863	0,9668

En la figura 5 se presenta la superficie de respuesta del d_{32} , en función del tiempo y la velocidad de rotación, la cual coincide con lo mencionado anteriormente, a menor velocidad ($A=-1,00$) se obtiene un mayor diámetro y a mayor velocidad ($A=+1,00$) un diámetro menor, mientras que el tiempo permanece sin un efecto muy pronunciado. Por otro lado, la figura 6 muestra la variación del d_{43} en función de la intensidad de agitación y la proporción de aceite; se puede apreciar que para las emulsiones con menor contenido de fase dispersa, al disminuir la intensidad de agitación, el d_{43} de las gotas aumenta en $6 \mu\text{m}$, aproximadamente, mientras que el d_{32} varía un poco menos de $2 \mu\text{m}$. El aumento del d_{43} influye de manera negativa sobre la estabilidad y viscosidad del sistema.

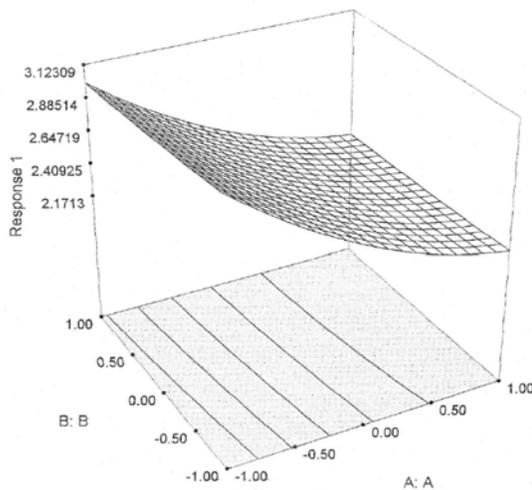


Figura 5. d_{32} del tratamiento principal para el modelo cúbico, superficie de respuesta con variables intensidad de agitación (A) y tiempo (B).

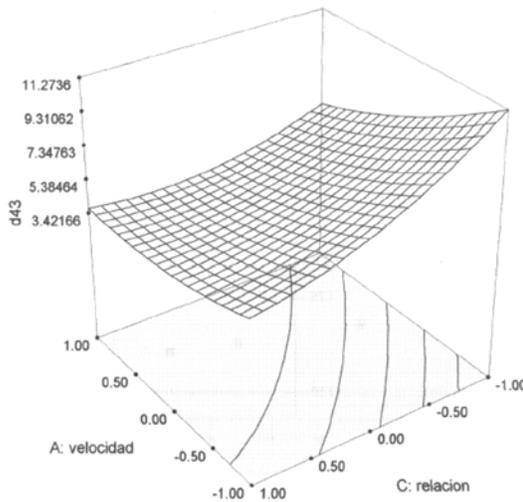


Figura 6. d_{43} del tratamiento principal usando un modelo cuadrático, superficie de respuesta con variables intensidad de agitación (A) y relación aceite:agua (C).

En la figura 7 se muestran las curvas de distribución de tamaño (d_{43}) de las gotas de la emulsión correspondientes a los tratamientos 14, 15, 16 y 17 de la tabla 1. La distribución monomodal más estrecha se observa para el tratamiento con mayor velocidad de rotación del impulsor (16040 rpm). Los tratamientos restantes presentan una distribución bimodal, haciéndose más ancha a medida que la velocidad de rotación disminuye. En cuanto al tiempo de mezclado, se obtiene una distribución más estrecha para aquel que presenta el mayor tiempo; sin embargo, el efecto que éste causa no es considerable al compararlo con el efecto que causa la intensidad de agitación. Esto indica que, con el sistema de mezclado utilizado, no es necesario emplear tiempos prolongados para obtener diámetros de gotas menores.

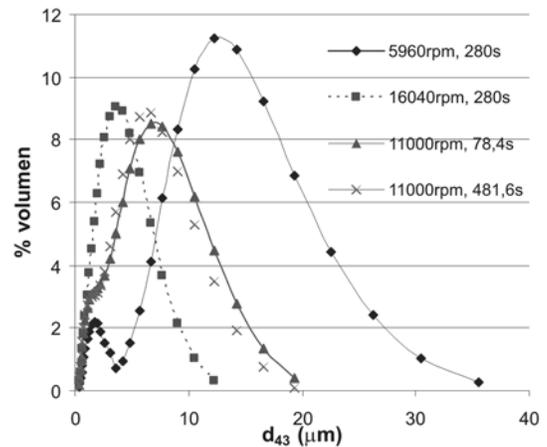


Figura 7. Distribución de tamaño de gotas variando N y t , manteniendo constante $\Phi = 0,7$.

Diseño Evolutivo

Se realizó un diseño evolutivo para evaluar el efecto de una disminución adicional de la velocidad de rotación del impulsor sobre el d_{32} y el d_{43} . Dicho diseño se hizo a partir del punto central del primer tratamiento ($N=11000$ rpm, $t=280$ s), manteniendo constante la composición (O/W=70/30) y variando la intensidad de agitación y el tiempo de mezclado incluyendo puntos centrales y axiales. Esto se llevó a cabo porque en la figura 5 no se apreció un incremento notable de diámetro de Sauter a menores velocidades (8000 rpm), por lo que se buscó observar si anclados en uno de los valores de la superficie de respuesta presentada, se podía generar otra superficie moviendo los valores de tiempo y velocidad por encima y por debajo de este punto y determinar si a una velocidad aún menor se siguen obteniendo valores aceptables de d_{32} y d_{43} , beneficiando el ahorro energético en la preparación de emulsiones. En la tabla 9 se reportan los valores de d_{32} y d_{43} resultantes del diseño evolutivo realizado.

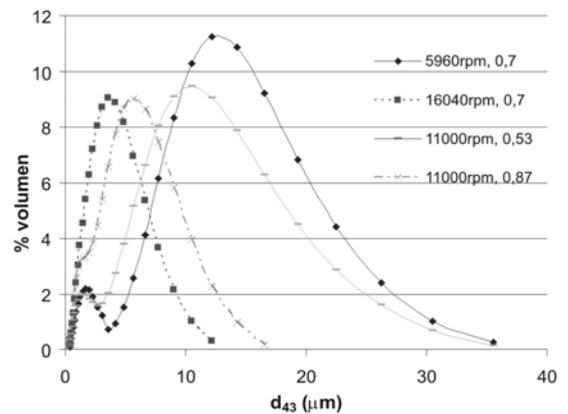


Figura 8. Distribución de tamaño de gotas variando N y Φ , manteniendo constante $t = 280$ s.

Tabla 9. d_{32} y d_{43} promedio para cada tratamiento del diseño evolutivo.

Nº Tratamiento	Promedio d_{32} (μm)	Promedio d_{43} (μm)
1	3,29	7,65
2	3,17	7,04
3	2,71	5,64
4	2,80	5,51
5	2,45	4,74
6	2,74	5,75
7	2,78	5,96
8	2,74	5,68
9	2,74	5,69
10	3,77	9,54
11	2,45	4,79
12	2,89	6,21
13	2,91	6,37

El estudio del análisis de varianza del diseño evolutivo empleando un ajuste cuadrático se presenta en la tabla 10, donde se evidencia una falta de ajuste no significativa, tanto para el d_{32} como para el d_{43} ($p=0,2669$ y $p=0,2241$, respectivamente). En la tabla 11 se observa que el R^2 del ajuste, es inferior al del estudio anterior porque en este caso empieza a ser más importante el efecto de curvatura que provoca la disminución de la velocidad de rotación.

Tabla 10. ANOVA para un modelo cuadrático de superficie de respuesta con los puntos del diseño evolutivo.

	d_{32}	d_{43}
Parámetro	Prob > F	Prob > F
Modelo	0,0038	0,0044
A	0,0004	0,0005
B	0,9971	0,7665
A ²	0,0113	0,0133
B ²	0,1368	0,2259
AB	0,5324	0,6954
Residuales		
Falta de ajuste	0,2669	0,2241

Después de analizar los diámetros obtenidos para este diseño por el método estadístico, ya explicado previamente y de comprobar la independencia de sus variables, se obtuvo que la tendencia de la curva que se buscaba estudiar (figura 9) no aumenta de forma significativa como para formar una

Tabla 11. R^2 del ajuste cuadrático del diseño evolutivo.

	Ajuste	R^2	R^2 ajustado
d_{32}	Cuadrático	0,8822	0,7980
d_{43}	Cuadrático	0,8770	0,7892

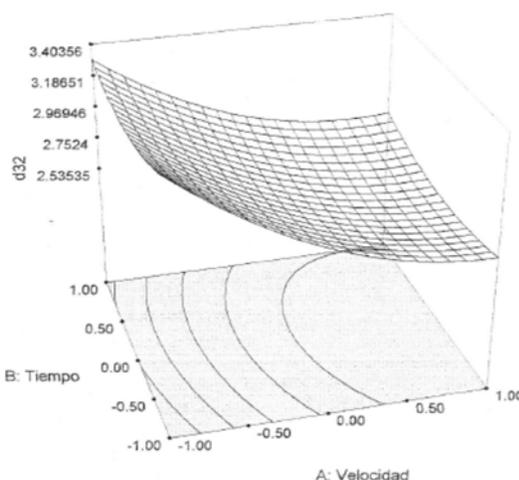


Figura 9. d_{32} del diseño evolutivo para el modelo cuadrático, superficie de respuesta con variables intensidad de agitación (A) y tiempo (B), manteniendo constante la relación aceite:agua (70:30).

asíntota. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que para las velocidades menores, por debajo de 6500 rpm, el d_{43} adquiere valores por encima de 7 μm los cuales promueven la disminución de viscosidad y estabilidad de la emulsión (aún cuando en apariencia éstas siguieron mostrando una viscosidad notable). Por otro lado, no debe olvidarse que para la elaboración del producto final a las emulsiones concentradas se les agrega una cantidad adicional de agua, pulpa de fruta, especias y otros aditivos que contribuyen al aumento adicional del diámetro de gotas.

Al trabajar con una escala mayor (400 ml) que la empleada por Villar *et al.* (2007) (20 ml) fue posible correlacionar el d_{32} de las gotas de la emulsión con las variables de velocidad de rotación, tiempo y proporción aceite:agua, sin tener que transformar la variable respuesta. La superficie de respuesta no presentó un óptimo, sino una leve tendencia a la disminución del d_{32} y d_{43} a medida que aumenta la intensidad de agitación de 8000 a 14000 rpm. Por lo tanto, para las emulsiones con 70 y 80% de aceite se puede trabajar con una velocidad moderada, hecho que favorece la disminución de consumo de energía, una viscosidad no muy elevada y mayor distancia de la zona donde puede ocurrir inversión catastrófica de la emulsión.

CONCLUSIONES

1. Utilizando la metodología de superficie de respuesta se logró estudiar la relación existente entre el d_{32} y d_{43} de emulsiones concentradas y variables de procesos como velocidad de rotación del impulsor, tiempo de mezclado y relación aceite:agua.
2. Eliminando los efectos no significativos, un modelo cuadrático con las variables velocidad y proporción aceite/agua, logró predecir un 98,6% de la variabilidad en el espacio experimental del d_{43} , sin falta de ajuste ($p=0,1893$). En el caso del diámetro de Sauter, d_{32} , de las emulsiones, el modelo cuadrático presentó una falta de ajuste apreciable ($p<0,0001$), por lo que fue complementado con un modelo cúbico que permite explorar mejor la superficie de respuesta ($p=0,7122$), mientras que el modelo cuadrático es más adecuado para el estudio de la influencia de las variables.
3. Se evidenció que la velocidad de rotación del impulsor y la proporción de fase dispersa de la emulsión influyen significativamente sobre el d_{32} y d_{43} de emulsiones concentradas de aceite de maíz en agua con un surfactante no iónico, mientras que el tiempo de agitación no tuvo un efecto notable.
4. El diseño evolutivo permitió estudiar el efecto de la disminución de la velocidad de rotación del impulsor (6500 rpm), apreciando valores de d_{32} y d_{43} considerablemente bajos (3 μm y 7 μm , respectivamente). Sin embargo un d_{43} de 7 mm, disminuye la viscosidad y estabilidad de la emulsión, además al producto concentrado se le agregan otras especias, pulpa de fruta y agua adicional, favoreciendo aún más el incremento del diámetro de las gotas.
5. La mayoría de las emulsiones preparadas presentaron una distribución de tamaños bimodal, a excepción de aquellas preparadas a mayor intensidad de agitación (14000 ~ 16000 rpm) que mostraron una tendencia monomodal.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad Simón Bolívar por permitir el uso del Malvern Mastersizer para la medición de los diámetros de gota y del Laboratorio de Química Ambiental por facilitar sus instalaciones para preparar las emulsiones.

REFERENCIAS

- BRICEÑO, M., SOLÓRZANO, Y., BERTRAND, J., SALAGER, J. (2002). *Emulsifications on Concentrated O/W Emulsions in Controlled Hydrodynamic Conditions: How Formulation and Mixing Efficiency are Linked*. Proc. 3rd World Cong. on Emulsion. (Lyon, Francia), Paper 145.
- CALABRESE, R., FRANCIS, M., MISHRA, V., PHONGIKAROON, S. (2000). *Measurement and Analysis of Drop Size in a Batch Rotor-Stator Mixer*. Proc. 10th Eur. Conf. on Mixing (Delft, Holanda); pp. 149-156.
- ECKERT, R., McLAUGHLIN, C., RUSHTON, J. (1985). *Liquid-Liquid Interfacial Areas Formed by Turbine Impellers in Baffled, Cylindrical Mixing Tanks*. AIChem. J. 31; 1811-1819.
- KOSHY, A., DAS, T., KUMAR, R. (1998). *Effect of Surfactant on Drop Breakage in Turbulent Liquid Dispersions*. Chem. Eng. Sci. 4; pp. 649-654.
- MONTGOMERY, D. (2005). *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, EEUU, p. 684.
- OLDSHUE, J. (1990). *Fluid Mixing Technology*. McGraw-Hill. Nueva York, EEUU, p. 574.
- ROUNSLY, R. (1982). *Oil Dispersion with a Turbine Mixer*. AIChem. J. 29; pp. 597-603.
- SALAGER, J. (1996). *Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (type, drop, size, viscosity and stability), en Surfactants in Solution*, A. Chattopadhyay & K. Mittal. Surfactant Science Series 64, Dekker, Nueva York, EEUU, pp. 261-295. Traducido como Cuaderno Laboratorio FIRP N° 747. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- SALAGER, J., PÉREZ, M., RAMÍREZ, M., ANDERÉZ, J., BRICEÑO, M. (1997). *Stirring – Formulation Coupling in Emulsifications*. Récents Progrès en Génie des Procédés 11; pp. 123-130.
- SALAGER, S., TYRODE, E., CELIS, M., SALAGER, J. (2001). *Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose*. Indust. Eng. Chem. Res. 40; pp. 4808-4814.

SALAGER, J., ANDERER, J., BRICEÑO, M., PÉREZ, M., RAMÍREZ, M. (2002). *Emulsification Yield related to Formulation and Composition Variables as well as Stirring Energy*, Revista Técnica Ing. Univ. Zulia 25 (3); pp. 129-139.

TREYBAL, R. (1980). *Operaciones de Transferencia de Masa*. 2ª ed. McGraw-Hill. México, p. 854.

VILLAR, F., MILLÁN, F., DI SCIPIO, S. (2007). *Uso de la metodología de superficie de respuesta en el estudio del protocolo de mezcla para obtención de emulsiones concentradas O/W*. Interciencia (Caracas, Venezuela), 32 (6); pp. 404-409.