

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE EMULSIONES DE ACEITE DE MAÍZ EN AGUA

PABLO REYES¹ Y SABRINA DI SCIPIO¹

¹Universidad Simón Bolívar. Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia preyesisaacura@usb.ve y
sdiscipio@usb.ve
Caracas, Venezuela. AP. 89000

Recibido: enero 2012

Recibido en forma final revisado: abril 2012

RESUMEN

El análisis de los aspectos físico-químicos (formulación-composición) asociados con la caracterización de una emulsión de aceite en agua (O/W), manufacturada por la industria alimentaria, es de gran importancia porque aporta una base de conocimiento para su elaboración. Este tipo de sistemas debe poseer gran estabilidad porque se somete a altos tiempos de almacenamiento, muchas veces bajo estrés térmico. Se elaboraron emulsiones de aceite de maíz en agua con un surfactante no iónico (HLB=15), mediante emulsificación directa variando la relación aceite en agua (ϕ) y concentración de surfactante. Se utilizó un sistema de mezclado ajustando la configuración geométrica del estator, del impulsor y la potencia nominal del motor. Las propiedades estudiadas fueron: conductividad, estabilidad como porcentaje de volumen coalescido y clarificado, comportamiento reológico y distribuciones de diámetro de gota. La información recolectada se usó para la generación de mapas 3D. La conductividad dependió notablemente de la proporción de fase interna (IPR) y de la concentración de surfactante. Las emulsiones más estables fueron las de 80 % O/W. La estabilidad a 50 °C resultó mayor que a 40 °C. La estabilización fue atribuida a cambios en la partición del surfactante, aumentando su adsorción en la interfase. Las emulsiones más concentradas, presentaron un comportamiento pseudoplástico, mostrando una transición a 60 %, para convertirse en newtonianas a menores concentraciones ($\phi \leq 50$ %).

Palabras clave: Emulsiones O/W, Formulación, Surfactantes no-iónicos.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CORN OIL IN WATER EMULSIONS

ABSTRACT

The analysis of physico-chemical aspects (formulation-composition) associated with the characterization of a water in oil emulsion (O/W), manufactured by the Food Industry, is of a great importance due to its contribution into the know-how of its elaboration process. This type of system must have good stability to endure long storage times, often under thermal stress. Edible corn oil in water emulsions, stabilized with a non ionic surfactant (HLB=15), were elaborated by direct emulsification, varying the water oil ratio (ϕ) and surfactant concentration. It was used a mixing system setting the geometrical dimensions of stator, impeller and the nominal potency of the engine. The studied properties were: conductivity, stability as percent of clarified and coalesced volume, viscosity, rheological behaviour and, drop size distribution. The information gathered was plotted as 3D plots. Conductivity was notably dependent on Internal Phase Ratio (IPR) and surfactant concentration. The higher stability was found to be that of 80% oil in water emulsions. Stability was higher at 50 °C than at 40 °C. The most concentrated emulsions showed a pseudoplastic behaviour, having a transition at 60% range, that lead to newtonian behaviour at lower concentrations ($\phi \leq 50\%$).

Keywords: Emulsions O/W, Formulation, Non ionic surfactants.

INTRODUCCIÓN

En la industria alimentaria, la formulación de una emulsión es desarrollada regularmente a través del método de ensayo y error. En algunos casos este proceso está soportado por algún grado de conocimiento en el área, pero es más frecuente la carencia de herramientas y habilidades prácticas (Briceño et al. 1999; Broze, 1999). Sin experiencia previa en formulación, se puede incurrir en la utilización de vastos recursos económicos y humanos, así como de una gran cantidad de tiempo por la realización de ensayos innecesarios (Salager, 2003). El grado de experiencia facilita la definición del alcance, para que no sobrepase las necesidades. La mayor parte del trabajo sobre los sistemas agua-surfactante-aceite está enfocado a sistemas con características específicas. Usualmente estos sistemas utilizan aceites minerales, cortes petroleros o crudos. En cuanto a los surfactantes, son más frecuentes los estudios que utilizan los de tipo aniónicos y mezclas de varios tipos. Las relaciones agua/aceite (W/O) suelen ser cercanas a la unidad o menores. Son menos comunes los trabajos de investigación en sistemas de emulsiones concentradas de aceite vegetal en agua (O/W), estabilizados con surfactantes no iónicos (Antón & Salager, 1986; Moreau et al. 2003; Salager et al. 1982). En la industria es común que existan sistemas emulsionados, y si éstos han pasado largo tiempo almacenados sus propiedades como emulsión muy probablemente han sido alteradas de manera significativa, lo cual afecta negativamente su aplicación. Es común también que sistemas inmiscibles se hayan transformado en sistemas dispersos por condiciones de su entorno. En ambos casos, en general se desea mantener la estabilidad o bien recuperar una de las fases del sistema, para lo que se requiere tratar la emulsión. Con esto se logra algún efecto como desestabilización, precipitación, floculación o inversión, con los que se alcanzaría el resultado esperado (Moroi, 1992).

Desde el punto de vista termodinámico, las emulsiones son sistemas inestables y su formación no ocurre de manera espontánea, requieren de la acción externa de una energía de mezclado. La acción estabilizante del surfactante corresponde a la disminución de la tensión interfacial (Salager, 1999). Las emulsiones, luego de formadas, tienen un cierto grado de estabilidad que se determina en función de la rapidez con la que el sistema se transforma de nuevo en dos fases separadas. Esto depende de múltiples factores, y su análisis es complejo debido a las interrelaciones entre estos. Se pueden analizar dos variables cruzadas para determinar qué combinación favorece la estabilidad, pero al incrementar el número de variables, los estudios se extienden en extremo. Por esto, se hace necesario el estudio

de sistemas específicos según surja la necesidad.

Entre las propiedades físico-químicas de las emulsiones están: conductividad, viscosidad, estabilidad, tamaño de gotas y distribución de tamaños, proceso de emulsión. Debido a la naturaleza dispersa de las emulsiones, la fase continua es la que va a ser capaz de transportar carga eléctrica, y la fase dispersa no. Por tanto, una emulsión con fase externa acuosa (con presencia de electrolitos) va a tener una alta conductividad, mientras que una emulsión con fase externa orgánica va a tener una conductividad muy baja. Esta característica permite identificar el tipo de emulsión, ya sea O/W, W/O o inclusive múltiple (Lissant, 1974; Salager, 1999).

La viscosidad es definida básicamente como la resistencia a la deformación que presenta un fluido sometido a un esfuerzo cortante. La viscosidad de las emulsiones depende de las características de la misma: viscosidad de la fase externa, proporción de fase interna, tamaño de gotas, viscosidad de la fase interna, efectos electro-viscosos, efectos de formulación (Salager, 1999). El comportamiento reológico de los fluidos está sujeto a la forma en la que ocurre la deformación cuando es aplicado un esfuerzo de corte. Las variables que afectan el comportamiento reológico de las emulsiones, obedecen al siguiente orden de importancia: el contenido de fase interna (ϕ), el tamaño y la distribución de tamaños de gota, la viscosidad y comportamiento reológico de la fase continua, la temperatura, la viscosidad de la fase interna y, por último, de haberlas, las interacciones no hidrodinámicas entre las gotas. Con respecto al contenido de fase interna, habitualmente el comportamiento para bajas concentraciones ($\phi < 30\%$) es prácticamente newtoniano; a medida de que se avanza dentro del rango de concentraciones intermedias ($30 < \phi < 60$) se va desarrollando un comportamiento reofluidizante; y para las emulsiones más concentradas ($\phi > 75\%$), el comportamiento es altamente no newtoniano y se evidencian características viscoplásticas y viscoelásticas (Briceño, 2001).

La mayoría de los fluidos cuya viscosidad aparente depende solo de la tasa de corte se pueden describir por la Ley de Ostwald de Waele o Ley de Potencia, que se muestra en la ecuación (1) (Bertrand et al. 1994):

$$\tau = \tau_0 - m \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (1)$$

donde:

τ : Esfuerzo de corte (Pa)

τ_0 : Esfuerzo cedente (Pa)

m : Índice de consistencia o viscosidad aparente para $dv/dy = 1 \text{ s}^{-1}$

n: Índice de comportamiento o Índice de fluidez

Si $n < 1$ y $\tau_0 = 0$ el fluido se clasifica como pseudoplástico. A medida de que el valor de n se aleja de 1 en sentido negativo, entonces la viscosidad aparente disminuye cuando aumenta la tasa de corte, acentuándose la naturaleza pseudoplástica del fluido. Para un fluido pseudoplástico se aplica la ley de potencia, representada por la ecuación (2) (Bertrand et al. 1994):

$$\tau = m \cdot \gamma^n \quad (2)$$

La viscosidad aparente viene dada por la ecuación (3) (Bertrand et al. 1994):

$$\mu_a = \left| \frac{\tau}{\gamma} \right| = \frac{m \cdot \gamma^n}{\gamma} = m \cdot \gamma^{n-1} \quad (3)$$

Si se realiza una curva de la viscosidad (μ) en función de la tasa de corte (γ) para un fluido pseudoplástico y de ésta se obtiene una ecuación del tipo $\mu = a \cdot \gamma^b$, se puede relacionar el coeficiente de ajuste b obtenido utilizando las ecuaciones (4) y (5):

$$\mu = a \cdot \gamma^b \quad y \quad \mu_a = m \cdot \gamma^{n-1} \Rightarrow a = m \quad y \quad b = n - 1 \quad (4)$$

$$b = n - 1 \quad y \quad n < 1 \Rightarrow b < 0 \quad (5)$$

La estabilidad a pesar de estar estrictamente definida en referencia a la variación de la cantidad y del tamaño de las gotas, en la práctica se prefiere utilizar el volumen de las fases separadas (Antón & Salager, 1986). Cuando se observa la estabilidad en referencia al volumen de fase continua separado, se le llama clarificación; en referencia al volumen de fase dispersa separado, se le llama coalescencia. Se puede reportar este valor como el tiempo que tarda en separarse un volumen fijo, o como el volumen separado en un tiempo fijo. Los mecanismos que actúan son variados y van a determinar la cinética de separación (Salager, 1999). Los análisis de estabilidad basados en la fracción separada se basan en el hecho de que, después de un tiempo, estos sistemas se separan típicamente en tres zonas: una zona central emulsionada y otras dos zonas; la fase interna coalescida y la fase externa clarificada (Salager, 1999). El proceso de separación consiste en varias etapas; en la primera, las gotas sedimentan o flotan (creaming), dependiendo de la relación de densidades (Lissant, 1974). La fase continua va drenando del espacio entre gotas hasta obtenerse una fase emulsionada compacta, en la que la película se hace muy delgada y es cuando las interacciones

entre interfases se hacen lo suficientemente importantes para que puedan ocurrir otros fenómenos como floculación o coalescencia (Lissant, 1983). La parte del proceso en que las gotas se desplazan puede representarse con la Ley de Stokes, mostrada en la ecuación (6).

$$v = \frac{2 \cdot R^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9 \cdot \eta} \quad (6)$$

Donde: v es la velocidad de la gota, R su radio, g la aceleración de la gravedad, $\Delta\rho$ la diferencia de densidades y η la viscosidad de la fase continua (Lissant, 1983). El proceso no está perfectamente representado pues se supone una única esfera rígida, mientras que las gotas no poseen estas características y además pueden interactuar entre ellas. Existen fuerzas atractivas y repulsivas que actúan cuando las gotas están muy cercanas entre sí; el proceso, casi instantáneo, de coalescencia sólo ocurre de acuerdo a las magnitudes relativas estas fuerzas (Hiemenz, 1977).

Las emulsiones tienen una distribución de tamaños de gota que obedece a los factores de composición, formulación y protocolo de emulsificación bajo los que se preparó la emulsión. Esta distribución viene a determinar otras propiedades como la viscosidad, la estabilidad, entre otras. Por ejemplo, mientras menores sean las gotas, más viscosa y estable será la emulsión. Además, esta distribución puede contener una o varias “modas”, que consisten en máximos en las frecuencias de tamaños de gota; así, puede hablarse de distribuciones monomodales y bimodales (Salager, 1999). Existen dos parámetros estadísticos para cuantificar el tamaño, la media aritmética de la distribución en área (d_{32}) y la media aritmética de la distribución en masa o volumen (d_{43}), definidas según las ecuaciones (7) y (8) (Rawle, 2006).

$$d_{32} = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} \quad (7)$$

$$d_{43} = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad (8)$$

El término protocolo de emulsión se refiere a los distintos factores que intervienen en el proceso de elaboración de una emulsión. Su desarrollo ha sido mayormente empírico, pero se ha comenzado a tratar de sistematizarla. Una clasificación de los factores que afectan la emulsión es la siguiente (Salager, 1999):

- Variables de formulación físico-química: Naturaleza de los componentes de la emulsión (fase acuosa, fase oleica, agente emulsionante), así como la temperatura

del sistema.

- Variables de composición: Proporción de los distintos componentes.
- Factores flujo-mecánicos: Energía aplicada, tipo de dispositivo utilizado, protocolo aplicado, entre otros.

La formulación físico-química engloba todos los factores del ambiente, principalmente variables de carácter intensivo, como la naturaleza de las fases acuosa y oleica, del agente emulsionante, la temperatura del sistema, la concentración y el tipo de electrolitos y/o alcoholes que puedan estar presentes, entre otros. (Salager & Anton, 1992). Diferentes conceptos se han definido para cuantificar la formulación de estos sistemas. El HLB es una medida propuesta para cuantificar la afinidad del surfactante como un balance hidrofílico-lipofílico. La PIT (*phase inversion temperature*) es la temperatura a la cual se inhibe la solvatación de los grupos óxido de etileno de un surfactante no iónico en un medio acuoso, con lo que se incrementa su carácter lipofílico. Este concepto está desarrollado en el fenómeno de inversión del comportamiento de fases de una emulsión, pudiendo cambiar de O/W a W/O. La PIT corresponde aproximadamente al punto donde se equilibran las afinidades del surfactante por las dos fases (Salager & Anton, 1992). En vista de la complejidad de las propiedades de una emulsión y de su formulación (composición, formulación físico-química y protocolo de mezcla), en este trabajo se desarrolla el estudio de caracterización de un sistema de emulsionado con el objetivo principal de conocer sistemáticamente el resultado de modificar las variables más importantes en el producto final emulsionado. De esta manera se puede predecir qué variables mejoran las propiedades de la emulsión, de acuerdo al empleo que se le vaya a dar.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó un surfactante tipo Sorbitan polietoxilado (20E) monoestearato (HLB≈15). Para la fase oleica se usó aceite de maíz comestible con una viscosidad de 40 cP (0,04 Pa·s) a 25 °C, adquirido en un supermercado local. La composición aproximada de este tipo de aceites es: C16:0 10%, C18:0 2%, C18:1 28%, C18:2 58%, C18:3 1,5%, otros-C20 0,5%. El agua utilizada fue doble destilada.

Sistema de agitación

Para el proceso de emulsificación, se utilizó un sistema de agitación consistente en un recipiente con capacidad de 600 ml y 90 mm de diámetro, y un impulsor de seis (6) aspas

rectas con estator (Figuras 1a y 1b, respectivamente). El diámetro del impulsor, o rotor, es 30 mm, y está instalado dentro de un sistema estator diseñado para optimizar la formación de emulsiones O/W. El impulsor ilustrado en las Figuras 1a y 2b está propulsado a través de un eje por un motor de corriente alterna fijado a una base en acero inoxidable que da soporte a todo el sistema. El sistema estator mostrado en las Figuras 1b, 2a y 2b es cerrado en la parte superior y dado que el rotor es de aspas rectas, el flujo que es impulsado radialmente por el impulsor provoca succión en la parte inferior.

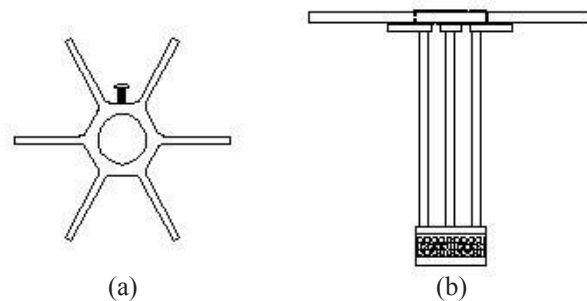


Figura 1. Diagrama del sistema impulsor (a) y estator (b)

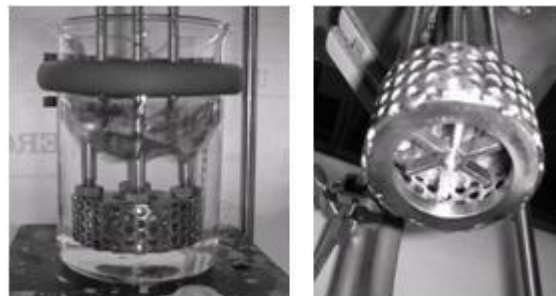


Figura 2. Fotografías del sistema de mezclado: (a) Detalle de una prueba de mezclado con agua, (b) Detalle del impulsor

Selección del protocolo de emulsificación

El protocolo de emulsificación se seleccionó mediante la preparación de algunas emulsiones de prueba, fijando ciertas características similares a la formulación de una emulsión comercial. Estas fueron:

- 80 % Vol. de aceite – 20 % Vol. de agua
- 1 % p/p (surfactante/emulsión) de surfactante
- 400 ml de emulsión
- Impulsor localizado cercano al fondo (~5 mm del fondo), inmerso en la fase acuosa
- Temperatura inicial del proceso: ambiental (~25 °C)

Estos parámetros fueron fijados obedeciendo a las siguientes consideraciones: la concentración de la emulsión preparada fue alta, para asegurarse de que a menores concentraciones hayan buenas probabilidades de formar emulsiones O/W. Si una emulsión al 90 % se forma O/W, en general se esperara el mismo resultado a bajas concentraciones porque hay menos aceite para dispersar en más agua. La concentración de surfactante es de varios órdenes de magnitud mayor que la CMC reportada en la literatura ($2,7 \times 10^{-3}$ g/dl H₂O @ 25°C [Schick, 1966]), lo cual asegura un buen inventario de surfactante para la estabilización de las gotas. Los diámetros del impulsor y del recipiente fueron seleccionados de acuerdo con la relación geométrica óptima reportada por investigaciones previas, la cual se tiene como 1/3. La posición del impulsor con respecto al fondo del tanque fue fijada tomando en cuenta que varios trabajos anteriores indican que para la formación de una emulsión O/W, es apropiado colocar el impulsor en la fase acuosa, que se desea sea la continua, a modo de dispersar la fase oleica en ella (Oldshue, 1983; Salager et al. 2001).

Procedimiento Experimental

El procedimiento seguido para la investigación se resume en los pasos siguientes: (1) Preparación de una serie de emulsiones variando la relación O:W y la concentración de surfactante, con el fin de elaborar los mapas de comportamiento, (2) Medición de los valores de conductividad y viscosidad y (3) Seguimiento del comportamiento de fases en el tiempo, a temperatura constante y controlada, con la finalidad de registrar la cinética de estabilidad de la emulsión. Sólo se manipularon las variables de composición. La relación Agua-Aceite, se varió como el porcentaje de aceite en agua en el rango 10-90%, en intervalos de 10%. Para la concentración de surfactante se propusieron 5 valores equiespaciados. Con esto se llegan a tener 45 puntos para construir el mapa, incluyendo las curvas de: isoestabilidad, isoconductividad e isoviscosidad.

Proceso de Emulsificación

La relación agua-aceite se manejó en porcentajes volumétricos. La concentración de surfactante está dada en porcentaje p/p con respecto a la masa total de agua y aceite. Se tomó en consideración el agua que la solución acuosa de surfactante aporta a la emulsión. Para cada una de las emulsiones se mantuvo el siguiente procedimiento: (1) se prepararon las muestras sin agitación según la formulación, (2) luego se agitaron levemente de manera manual, girando 180° el recipiente, (3) se dejaron en reposo por 24 horas, (4)

se registró el comportamiento de las fases en equilibrio y (5) los sistemas preequilibrados fueron emulsificados mediante un protocolo consistente (explicado anteriormente). A cada una de las emulsiones resultantes se les hicieron los análisis de: conductividad, viscosidad y estabilidad.

Medición de Conductividad

Se usó un conductímetro marca OAKTON y con la muestra a una temperatura de 25 °C regulada mediante un baño térmico.

Medición de Viscosidad

Se empleó un viscosímetro digital Brookfield modelo LVDV-I+, con un set de agujas para viscosidades entre 15 y 2×10^6 cP. Para las emulsiones más diluidas se utiliza un adaptador UL de bajas viscosidades (1 ~ 2000 cP).

Mediciones de Estabilidad

Se tomaron dos muestras de cada una de las emulsiones preparadas, y se colocaron en tubos graduados dentro de baños a 40 y 50 °C, respectivamente. Estas muestras fueron observadas diariamente por un periodo de tres meses para registrar el comportamiento de las fases, como volúmenes clarificado de agua o coalescido de aceite (V_c) respecto al volumen original registrado de cada una de las fases en el equilibrio (V_T).

Mediciones de Tamaño de Gota

Se utilizó un analizador de tamaño de partícula Mastersizer Micro marca Malvern, que utiliza la técnica de difracción de luz láser, usando el volumen de una partícula para medir su tamaño y calcular el diámetro de una esfera equivalente en volumen. El programa del equipo reporta la distribución de frecuencia de tamaños, el diámetro d_{43} y d_{32} , correspondientes al promedio aritmético de la distribución de volumen y de área de las gotas, respectivamente, así como otros parámetros estadísticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección del protocolo de mezcla

De las seis pruebas preliminares realizadas, algunas tienen observaciones experimentales de interés para ilustrar la fenomenología de la elaboración de las emulsiones. En algunos casos se formó casi toda la emulsión en la parte más baja del recipiente y, debido a la alta viscosidad, se creó una zona muerta con trazas de aceite sin dispersar

sobre la emulsión. Luego de revolver, el aceite se integró a la emulsión muy fácilmente por efecto de los grandes esfuerzos de corte inducidos por la alta viscosidad de la emulsión (esto se hizo en los casos en que fue necesario, una vez culminado el paso 5 del proceso de emulsificación previamente explicado). Este fenómeno también lo han reportado otros investigadores (Briceño et al. 1999) y está bien caracterizado en un estudio de la formación de este tipo de emulsiones (Sánchez et al. 2001). En la Tabla 1 se presentan los diámetros de gota (d_{43} y d_{32}) obtenidos y la moda de la distribución de tamaño de gota. En la Figura 3 se muestra la distribución de tamaño de gotas como porcentaje volumétrico vs. tamaño de gota.

De la apreciación visual de la viscosidad de las emulsiones, se tuvo que algunas emulsiones obtenidas fueron muy poco viscosas según los estándares comerciales. Esto está reflejado en el análisis de distribución de tamaño de gotas, en el cual se observa bimodalidad en ambos casos, lo que permitiría predecir una menor viscosidad con respecto a las otras pruebas. La bimodalidad contribuye a una menor viscosidad ya que en el arreglo espacial de la gotas, gotas grandes y gotas pequeñas se acomodan de tal manera que las más pequeñas vienen a ocupar los espacios dejados entre las gotas más grandes, y como consecuencia la emulsión tiende a fluir con mayor facilidad por cuanto las gotas más pequeñas hacen la función de pequeños rodillos entre las gotas más grandes (Lissant, 1974). En las otras pruebas los resultados fueron similares.

Tabla 1. Resultados del análisis de la distribución del tamaño de gota en las emulsiones de prueba para la selección del protocolo de mezcla

Prueba	d_{43} (μm)	d_{32} (μm)	Moda de la emulsión
1	3,20	2,02	Monomodal
2	3,17	2,04	Monomodal
3	9,17	3,87	Bimodal
4	6,81	3,20	Bimodal
5	3,35	2,02	Monomodal
6	3,33	1,97	Monomodal

Por comparación de resultados, las variables del protocolo de mezcla escogidas fueron: (1) Tiempo de mezclado: 2 minutos, (2) Posición del agitador: Hacia el fondo del recipiente, en la fase acuosa y (3) Velocidad del agitador: 10.000 rpm. Se observó que con un tiempo de mezclado de dos minutos ya se tiene una emulsión con diámetros de gota muy pequeños ($d_{43} \approx 3 \mu\text{m}$ / $d_{32} \approx 2 \mu\text{m}$) y monomodal. La posición inicial del agitador en el fondo permitió que la emulsión formada fuera del tipo O/W, pero su posterior

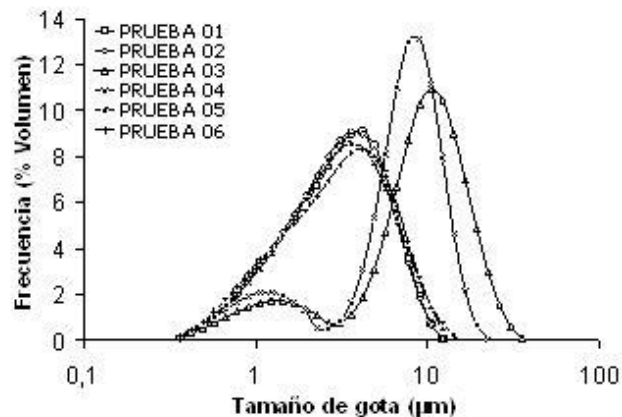


Figura 3. Distribución de tamaño de gotas de las pruebas para la selección del protocolo de mezcla en emulsiones O/W 80/20

elevación no modificó en medida apreciable la distribución de tamaños de gotas final. La velocidad de 10.000 rpm fue seleccionada porque aporta un mayor flujo durante el mezclado, minimizando la formación de zonas muertas, que supondría la consecuente creación de una cantidad de aceite remanente suspendido.

Luego de escogido el protocolo de mezcla, se hizo el barrido y se procedió a la preparación de las emulsiones. Sólo en un caso no se formó una emulsión O/W, esta fue la muestra de 90% de aceite en agua y 0,5 % p/p de surfactante. El proceso ocurrió dispersándose una primera fracción del aceite sin mayores problemas. Inmediatamente a continuación (después de unos 30~45 segundos de agitación), se alcanzó el punto en el que se interrumpió el proceso y la emulsión se invirtió. Ya otros investigadores han descrito un proceso similar a éste, en el que la relación aceite-agua determina el tipo de emulsión formada, y ésta se mide de manera local en la zona de agitación (Salager et al. 2001). La emulsión resultante de este proceso no es completamente O/W ni W/O, dado que el proceso de inversión se detiene cuando cesa la agitación, según el protocolo utilizado. Varios trabajos de investigación señalan que la inversión está sujeta a parámetros como: energía de mezclado, viscosidad del aceite, y la naturaleza polar del aceite, además de la influencia de la composición entre otros (Salager et al. 1983; Salager et al. 2003). En el sistema estudiado la agitación mecánica es considerable (10.000 rpm), el aceite es de una viscosidad media (alrededor de 40 cP @ 25 °C) y es de naturaleza polar. Todas estas son características que afectan directamente la línea de inversión en un mapa de formulación 2D.

A continuación se exponen los resultados de las mediciones de las propiedades de las emulsiones. En tres secciones se presentan los resultados de conductividad, viscosidad y

estabilidad, respectivamente.

Conductividad

En la Figura 4 se muestra la tendencia de las conductividades en mS/cm la relación aceite/agua y la concentración de surfactante. La relación de aceite/agua va desde 90/10 hasta 10/90, a intervalos de 10%. En la serie con 0,5 y 1,0 % p/p de surfactante, se observa una ligera tendencia al aumento de la conductividad a medida de que disminuye la proporción de aceite. La misma tendencia se apreció con mayor intensidad para los casos de 1,5; 2,0 y 2,5 % p/p de surfactante.

Para una emulsión de aceite de maíz en agua destilada usando un surfactante no iónico, se esperarían valores relativamente bajos ya que el agua destilada tiene conductividad baja, el aceite tiene una conductividad ultra baja y el surfactante al no ionizarse en solución acuosa, tampoco representa un medio conductor importante (Sheludko, 1966). En efecto, el agua presentó conductividades entre 0,7 y 4 mS/cm, mientras que la solución de surfactante al 25 % p/p se encontró alrededor de 250 mS/cm.

Para la relación de aceite/agua de 90/10, el incremento de la conductividad con el aumento de la concentración de surfactante es leve; a diferencia del notable incremento que se pudo observar en relaciones como 20/80 o 10/90. Los comportamientos previamente descritos se evidencian en la Figura 4: a medida de que se avanza de 0,5% a 2,5% p/p de surfactante, la pendiente entre los puntos 90/10 y 10/90 de la relación aceite agua se incrementa notablemente. Esto tiene sus causas en el surfactante, su concentración y su distribución en la emulsión. Para la relación 90/10 existe una gran superficie interfacial para la adsorción

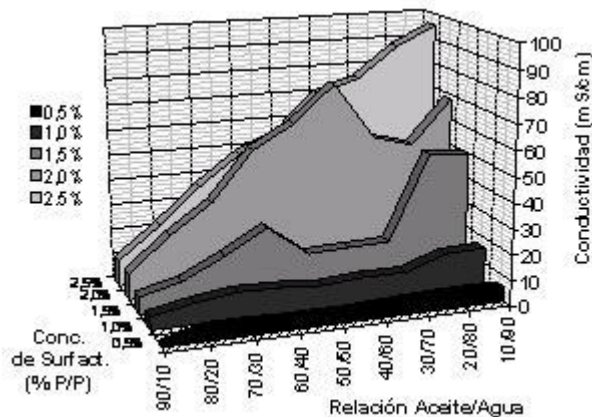


Figura 4. Mapa de Conductividades de emulsiones de aceite en agua según la relación de % aceite/agua y la concentración en porcentaje p/p de surfactante

del surfactante, mientras que en 10/90, aunque se logren reducir mucho los diámetros, la superficie va a ser mucho menor debido a que la cantidad de aceite simplemente es menor. Con menor área superficial, la saturación se alcanza más fácilmente, permaneciendo más surfactante en la fase continua. Esto se observa en notables incrementos de conductividad en relaciones 10/90 al pasar de 0,5 a 2,5 % p/p de surfactante. También, en emulsiones concentradas la cantidad de aceite dispersa es tan grande, que el medio continuo se reduce a finas membranas entre las gotas, desfavoreciendo la movilidad iónica.

Viscosidad

En la Figura 5 se muestran las curvas de viscosidad aparente vs. tasa de corte para una concentración de 2,5% p/p de surfactante. Luego, en la Figura 6 se muestra un gráfico tridimensional viscosidad aparente – concentración de surfactante – concentración de aceite para una tasa de corte de 10 s^{-1} . El comportamiento reológico de las emulsiones a una misma proporción de aceite y diferentes concentraciones de surfactante, mostró una considerable similitud.

Al graficar la viscosidad vs. la tasa de corte de las emulsiones más concentradas (90, 80 y 70 % de aceite), se obtuvieron curvas que ajustan al comportamiento potencial, lo que es indicativo de una reología de fluido pseudoplástico, como se aprecia en la Figura 7. Con valores por debajo de 60 % de aceite, éste inclusive, las curvas obtenidas no se ajustaron a curvas del tipo potencia. En estos casos las curvas tendieron a representar rectas; cuando se correlacionaron los datos con una recta se obtuvo un ajuste pobre. Aún así, se puede notar claramente que la viscosidad se mantiene estable en un nivel a pesar del cambio en la tasa de corte,

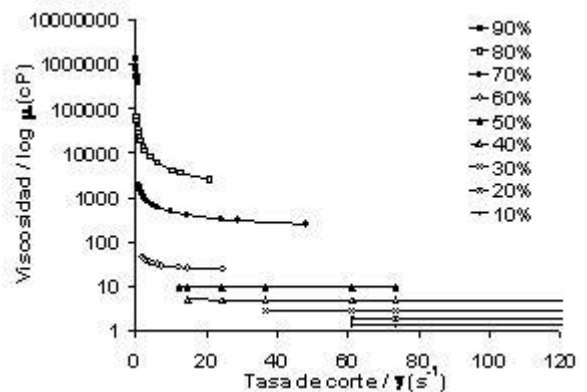


Figura 5. Viscosidad en función de la tasa de corte para emulsiones con contenido de aceite de 10 a 90%, con una concentración de 2,5 % p/p de surfactante

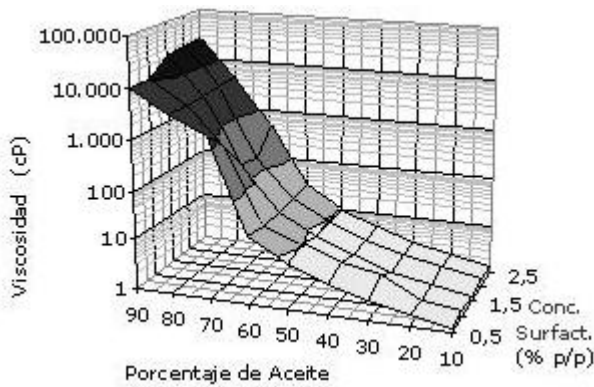


Figura 6. Mapa del logaritmo de la viscosidad a una tasa de corte de 10 s^{-1} en función del % de aceite en agua y de la concentración en % p/p de surfactante

lo que caracteriza a un fluido newtoniano (Lissant, 1974; Shaw, 1980).

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de ajuste a y b obtenidos para dos series de emulsiones. En los casos de las emulsiones con 90, 80 y 70 % de aceite, el ajuste fue muy bueno ($R \approx 1$) para ecuaciones de tipo potencia ($\mu = a \cdot \gamma^b$). El valor de ajuste b se relaciona con el comportamiento del fluido, de modo que el comportamiento pseudoplástico se acentúa a medida de que b se hace más negativo. Para las emulsiones con porcentajes de 60 y menores, el ajuste no fue tan bueno como en los casos anteriores. Para las emulsiones de 60 % el valor de b fue un poco menor que cero sólo en los casos de 2,0 y 2,5 % p/p de surfactante. El mejor ajuste que se consigue para estos casos es de tipo lineal ($\mu = a \cdot \gamma + b$). A pesar de la baja calidad del ajuste matemático de los datos con una ecuación lineal, la curva señala un comportamiento lineal. Al obtener los parámetros de las ecuaciones se nota que los correspondientes a la pendiente son menores a 0,01 en todos los casos, lo que es un valor muy bajo, y como consecuencia la recta tiende a ser horizontal ($a \approx 0 \implies \mu \approx b$).

En el caso de las emulsiones con concentraciones iguales o menores a 60 % de aceite, existen factores que contribuyen con el bajo ajuste de los datos. Las emulsiones más concentradas mantienen mayor homogeneidad debido al empaquetamiento de gotas más compacto, mientras que las emulsiones menos concentradas presentan fenómenos de separación de fases con mucha mayor velocidad que las concentradas. Es bien sabido que las gotas de la emulsión tienen una distribución de tamaño, más que un tamaño único; también se sabe que para una relación de densidades fija entre las fases continua y dispersa, y siempre y cuando haya diferencia entre estas densidades, las gotas de mayor diámetro tendrán una velocidad mayor de desplazamiento en la emulsión respecto a las de diámetros menores (Lissant, 1983; Salager, 1999). En las emulsiones más diluidas

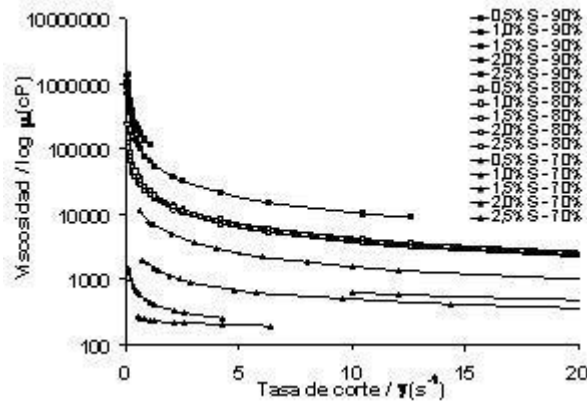


Figura 7. Viscosidades en función de la tasa de corte para emulsiones con concentraciones de surfactante desde 0,5 hasta 2,5 % p/p

ocurrieron estos fenómenos, inclusive en minutos, por tanto sería razonable pensar que ocurrió algún tipo de fenómeno de separación de fases durante la medida.

Tabla 2. Parámetros numéricos de ajuste a y b para las curvas experimentales de viscosidad (cP) vs. tasa de corte (s^{-1})

%Vol. Aceite	0,5 % Surfactante		1,0 % Surfactante	
	a	b	a	b
90			$6,92 \times 10^4$	$-8,21 \times 10^{-1}$
80	$2,08 \times 10^4$	$-7,32 \times 10^{-1}$	$2,33 \times 10^4$	$-8,12 \times 10^{-1}$
70	$7,40 \times 10^3$	$-6,42 \times 10^{-1}$	$1,63 \times 10^3$	$-4,11 \times 10^{-1}$
60	$2,22 \times 10^1$	$-5,15 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^1$	$4,36 \times 10^{-2}$
50	$1,36 \times 10^{-4}$	$7,92 \times 10^0$	$-7,11 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^1$
40	$-8,56 \times 10^{-4}$	$4,03 \times 10^0$	$-2,01 \times 10^{-3}$	$5,83 \times 10^0$
30	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^0$	$-5,48 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^0$
20	$-5,84 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^0$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^0$
10	$9,34 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^0$	$7,01 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^0$

Nota: Para emulsiones con 90 hasta 60 % de aceite, el ajuste es de tipo potencia ($\mu = a \cdot \gamma^b$); contenido de aceite desde 50 hasta 10 %, el ajuste es de tipo lineal ($\mu = a \cdot \gamma + b$).

Una característica del comportamiento reológico de las emulsiones más diluidas es que tendieron a comportarse como fluidos newtonianos. A medida de que se recorre el rango entre 60 y 10 % de aceite en orden descendente la tendencia de las curvas permanece similar. Si se analizan los parámetros que describen las rectas de ajuste, como se comentó anteriormente, los valores de la pendiente son muy pequeños; ahora, los valores del corte con el eje Y (viscosidad) descendieron gradualmente hasta aproximarse al valor de 1 cP. Dado que a medida de que se hizo el mencionado barrido, la fase continua comenzó a

predominar en composición sobre la fase dispersa, el valor de la viscosidad tendió a acercarse al valor de la viscosidad del agua. En la emulsión, las gotas modifican la forma en la que se produce el flujo, de manera que a una mayor cantidad de gotas, mayor será el efecto que estas tienen sobre el patrón de flujo (Briceño, 2001).

Los datos de las emulsiones de 60 % de aceite ajustaron pobremente tanto con ecuaciones potenciales como con las lineales. Esto indica que aproximadamente en este valor de concentración está la zona de transición de comportamiento reológico entre pseudoplástico y newtoniano. Se puede atribuir este comportamiento a la diferencia en el empaquetamiento de las gotas dentro de la emulsión. La concentración de surfactante no presentó efectos apreciables en la reología. Cuando la proporción de aceite es alta hay mayor empaquetamiento, con lo que las gotas se mantienen muy cercanas las unas a las otras. Cuando la distancia entre las gotas tiende a ser muy pequeña, al aplicar un esfuerzo de corte a la emulsión se genera fricción. Al disminuir la proporción de aceite se incrementa la distancia entre las gotas, de esta manera la fricción que existe entre las gotas comienza a desaparecer, y al aplicar un esfuerzo de corte las gotas pasan ahora a interactuar a través de colisiones dentro del patrón de flujo. Las colisiones representan una interacción mucho más débil que la que constituye la fricción entre las gotas. De esta manera, con la reducción de la proporción de aceite se hacen disminuir las interacciones en el patrón de flujo, y consecuentemente la viscosidad. Un bajo nivel de interacciones en el patrón de flujo de la emulsión también significa que el comportamiento de la fase continua va a predominar.

La Figura 8 y los datos en la Tabla 3 permiten relacionar el comportamiento reológico de las emulsiones con respecto a su relación agua-aceite. Existe una evidente correspondencia entre la distribución del diámetro de gota y la reología. Las emulsiones con concentraciones de aceite entre 90 y 80 % mostraron un comportamiento pseudoplástico y se puede notar que su distribución de tamaño de gota es monomodal. Para las emulsiones con concentraciones entre 50 y 10 % de aceite, cuyo comportamiento reológico se caracterizó como newtoniano, la distribución de diámetro de gota es bimodal. La transición entre distribuciones monomodales y bimodales viene a situarse en la misma zona en la que se observó el cambio de comportamiento pseudoplástico a newtoniano. Este fenómeno se atribuye a la diferencia que existe en la forma en la que se distribuyen las gotas en emulsiones con diferentes distribuciones de diámetro. En aquellas emulsiones en las que la distribución es monomodal, las gotas son muy parecidas en diámetro y se empaquetan como esferas, en las emulsiones que tienen

distribuciones bimodales, existe una proporción de gotas de menor diámetro que se sitúan entre los espacios del empaque de las gotas de mayor tamaño, actuando como rodamientos que facilitan el flujo (Lissant, 1974). De igual manera, dentro de cada tipo de distribución se observa como las mayores viscosidades se atribuyen a aquellas emulsiones en las que la distribución no sólo es monomodal, sino que también es la más estrecha, lo cual es el caso de las emulsiones con 90 % de aceite (Briceño, 2001).

Estabilidad

Se realizaron pruebas de estabilidad a las muestras preparadas y se efectuó un registro del comportamiento de fases. En las etapas iniciales se apreció una separación de la fase acuosa hacia el fondo de los tubos, en los que la fase emulsionada quedó en la parte superior. Este tiempo fue variable de acuerdo con la formulación de las muestras, yendo de pocos minutos a algunos días. Luego, con el transcurrir del tiempo, se pudo notar la aparición de una fase aceite en la parte superior de los tubos.

Tabla 3. Resultados estadísticos (d_{43} y d_{32}) del análisis de la distribución del tamaño de gota de las emulsiones con 2,5 % p/p de surfactante

% Aceite	d_{43} (μm)	d_{32} (μm)	Moda de la emulsión
90	1,99	1,60	Monomodal
80	2,87	1,97	Monomodal
70	3,97	2,12	Ligeramente bimodal
60	7,08	2,93	Bimodal
50	9,71	3,41	Bimodal
40	11,10	3,65	Bimodal
30	12,12	3,66	Bimodal
20	11,91	3,38	Bimodal
10	10,96	3,01	Bimodal

Con este método se presentaron algunos inconvenientes durante la observación. La formación de las interfases no siempre es claramente visible. Durante la sedimentación, inicialmente la fase acuosa se mantiene lo bastante turbia como para no distinguirse de la fase emulsionada. Con el tiempo la fase acuosa se va aclarando lo suficiente como para distinguir a simple vista una interfase definida. Por otra parte, la formación de una fase aceite en la parte superior de los tubos, inicia con la aparición de una o varias gotas que luego van formando una pequeña capa. Esta capa se va formando a veces con formas irregulares. Inclusive pueden observarse formaciones entre la fase emulsionada y la fase

aceite que pueden hacer recordar la topografía de cavernas. También se pudo notar que con el transcurrir del tiempo, la fase aceite formada suele concentrarse hacia eje del tubo permaneciendo “enmascarada” por la fase emulsionada que se mantiene adherida a las paredes del tubo y alrededor del aceite.

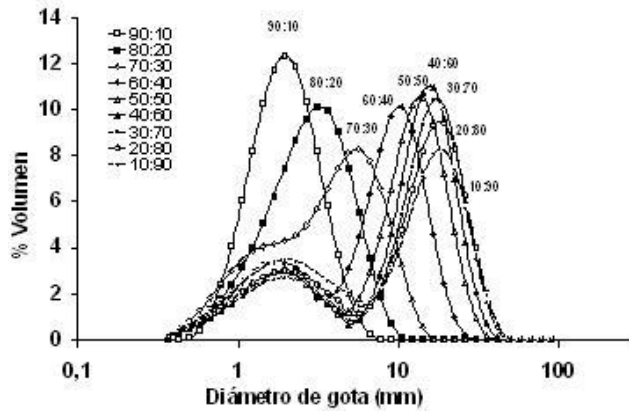


Figura 8. Distribución de los diámetros de gota como porcentaje volumétrico, para emulsiones con concentración 2,5 % p/p de surfactante

Las características antes descritas se atribuyen a las diferencias que hay de densidad y viscosidad entre las fases. Primeramente, el agua es el fluido más denso y menos viscoso; por su densidad va a desplazarse al fondo con mayor fuerza y por su baja viscosidad va a permitir que cualquier gota de aceite en su interior se desplace con mayor facilidad. Sólo las gotas muy pequeñas van a desplazarse tan lentamente que probablemente permanezcan dentro de la fase acuosa por mucho más tiempo, causando algún grado de turbidez; si estas gotas fueran lo suficientemente pequeñas podrían inclusive, dependiendo de su diámetro, permanecer suspendidas dentro de la fase acuosa. La fase aceite está en forma de gotas presumiblemente estabilizadas por el surfactante; se dice esto porque no se tienen resultados experimentales que prueben irrefutablemente que la existencia de surfactante ha logrado cubrir la superficie formada durante el proceso de emulsificación en proporción suficiente como para garantizar una buena estabilidad. A medida de que las gotas se van acercando pueden mantenerse separadas a una distancia mínima si el surfactante impide su coalescencia. Si las gotas coalescen, se comienzan a formar agrupaciones de aceite más grandes hasta formar una fase aceite que puede llegar a ser perceptible a simple vista. De esta manera, la clarificación puede darse por la agrupación de las gotas, quedando parte del agua parcialmente libre de gotas de aceite, lo que ocurre primero que la coalescencia.

Las Figuras 9 y 10 muestran la clarificación como porcentaje de agua clarificada con respecto al volumen

de agua con que se preparó la emulsión. La Figura 11 muestra la coalescencia a 40 °C, como porcentaje de aceite coalescido con respecto al volumen de aceite original con que se preparó la emulsión. A 50 °C la coalescencia estuvo por debajo de 1 % o no fue observable.

En cuanto a la clarificación, la primera característica resaltante es que no existe una diferencia notable en la estabilidad con respecto a la variación de la concentración de surfactante, ni tampoco con respecto a la temperatura. Este comportamiento es de esperarse ya que el surfactante no tiene efecto directo sobre la forma en la que las gotas se desplazan dentro del medio continuo. En la mayoría de los casos, se observó que la emulsión no se mantenía homogénea. A pesar de no coalescer, las emulsiones se separaban en una fase emulsionada y una fase acuosa. Esto indica que probablemente la clarificación se da a través del fenómeno llamado *creaming*. La Figura 12 presenta la distribución de tamaño de gota de una muestra extraída de la fase emulsionada, para emulsiones con la misma concentración de aceite, diferente tiempo transcurrido entre su preparación y su análisis, y con evidencia de clarificación. Al analizar esta información, se puede advertir que, a pesar del tiempo transcurrido, las curvas tienen perfiles casi idénticos. Esto es indicativo de que la fase emulsionada se mantiene estable en el tiempo.

En las emulsiones con concentraciones de 80 y 90 % de aceite en agua, no se observó ningún tipo de clarificación. En estas emulsiones la cantidad de aceite es tan grande, que al dispersarla, las gotas se empaquetan en forma muy estrecha y no dan cabida a ningún tipo de movilidad significativa dentro del volumen de la emulsión. A medida de que se disminuye la concentración de aceite, aumenta la cantidad

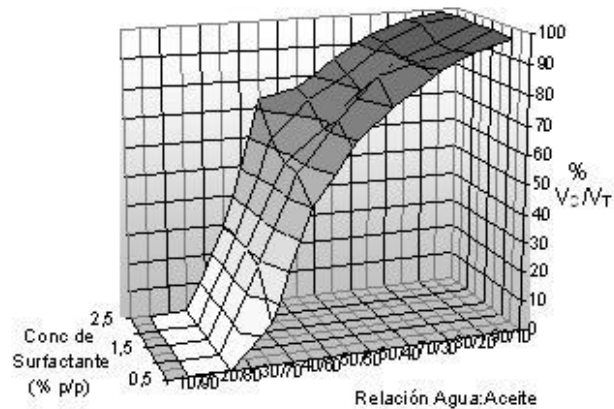


Figura 9. Estabilidad de las emulsiones, reportada como % del volumen de agua clarificada en 30 días (V_c/V_T) respecto al volumen de agua inicial (V_T), a 40°C, en función de la relación de % volumétrico aceite/agua y de la concentración de surfactante

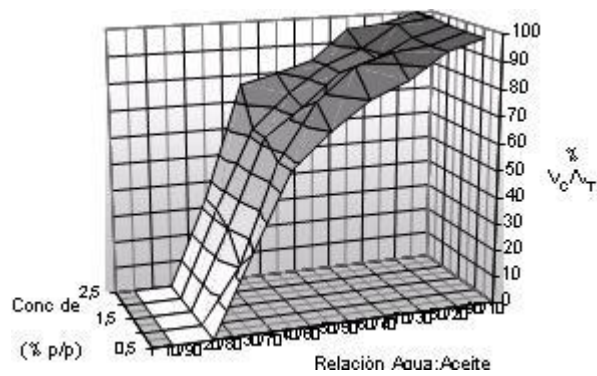


Figura 10. Estabilidad de las emulsiones, reportada como % del volumen de agua clarificada en 30 días (V_c) respecto al volumen de agua inicial (V_p), a 50°C, en función de la relación de % volumétrico aceite/agua y de la concentración de surfactante

de agua clarificada, y también se observó que se incrementa la velocidad con la que ésta se separa. Este proceso se ve acelerado a medida que la proporción de medio continuo es mayor, pues la resistencia que éste opone al movimiento de las gotas es mucho menor que la representada con una mayor cantidad de gotas, como ocurriría a mayores concentraciones de aceite. La viscosidad del agua, que es el medio continuo, es muy baja y representa mucha menor resistencia que la que opone una masa de gotas empacadas. Es posible inferir que en emulsiones como las de 80 y 90 % de aceite, el medio continuo representa tan solo una delgada película entre las gotas y no hay manera de que las gotas se agrupen para que una parte del medio continuo quede clarificado. En la emulsión al 70 % de aceite, se apreció que se pudo clarificar entre 20 y 30 % del agua. Este porcentaje clarificado aumentó progresivamente hasta llegar a las emulsiones de 10 % de aceite, donde casi un 99 % del agua se clarificó. Por lo tanto, dependiendo del contenido de fase dispersa una parte del agua puede clarificarse y la otra queda retenida dentro de la emulsión.

Ya se mencionó que la coalescencia se apreció en un tiempo mayor que la clarificación del agua. Este fenómeno se produce de manera más lenta pues necesita que primero ocurra un acercamiento entre las gotas; en los primeros casos en los que se manifestó la coalescencia, la aparición de las primeras gotas de aceite ocurrió luego de al menos dos semanas. De las muestras que fueron mantenidas a 50 °C, sólo una de las muestras presentó una ligera formación de aceite de alrededor de 1 %. Para las que se mantuvieron a 40 °C hubo una cantidad de seis muestras que mostraron coalescencia. Podría intuirse que a 50 °C, las condiciones a las que se sometieron las emulsiones fueron más severas y por tanto pudo haberse esperado un mayor grado de coalescencia que a 40 °C, pero se sabe también que la afinidad de los surfactantes etoxilados varía

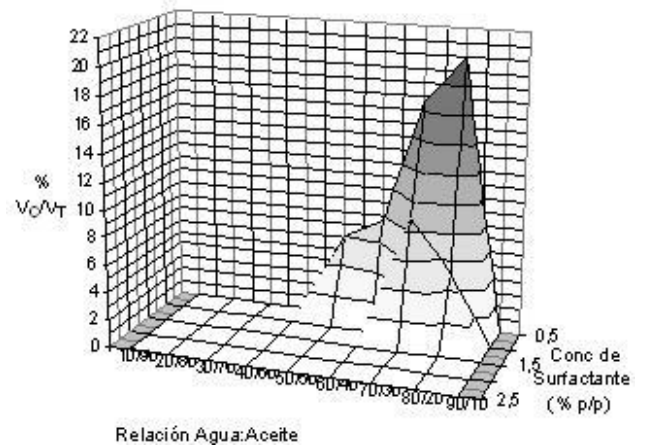


Figura 11. Estabilidad de las emulsiones, reportada como % del volumen de aceite coalescido en 30 días (V_c) respecto al volumen de aceite inicial (V_p), a 40°C, en función de la relación de % volumétrico aceite/agua y de la concentración de surfactante

con la temperatura, llegando al grado de desolvatación en solución acuosa a temperaturas elevadas (Salager & Anton, 1992). Por tanto, en este caso la diferencia de temperatura no es tal que represente una amenaza para la estabilidad de la emulsión, por el contrario, a 50 °C el surfactante parece estar cambiando su afinidad de manera que es, en cierta proporción, menos hidrofílico y más lipofílico. Tal cambio en la afinidad puede representar un cambio en la distribución del surfactante hacia la interfase, es decir, éste penetra en mayor grado provocando un aumento en la estabilidad de la emulsión. Es necesario también indicar que el surfactante, del tipo no iónico polietoxilado, está compuesto por una serie de oligómeros con diferente número de grupos óxido de etileno (EON), los cuales conforman el surfactante y otorgan un valor de EON medio al mismo. Entonces es el fraccionamiento de los oligómeros en la interfase lo que atribuye el efecto de cambio global del surfactante (Márquez et al. 2000; Graciaa et al. 1993). De este resultado se puede suponer que es, de forma más precisa, la distribución de los oligómeros en la interfase la que se ve afectada. Esta distribución es una variable directamente relacionada con la formulación físico-química de la emulsión y por ende con la estabilidad de la emulsión.

Al examinar el comportamiento de la estabilidad en función de la concentración de surfactante se advierte que sólo exhibieron coalescencia algunas de las muestras de 0,5 y 1,0 % p/p de surfactante. A partir de 1,5 % p/p de surfactante, las muestras se mantuvieron sin coalescencia para el periodo de tiempo establecido de observación, que fue de tres meses. En cuanto a la relación aceite/agua, se notó que la estabilidad presentó la siguiente tendencia: hubo un incremento en la coalescencia que comenzó alrededor de 60 % de aceite y se desarrolló a medida de que se disminuyó la

concentración de aceite; esta tendencia alcanzó su máximo para concentraciones de aceite entre 30 y 20 % y luego descendió bruscamente. Tal comportamiento se observó tanto en las muestras de 0,5 % p/p de surfactante como en las de 1,0 % p/p de surfactante, sólo que se ve acentuada a la menor concentración; a partir de 1,5 % p/p la tendencia desaparece.

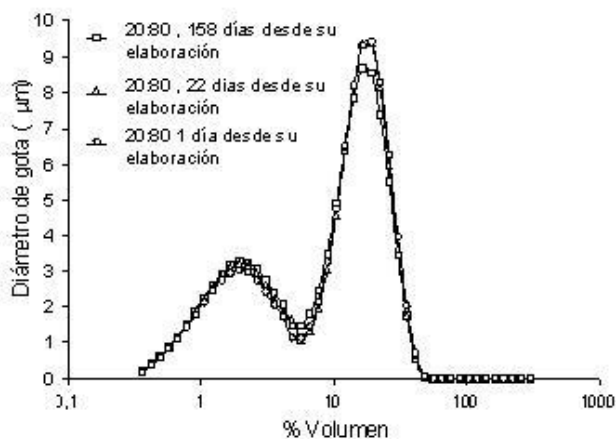


Figura 12. Distribución del diámetro de gota de la fase emulsionada separada de tres emulsiones con 20 % de aceite en agua con diferentes tiempos desde su preparación: (□) 158 días, (▲) 22 días, (◇) 1 día

Formulación recomendada

Al haber analizado todas las propiedades de las emulsiones preparadas, se puede establecer un criterio para recomendar una formulación que favorezca la estabilidad de la emulsión. Manteniendo el protocolo de emulsificación descrito en la metodología, la mejor concentración para obtener una emulsión estable está alrededor 80 % de aceite en agua. Las emulsiones con menor concentración son susceptibles a coalescer según lo demostraron las pruebas realizadas. Se pueden alcanzar mayores concentraciones, pero a pesar de que la coalescencia en estos casos es mínima, también se está minimizando el espacio libre entre las gotas, lo que puede favorecer los fenómenos de coalescencia a otras condiciones de temperatura y tiempo de almacenaje. Las muestras con 80 % de aceite en agua fueron las únicas que no mostraron coalescencia.

Con respecto a la concentración de surfactante, 0,5 % p/p de surfactante parece otorgar buena estabilidad sólo a las emulsiones con contenido de fase interna (ϕ) mayor a 60 %. De 1,5 % p/p en adelante, la estabilidad es buena, la coalescencia no supera el 8 % en tres meses. Al alcanzar 2,5 % p/p de surfactante, las emulsiones mostraron estabilidad en todo el rango de contenido de fase dispersa durante

todo el periodo de observación. Un valor recomendable para formular emulsiones O/W al 80 % estables es 1,0 % p/p de surfactante, a fin de proporcionar un inventario de surfactante suficiente para prever el efecto de otras variables que durante el almacenamiento puedan afectar la formulación físico-química.

Los resultados de viscosidad también apoyan la selección de 80 % como un buen valor de contenido de fase interna. La viscosidad de estas emulsiones se mostró elevada (aproximadamente 4000 cP @ 25 °C y 10 s⁻¹). Esto favorece en gran parte a la estabilidad ya que demora el proceso de *creaming*.

CONCLUSIONES

1. En este estudio se obtuvieron los mapas de comportamiento de emulsiones de aceite de maíz en agua usando un surfactante no iónico etoxilado, en lo que respecta a Conductividad, Viscosidad y Comportamiento Reológico, Estabilidad como Clarificación y Coalescencia. En algunos casos también se determinaron las distribuciones de tamaño de gota para apoyar los resultados obtenidos.
2. La conductividad de estos sistemas es afectada directamente por la morfología de la emulsión resultante. En el caso de las emulsiones O/W, se tiene al agua como medio continuo capaz de transportar una carga eléctrica. Este fenómeno se vio influenciado en primer lugar por la composición del sistema, ya que al pasar de bajas a altas concentraciones de aceite se reduce el espacio ocupado por la fase conductora. El segundo factor que afectó la conductividad es la físico-química del medio acuoso que puede provenir del agua o del surfactante utilizados para la elaboración de las emulsiones.
3. La viscosidad de estos sistemas también es función de la relación agua-aceite. Los sistemas más concentrados (90 % en volumen de aceite) alcanzaron viscosidades de alrededor de 25.000 cP @ 25 °C y 10s⁻¹, mientras que los menos concentrados (10 % en volumen de aceite) presentaron viscosidades cercanas a 1 cP @ 25 °C y 10s⁻¹. El comportamiento reológico también varió considerablemente con la composición. Las emulsiones más concentradas ($\phi \geq 70\%$) presentaron un comportamiento pseudoplástico. Para las emulsiones con concentraciones bajas ($\phi \leq 50\%$) el comportamiento fue básicamente newtoniano. Se pudo notar que entre estas dos zonas ($\phi = 60\%$) ocurre una transición entre estos dos tipos de comportamiento.

4. La estabilidad fue observada como clarificación y como coalescencia. La clarificación ocurrió con relativa rapidez y en gran parte de los casos antecedió a la coalescencia. En las emulsiones más concentradas ($\phi \geq 80\%$), el empaque de las gotas de la emulsión es tan compacto que no da cabida a la clarificación. A medida de que la concentración de aceite se hizo menor, la clarificación se presentó con mayor rapidez. La coalescencia estuvo retardada por requerir del acercamiento entre las gotas como requisito. En general la estabilidad como coalescencia fue buena, y solo hubo una pequeña separación de aceite en los casos con menor concentración de surfactante.
5. La temperatura de almacenamiento representó un factor de relevancia para la estabilidad. Esta juega un doble papel, ya que una elevación por encima de la temperatura de ambiente podría disminuir la estabilidad del sistema al disminuir la viscosidad de la emulsión, pero también se altera el fraccionamiento del surfactante y en consecuencia la afinidad, aumentando la penetración en la interfase, lo cual mejora la estabilidad. En las emulsiones almacenadas a 50 °C se observó una mayor estabilidad a la coalescencia que en las almacenadas a 40 °C. Con respecto a la clarificación la relación es la opuesta.

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

- ANTÓN, R. E. & SALAGER, J. L. (1986). Emulsion instability in three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 111(1), 54-59.
- BERTRAND, J., POUX, M., XUEREBA, C. (1994). Agitación – Mezclado, Aspectos Energéticos. Cuaderno FIRP 415. Laboratorio de FIRP. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- BRICEÑO, M. I., PÉREZ, M., RAMÍREZ, M., SALAGER, J. L., ZAMBRANO, N. (1999). Properties and processing of High Internal Phase Ratio O/W Emulsions. Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, Francia.
- BRICEÑO, M. I. (2001). Enlace entre la Físicoquímica y la Hidrodinámica en la Preparación de Emulsiones O/W Concentradas. Tesis de Grado, Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Mérida, Venezuela.
- BROZE, G. (1999). Handbook of Detergents, Part A: Properties. Marcel Dekker, Inc., New York. pp 251-302.
- GRACIA, A., LACHAISE, J., CUCUPHAT, C., BOURREL, M., SALAGER, J. L. (1993). Interfacial Segregation of an Ethyl Oleate/Hexadecane Oil Mixture in Microemulsions Systems. *Langmuir*, 9(6), 1473-1478.
- HIEMENZ, P. C. (1977). Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, New York. pp 212-215, 425-431.
- LISSANT, K. J. (1974). Emulsions and Emulsion Technology. Marcel Dekker, Inc., New York, EEUU. pp 1-10, 34-68, 253-258.
- LISSANT, K. J. (1983). Demulsification, Industrial Applications. Marcel Dekker, Inc., New York, EEUU. pp 4-21.
- MÁRQUEZ, N., BRAVO, B., YSAMBERTT, F., CHÁVEZ, G., SUBERO, N., SALAGER, J. L. (2000). Analysis of Polyethoxilated Surfactants in Microemulsions-Oil-Water Systems. III. Fractionation and Partitioning of Polyethoxilated Alcohol Surfactants. *Anal. Chim. Acta*, 477(2), 293-303.
- MOREAU, L., KIM, H. J., DECKER, E. A., MC CLEMENTS, D. J. (2003). Production and Characterization of Oil-in-Water Emulsions Containing Droplets Stabilized by β -Lactoglobulin-Pectin Membranes. *J. Agric. Food Chem.*, 51(22), 6612-6617.
- MOROI, Y. (1992). Micelles, Theoretical and Applied Aspects. Plenum Press, New York, EEUU. pp 7-15, 41-50, 113-128.
- OLDSHUE, J. Y. (1983). Fluid Mixing Technology. McGraw-Hill, New York, EEUU. pp 574.
- RAWLE, A. (2006). Basic Principles of Particle Size Analysis. Malvern Instruments Limited (<http://www.malvern.co.uk>), Worcestershire, UK.
- SALAGER, J. L., LOAIZA-MALDONADO, I., MIÑANA-PÉREZ, M., SILVA, F. (1982). Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and

stability. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3(3), 270-292.

SALAGER, J. L., MIÑANA-PÉREZ, M., ANDÉREZ, J. M., GROSSO, J. L., ROJAS, C. I., LAYRISSE, I. (1983). Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part II: Viscosity of emulsified systems. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 4(2), 161-173.

SALAGER, J. L. & ANTON DE SALAGER, R. (1992). *Formulación. Cuaderno FIRP 210. HLB, PIT y R de Winsor. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.*

SALAGER, J. L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte B. Cuaderno FIRP 747-B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.*

SALAGER, S. E., TYRODE, E. C., CELIS, M. T., SALAGER, J. L. (2001). Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making Use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(22), 4808-4814.

SALAGER, J. L. (2003). *Formulation Design and Processing of Emulsion Systems. Conference on New Developments in the Formulation of Dispersion Systems. Royal Society of Chemistry, Manchester, UK.*

SALAGER, J. L., ANTÓN, R. E., BRICEÑO, M. I., CHOPLIN, L., MÁRQUEZ, L., PIZZINO, A., RODRÍGUEZ, M. P. (2003). The emergence of formulation engineering in emulsion making - transferring know-how from research laboratory to plant. *Polym. Int.*, 52(4), 471-478.

SÁNCHEZ, M. C., BERJANO, M., GUERRERO, A., GALLEGOS, C. (2001). Emulsification Rheokinetics of Nonionic Surfactant-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. *Langmuir*, 17(18), 5410-5416.

SCHICK, M. J. (1966). *Nonionic Surfactants. Marcel Dekker, Inc., New York. pp 481.*

SHAW, D. J. (1980). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London. pp 57-70, 154-167, 191-195.*

SHELUDKO, A. (1966). *Colloid Chemistry. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holanda. pp 262-268.*