

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**“ESTUDIO DE PARÁMETROS Y MÉTODOS ANALÍTICOS CONDUCENTES A
LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DENTÍFRICAS SELECCIONADAS Y SU
POSIBLE CONEXIÓN CON LA ESTABILIDAD Y SU DESEMPEÑO”**

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Nicole Denisse Moulinier
Gutierrez para optar al título de
Licenciado en Química.**

Caracas, Octubre, 2012.

Yo Profesor Paulino Betancourt-Figueroa, Investigador del Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Investigador Dr. Jorge Zambrano Gerente del Departamento de Analítica en Investigación y Desarrollo de Procter & Gamble Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIO DE PARÁMETROS Y MÉTODOS ANALÍTICOS CONDUCENTES A
LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DENTÍFRICAS SELECCIONADAS Y SU
POSIBLE CONEXIÓN CON LA ESTABILIDAD Y SU DESEMPEÑO”**

Ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dr. Paulino Betancourt-Figueroa
(Director)

Dr. Jorge Zambrano (Procter&Gamble)
(Director)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “Estudio de parámetros y métodos analíticos conducentes a la caracterización de muestras dentífricas seleccionadas y su posible conexión con la estabilidad y su desempeño”. Presentado por la Br. Nicole D. Moulinier. G, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino Betancourt-Figueroa (Director)	
Dr. Luis Gómez (Jurado)	Dr. Hector Franco (Jurado)

RESUMEN

La salud bucal siempre ha sido de importancia para el hombre desde el principio de los tiempos, en la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de dentífricos que contienen distintos componentes químicos que aportan beneficios terapéuticos como la prevención de las caries, control de formación de placa, gingivitis y reducción de hipersensibilidad.

El siguiente trabajo de investigación y tesis, tiene como objetivo realizar una completa caracterización de diferentes tipos de dentífricos que varían en su composición, por medio de la aplicación de distintos tipos de técnicas y métodos previamente validados. Dicha información resulta de suma importancia para el desarrollo de nuevos productos dentífricos. Un punto importante a resaltar, es que todos los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados tienen como finalidad buscar una posible correlación con la percepción sensorial obtenida por parte de los consumidores.

Los dentífricos son caracterizados por ser fluidos de tipo no newtoniano, pseudoplástico, viscoelásticos y tixotrópicos. Como técnica para la caracterización de fluidos se realizaron medidas reológicas. Considerando los resultados obtenidos es posible afirmar que todas las muestras presentan un comportamiento de tipo no newtoniano y pseudoplástico. En cuanto al fenómeno tixotrópico, se encontró que está influenciado por la cantidad de agua presente en las muestras. Así mismo se determinó el carácter elástico en la mayoría de estos productos viscoelásticos. La mayoría de los resultados reológicos fueron comparados con percepciones sensoriales que los consumidores tienden a tomar en cuenta al momento de utilizar un producto. Siendo posible correlacionar el carácter viscoelástico, con la firmeza de la pasta en el cepillo. Otro punto de interés en el trabajo fue el esfuerzo de cedencia, relacionado al esfuerzo necesario a aplicar para extraer la pasta fuera del tubo.

Para la determinación de la capacidad de dispersión de los dentífricos se realizaron medidas de conductividad con la finalidad de determinar la tasa de dispersión de cada una de las matrices a ser solubilizadas, permitiendo la liberación de todos los componentes iónicos. La combinación de una alta cantidad de agua y baja concentración de polímeros permite una mayor dispersión de la muestra. Este fenómeno es percibido por los consumidores al momento del cepillado.

La espuma es uno de los aspectos necesarios a ser caracterizados. Según el método aplicado se obtuvieron los porcentajes de capacidad espumante, volumen de fase gaseosa y estabilidad de la espuma. Dicha técnica fue complementada con la captación de diferentes tipos de imágenes ópticas de espumas frescas y envejecidas. Según el diámetro de las burbujas es posible relacionarlas con la textura cremosa experimentada sensorialmente por los consumidores.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE ECUACIONES	v
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Introducción a la reología	4
2.2 Historia de la Reología.....	5
2.3 Aplicaciones de estudios Reológicos	7
2.4 Conceptos Fundamentales.....	9
2.4.1 Sólidos de Hooke	9
2.4.2 Clasificación de los Fluidos	10
2.4.3 Viscosidad.....	14
2.5 Propiedades reológicas de materiales reales y su caracterización	15
2.5.1 Algunos aspectos reológicos de productos cosméticos	15
2.5.2 Característica de los dentífricos.	17
2.5.2.1 Funciones de la pasta dentales modernas:.....	18
2.5.2.2 Componentes:.....	18
2.5.2.3 Formulación y manufactura de una pasta dental.....	24
3. Espumas.....	24
3.1 Estructuras de las espumas	24
3.2 Adsorción del surfactante en la superficie gas-liquido. Tenso actividad.....	26
3.2.1 Efecto Gibbs-Marangoni	27
4. Influencia de sistemas de partículas contenidas en emulsiones.	30
5. Justificación	33
6. Antecedentes.....	35

III. OBJETIVOS	39
Objetivo General.....	39
Objetivos Específicos	39
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	40
1. Selección de las muestras.....	40
2. Muestras a utilizar	42
3. Medidas y Obtención de errores.....	43
4. Metodologías a utilizar	45
4.1 Reología.....	45
4.1.2 Métodos	45
• Prueba de flujo de estado estacionario:.....	46
• Prueba de oscilación:	47
4.2 <i>Dispersión de iones en solución</i>	49
4.3 <i>Capacidad y estabilidad Espumante</i>	50
4.4 <i>Determinación de especies saborizantes presentes en dentífricos</i>	52
2.1 Esquema Resumen de Parte Experimental.....	54
V. RESULTADOS	55
1.1 Comportamiento reológico de las muestras dentífricas.....	55
2. Perfil de comportamiento de dispersión de iones.	73
3. Poder espumante y estabilidad relativa de cada uno de los dentífricos.....	79
4. Componentes presentes en el sabor.	86
VI. CONCLUSIÓN.....	95
VII. APÉNDICE	96
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Evolución Histórica de la Reología.	7
Tabla 2. Requisitos Físico-químicos establecidos por COVENIN (Ente regulador de Venezuela)	9
Tabla 3. Composición Pasta Dental	23
Tabla 4. Resultados experimentales obtenidos de P&G	36
Tabla 5. Composición química de los dentífricos a utilizar.....	42
Tabla 6. Muestras a utilizar	42
Tabla 7. Parámetros críticos para la prueba de flujo estacionario	47
Tabla 8. Parámetros críticos para la prueba de oscilación	48
Tabla 9. Parámetros críticos para la prueba de rampa continua.....	48
Tabla 10. Instrumentos y equipos empleados para el análisis reológico	49
Tabla 11. Instrumentos para medidas de dispersión	49
Tabla 12. Soluciones para medidas de dispersión	50
Tabla 13. Parámetros críticos para medidas de dispersión	50
Tabla 14. Instrumentos para medidas de estabilidad y capacidad espumante	50
Tabla 15. Soluciones para medidas de estabilidad y capacidad espumante	51
Tabla 16. Parámetros críticos para estabilidad y capacidad espumante	52
Tabla 17. Instrumentos para determinación de especies saborizantes.....	52
Tabla 18. Reactivos utilizados para la determinación de especies saborizantes	53
Tabla 19. Grado de fenómeno tixotrópico	62
Tabla 20. Esfuerzos de cedencia de todas las muestras	67
Tabla 21. Componentes dispersados.	73
Tabla 22. Componentes a determinar.....	86
Tabla 23. Validación del sistema	88
Tabla 24. Tiempo de retención de las especies saborizantes	88
Tabla 25. Porcentaje de las especies saborizantes.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Movimiento de un Fluido por efecto de las Fuerzas.	11
Figura 2. Esquema de los tipos de Fluidos presentes en Reología.	12
Figura 3. Curva de Fluidez para representar la viscosidad cinemática y aparente.	14
Figura 4. Componentes de la Pasta Dental	23
Figura 5. Ilustración esquemática de la estructura de la espumas. A) espuma poliédrica con una fase de volumen de gas mayor a 0,7. B) región entre los bordes. C) Espuma con una fase de volumen de gas menor a 0,7.	25
Figura 6. Estructuras de las burbujas.	26
Figura 7. Efecto Gibbs-Marangoni.....	27
Figura 8. Aspectos de la evolución de una espuma por difusión gaseosa	28
Figura 9. Representación gráfica de la conductividad vs tiempo de una pasta dental	37
Figura 10. Reómetro TA Instrument R1000	49
Figura 11. Esquema resumen de la Parte Experimental	54
Figura 12. Variación del esfuerzo cortante respecto a la tasa de corte de la totalidad de las muestras estudiadas.	56
Figura 13. Viscosidad respecto a la tasa de corte (Muestra C1)	57
Figura 14. Estructura molecular de la Carboximetilcelulosa.....	58
Figura 15. Estructura molecular de la Goma Xantana	58
Figura 16. Estructura molecular de la Carragenina	59
Figura 17. Estructura molecular del Polietilenglicol	59
Figura 18. Estructura molecular del Carbomer.....	59
Figura 19. Estructura molecular del Sílice.....	59
Figura 20. Curva tixotrópica de la muestra C1	60
Figura 21. Curva tixotrópica de la muestra P4.....	60
Figura 22. Curva tixotrópica de la muestra P7.....	61
Figura 23. Modelo de Interacción PEG – Glicerina.....	63
Figura 24. Curva de oscilación de la muestra C1	64
Figura 25. Curva de oscilación de la muestra P7.....	65
Figura 26. Factor de pérdida respecto al esfuerzo oscilatorio	66
Figura 27. Esfuerzo de Cedencia muestra C1.....	67

Figura 28. “Fibras” en reposo o a baja tasa de corte y bajo influencia del cizallamiento.....	69
Figura 29. Representación imaginaria de las fuerzas interparticulares.....	70
Figura 30. Esfuerzo de cedencia (muestras con Carbonato de calcio)	71
Figura 31. Esfuerzo de cedencia (muestras con Sílice).....	71
Figura 32. Tasa de dispersión respecto al tiempo (a los 60 min)	74
Figura 33. Tasa de dispersión respecto al tiempo (a los 10 min)	75
Figura 34. Modelo de ruptura de la matriz por solvatación.....	77
Figura 35. Conductividad en función al tiempo (a los 60 min)	78
Figura 36. Conductividad en función al tiempo (a los 10 min)	78
Figura 37. Porcentaje de Expansión de espuma.....	79
Figura 38. Volumen de fase gaseosa.	80
Figura 39. Porcentaje de Estabilidad del volumen de espuma.....	81
Figura 40. Porcentaje de Estabilidad líquida de la espuma.....	81
Figura 41. Imagen de la espuma (Muestra C1).....	82
Figura 42. Diámetro promedio de burbujas (Muestra C1).....	83
Figura 43. Imagen de la espuma (Muestra P7)	83
Figura 44. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P7).....	84
Figura 45. Imagen de la espuma envejecida (Muestra C1).....	85
Figura 46. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P7)	85
Figura 47. Cromatograma de la solución de calibración estándar.	89
Figura 48. Cromatograma de la muestra C1.....	90
Figura 49. Cromatograma de la muestra C2.....	90
Figura 50. Cromatograma de la muestra P1	90
Figura 51. Cromatograma de la muestra P2	91
Figura 52. Cromatograma de la muestra P3	91
Figura 53. Cromatograma de la muestra P4	91
Figura 54. Cromatograma de la muestra P5	92
Figura 55. Cromatograma de la muestra P6	92
Figura 56. Cromatograma de la muestra P7	92
Figura 57. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra C2).....	96
Figura 58. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P1).....	96

Figura 59. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P2).....	97
Figura 60. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P3).....	97
Figura 61. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P4).....	98
Figura 62. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P5).....	98
Figura 63. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P6).....	99
Figura 64. Viscosidad en función de la tasa de corte (Muestra P7).....	99
Figura 65. Curva tixotrópica de la muestra C2	100
Figura 66. Curva tixotrópica de la muestra P1.....	100
Figura 67. Curva tixotrópica de la muestra P2.....	101
Figura 68. Curva tixotrópica de la muestra P3.....	101
Figura 69. Curva tixotrópica de la muestra P5.....	102
Figura 70. Curva tixotrópica de la muestra P6.....	102
Figura 71. Curva de oscilación de la muestra C2.....	103
Figura 72. Curva de Oscilación de la muestra P1.....	103
Figura 73. Curva de Oscilación de la muestra P2.....	104
Figura 74. Curva de oscilación de la muestra P3.....	104
Figura 75. Curva de oscilación de la muestra P4.....	105
Figura 76. Curva de oscilación de la muestra P5.....	105
Figura 77. Curva de oscilación de la muestra P6.....	106
Figura 78. Esfuerzo de cedencia de la muestra C2.....	106
Figura 79. Esfuerzo de cedencia de la muestra P1	107
Figura 80. Esfuerzo de cedencia de la muestra P2	107
Figura 81. Esfuerzo de cedencia de la muestra P3	108
Figura 82. Esfuerzo de cedencia de la muestra P4	108
Figura 83. Esfuerzo de cedencia de la muestra P5	109
Figura 84. Esfuerzo de cedencia de la muestra P6	109
Figura 85. Esfuerzo de cedencia de la muestra P7	110
Figura 86. Imagen de la espuma (Muestra C2)	110
Figura 87. Diámetro promedio de burbujas (Muestra C2).....	111
Figura 88. Imagen de la espuma (Muestra P1)	111
Figura 89. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P1).....	112

Figura 90. Imagen de la espuma (Muestra P2)	112
Figura 91. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P2)	113
Figura 92. Imagen de la espuma (Muestra P3)	113
Figura 93. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P3)	114
Figura 94. Imagen de la espuma (Muestra P4)	114
Figura 95. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P4)	115
Figura 96. Imagen de la espuma (Muestra P5)	115
Figura 97. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P5)	116
Figura 98. Imagen la espuma (Muestra P6)	116
Figura 99. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P6)	117
Figura 100. Imagen de la espuma envejecida (Muestra C2)	117
Figura 101. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P1)	118
Figura 102. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P2)	118
Figura 103. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P3)	119
Figura 104. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P4)	119
Figura 105. Imagen de espuma envejecida (Muestra P5)	120
Figura 106. Imagen de espuma envejecida (Muestra P6)	120

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ley de Hooke	10
Ecuación 2. Ecuación de esfuerzo.	11
Ecuación 3. Viscosidad.	15
Ecuación 4. Fórmula de expansión de espuma	29
Ecuación 5. Fórmula de Estabilidad líquida de la espuma	29
Ecuación 6. Fórmula de Estabilidad de volumen de espuma	29
Ecuación 7. Fórmula de fase gaseosa de espuma	29
Ecuación 8. Ecuación de desviación estándar.	45
Ecuación 9. Ecuación de Herschel-Bulkley	57

I. INTRODUCCIÓN

La salud bucal ha preocupado al hombre desde hace mucho tiempo, debido a que en cierta parte su supervivencia dependía de ella. Uno de los implementos principalmente utilizados, desde su invención en la era moderna, son los dentífricos o también llamados pastas dentales, las cuales presentan una amplia gama de opciones para diferentes tratamientos de cuidado bucal. Las pastas dentales son consideradas como un tipo de fluido estructurado no-Newtoniano muy complejo, en estado semi-sólido, el cual está compuesto por una matriz polimérica que engloba suspensiones de sólidos y líquido emulsionados, tales como: humectantes, agua, soluciones amortiguadoras, espesantes (orgánicos e inorgánicos), abrasivos, activos, saborizantes y endulzantes entre otros.

Esta antigua invención posee una gran trayectoria histórica. La primera pasta dental fue creada por los egipcios alrededor del siglo IV AC, la cual constaba de una mezcla de ceniza en polvo procedente del casco de los bueyes, mirra, cáscara de huevo calcinada, sal y piedra pómez. En 1950, gracias a la investigación realizada por el Dr. William Engler, sobre la disminución drástica de las caries en niños, se permitió que a partir de este momento, el ión fluoruro (encontrado en forma de sales fluoruro), sea uno de los componentes activos indispensables, dado que cumple una función específica como la de proteger el esmalte dental del ácido láctico ($C_3H_6O_3$) metabolizado por las bacterias que habitan en la boca.

Para afrontar estos problemas y otros, es necesario el empleo de diferentes compuestos químicos presentes en la matriz de la pasta dental. Entre las principales funciones pueden mencionarse: disminución del crecimiento de bacterias, prevenir formación de placa, fortalecimiento de los dientes por medio de la incorporación del ión fluoruro permitiendo la formación de una especie denominada fluoropatita ($Ca_5(PO_4)_3F$),

mineral del cual se encuentran conformados los dientes, remoción de placa, manchas y residuos de comida por acción de abrasivos. Comercialmente, existen varias presentaciones para las pastas dentales como: una pasta opaca, un gel o una combinación de ambas. En todo caso, su apariencia va a depender de los ingredientes empleados y de cómo la mezcla se encuentre en el recipiente.

Debido a la presencia de diferentes componentes, las interacciones entre ellos, afectan tanto la estabilidad fisicoquímica como el desempeño. Es por esto que es necesario realizar la caracterización de diferentes tipos de dentífricos, los cuales presentan variación en su composición. Este estudio estará enfocado en uno de los países suramericanos con mayor crecimiento en ventas de artículos de cuidado bucal, ejemplo claro de mercado emergente, como lo es Brasil, en donde las ventas en pastas dentales para el año 2010 fue de un 52%, cercanos a unos 1,500 millones de dólares, el cual es lo suficientemente variado con respecto a dentífricos.

En este trabajo de investigación serán utilizadas diferentes técnicas para la caracterización de pastas dentales, con variación en su composición y siendo las más representativas de un mercado emergente. Entre las técnicas a aplicar se tiene el estudio de las propiedades reológicas, donde su correcta medida provee información útil para el desarrollo de modelos en tecnología química, aplicaciones en formulación de producción, diseño y procesos de evaluación, control de calidad y vida útil del producto en el anaquel. También, es importante conocer el poder espumante de estos productos debido a que existen alrededor de 200 tipos de surfactantes incluyendo aniónicos, no-iónicos, catiónicos y anfotéricos que, dependiendo de su interacción con otros componentes, aportan una determinada capacidad en la formación de espuma. Debido, a este poder espumante es posible que tanto componentes activos tales como los iones fluoruro o las especies utilizadas como abrasivos pueden ser fácilmente dispersados en la boca, permitiendo el buen desempeño terapéutico de los dentífricos. Los

componentes utilizados como saborizantes generalmente son aceites los cuales pueden presentar cierta influencia en la capacidad de formación de la espuma.

Finalmente, debido a la variación que poseen los dentífricos ya sea en composición, naturaleza de los componentes o su cantidad, estas pueden influenciar en el comportamiento reológico, capacidad de dispersión de iones en solución, formación de espuma y sabor, cualidades que permiten el aporte de beneficios terapéuticos de estos productos.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introducción a la reología

La reología forma parte de las ciencias físicas, ésta relaciona mecánicas de materiales que se comportan tanto como líquidos y sólidos. Tradicionalmente la reología se define como el estudio de la deformación y el comportamiento del flujo de la materia. Los estudios reológicos tienen como finalidad determinar el comportamiento a la deformación del flujo, siendo principalmente aplicados a aquellos materiales en donde la dependencia entre las fuerzas y la deformación o tasa de deformación no es lineal. A causa de esto, los materiales sufren cambios de estructura bajo la influencia de fuerzas aplicadas.

Los métodos reológicos son empleados para representar por medio de modelos las principales particularidades del comportamiento de estos materiales debido a la relación entre las fuerzas que ejercen sobre estos y el cambio de su forma. Estos modelos brindan una expresión matemática de esta relación ^[1]. En los modelos reológicos el objeto físico es tratado como un objeto continuo ^[1], en donde se supone lo siguiente:

- Las propiedades fisicoquímicas de los materiales pueden cambiar en el espacio donde estos cambios ocurren gradualmente y se encuentran reflejados en dependencias del espacio de las propiedades del material expresadas en ecuaciones relacionadas con la teoría del continuo y que deben ser formuladas para cada una de las partes del material que se encuentran rodeadas por los límites de las caras en donde la discontinuidad toma lugar.

El comportamiento reológico de los materiales depende del tiempo y de las escalas del espacio de observación. Su estudio es esencial para la tecnología industrial de

síntesis, proceso y formación de diversos materiales como pinturas, cosméticos (lociones corporales, pastas dentales), detergentes, aceites lubricantes e incluso alimentos elaborados.

2.2 Historia de la reología

El origen del término “reología” está relacionado con la raíz de la palabra (reo en griego) cuyo significado es “todo fluye” ^[1]. La más antigua aplicación a un “fluido real” o efecto de la viscosidad fue realizada por el antiguo científico egipcio Amenemhet (~1600 antes de Cristo) el cual puede ser nombrado como el primer “reólogo”. Realizó una corrección de 7 grados al ángulo de drenaje de un reloj de agua para tomar en cuenta el cambio de viscosidad con la temperatura (el cual puede ser significativo durante el día y la noche en zonas ubicadas en los trópicos) ^[3].

Posteriormente Leonardo da Vinci, artista, pintor, arquitecto, escultor, ingeniero y maestro en muchas otras disciplinas, estudió la naturaleza y las leyes reológicas. Como ingeniero responsable de los acueductos del pueblo de Po, estudió las corrientes de los ríos y cómo sus flujos cambiaban alrededor de los obstáculos que se le presentaban. Sin embargo su principal interés se orientó con respecto a la erosión en los lechos de los ríos ^[2]. Blaise Pascal en 1663 realizó la declaración que la presión en un líquido es la misma en todas las direcciones (a pesar de que el principio de un fluido ideal fue concebido por Arquímedes en tiempo clásicos) ^[3].

En 1678, Robert Hooke fue el primero que habló sobre la reología en su libro “Verdadera teoría de la Elasticidad”. Dicha teoría se resumía en lo siguiente: “la tasa de estrés es proporcional a la tasa de esfuerzo” ^[3]. Poco después Sir Issac Newton (1687) expuso su famosa definición de la resistencia de un fluido ideal (lo que hoy es llamado viscosidad), clave relevante en la reología. W. Weber llevó a cabo una serie de experimentos con gusanos de seda donde observó que éstos no eran perfectamente elásticos, dado a que una carga longitudinal producía una extensión inmediata ^[4]. Al

eliminar la carga, tenía lugar una contracción inmediata. Estos elementos fueron asociados con las respuestas de un líquido ^[4].

Uno de los estudios importantes realizados en 1841 fue el del físico francés Poisseuille, quién realizó estudios de manera empírica del flujo de líquidos a través de tubos. Demostró que la tasa de flujo era proporcional al gradiente de presión ^[3,2]. Trabajos pioneros en las leyes de movimientos de fluidos reales (con viscosidades finitas) fueron llevados a cabo por Navier entre 1823 y 1845, siendo publicadas las ecuaciones diferenciales realizadas por Stokes. Maxwell propuso un modelo matemático para describir los fluidos que poseen propiedades elásticas ^[4]. Tanto las conductas que observaron Weber en sólidos y Maxwell en líquidos se denominaron posteriormente “viscoelasticidad”. A partir de la Segunda Guerra Mundial, la reología cobró mayor fuerza con la búsqueda de materiales viscoelásticos para su uso bélico en lanzallamas^[4]. Además, se observó que la viscosidad también dependía del tiempo (Tixotropía y Reopexia) y se profundizó en que los materiales pueden presentar comportamiento viscoso, elástico o una combinación de ambos. En 1945, Reiner definió el número de Deborah, “*De*”. Según sean los valores, se puede considerar un valor alto del material como un sólido elástico y valores bajos como un líquido viscoso. El 29 de abril de 1929 se estableció la Sociedad de Reología en Columbus, Ohio. A manera de resumen generalizado, desde la antigüedad hasta el nacimiento de la Reología, se puede observar la Tabla 1. La reología a partir de 1929 ha ganado un importante espacio en las industrias lo que ha permitiendo su desarrollo.

Tabla 1. Evolución Histórica de la Reología^[4].

Epoca	Clase de Fluidos / modelos		Trabajos representativos
Antigüedad XVII	Material Ideal	Cuerpo Rígido	Arquimedes, Newton (1687)
XVIII		Sólido Elástico	Hooke (1678), Young (1807)
XVIII XIX		Fluido de Pascal / Líquido newtoniano	Pascal(1663), Bernoulli (1738), Euler (1755) / Newton (1687), Navier (1823), Stokes (1845), Hagen (1839), Poiseville (1841)
Mediados XIX	Viscoelasticidad Lineal	Teoría tridimensional para describir líquidos newtonianos	
		Experimentos con hilos de seda (elementos asociados a la respuesta de un líquido)	W. Weber (1835)
		Elementos asociados a la respuesta de un sólido	J. C. Maxwell (1867)
		Viscoelasticidad lineal	Poynting & Thomson
XIX / XX	Líquidos newtonianos generalizados		Trouton&Andrews(1904), Bingham (1922), Ostwald (1925)

2.3 Aplicaciones de estudios reológicos

Las características reológicas de los materiales determinan su comportamiento en la mayoría de las aplicaciones.

Algunos de los puntos más importantes por los cuales son aplicados los estudios reológicos:

- La reología es un método físico basado en la caracterización de la estructura de la materia. A partir de parámetros cuantitativos es posible correlacionar la estructura química y la apariencia física. Los resultados de esta caracterización ya sea de un material o de varios materiales, permite la comparación de estos entre sí.
- La descripción del comportamiento dinámico de los diferentes materiales permite predecir cómo las propiedades de la materia van a estar presentes en equipos tecnológicos y facilita una mejor comprensión de la estructura de los componentes.

- La participación de los conocimientos reológicos en la investigación y en el procesamiento de productos se observan en varios campos, como por ejemplo: cálculos en procesos donde se involucren diversos equipos, bombas, extrusores, mezcladores, homogeneizadores, intercambiadores de calor, tuberías, etc.
- La reología propone métodos para el control de calidad de los materiales intermedios y finales. Estos controles son realizados en la propia línea de producción.
- Formulación para el desarrollo de productos.
- Estudio de la textura y consistencia de productos alimenticios.
- Producción de pegamento y pinturas: estudio de su plasticidad y de la forma de fluir dentro del recipiente que lo contiene.
- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: la duración de una laca sobre el cabello, distribución de la pasta de dientes en la boca, dispersión de cremas, entre otras.
- Caracterización de elastómeros y de polímeros de tipo (PVC) cloruro de polivinilo.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de gasolinas, hidrocarburos, metales (situaciones a elevadas temperaturas) y cristales de líquidos.

En este trabajo se darán a conocer las diferentes propiedades reológicas presentes en distintos tipos de dentífricos donde la diferencia presente en el comportamiento reológico se verá influenciado por la composición química. Vale acotar que las pastas dentales en la mayoría de los países latinoamericanos de mercados emergentes y específicamente en Brasil, donde se centra esta investigación, son consideradas como productos cosméticos. Los productos cosméticos (definido según las leyes Alemanas establecidas el 15/08/1974) son aquellas sustancias o preparaciones elaboradas para uso externo en el cuerpo humano o en la cavidad oral para limpieza e higiene personal a fin de alterar la apariencia, olor corporal o para transmitir olor^[2]. En Brasil, el ente regulador que establece los requisitos mínimos que

deben cumplir todos los productos cosméticos a ser vendidos, es ANVISA donde sus siglas en español significan Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria ^[25].

En la siguiente tabla se observa los principales requisitos fisicoquímicos, a nivel de planta, que son necesarios para que un dentífrico pueda ser comercializado en Venezuela.

Tabla 2. Requisitos Fisicoquímicos establecidos por COVENIN (Ente regulador de Venezuela) ^[28]

Características	Límite	
	Mínimo	Máximo
Abrasivos (% en peso)	10	65
Tensoactivo (% en peso)	0,5	6,0
pH (solución al 25%)	5	9
Flúor total (ppm)	N.A.	1500

2.4 Conceptos Fundamentales

2.4.1 Sólidos de Hooke

Desde el punto de vista reológico los sistemas sólidos conservan su forma y volumen, los líquidos conservan su volumen^[20]. Los sólidos ideales tienden a deformarse cuando se aplican tensiones pero recuperan completamente su forma original cuando las tensiones cesan. Esta capacidad de recuperar su forma es denominada elasticidad.

La fuerza “ F ” que produce la deformación o la fuerza igual y opuesta que produce la recuperación del sólido deformado, dividida por el área “ A ” sobre la que se

aplica “ F ”, se denomina tensión. En el proceso de estiramiento, “ A ” es el área de corte transversal de los filamentos y se dice que la deformación está en tensión. Otras modalidades de deformación son por curvatura o flexión, torsión, compresión y corte. La deformación o esfuerzo de los filamentos estirados, o su elongación, es la diferencia entre su longitud original “ L_i ” que es igual a la longitud después de que cesa la tensión, expresada como una fracción de la longitud original, es decir: $(L_i - L_o)/L_o$ ^[20].

Para un sólido elástico ideal, la tensión es directamente proporcional a la deformación. La relación de la Ley de Hooke es cumplida por los sólidos reales sometidos a tensiones moderadas y deformaciones sostenidas durante poco tiempo. La constante de proporcionalidad “ E ” llamada módulo de elasticidad o modulo de Young, es una medida de la rigidez, dureza o resistencia a la elongación. Existe también un módulo de compresión o volumen. La adaptabilidad de tensión es la recíproca del módulo de Young o sea la relación entre deformación y tensión ^[20].

$$\frac{F}{A} = E \left(\frac{L_i - L_o}{L_o} \right)$$

Ecuación 1. Ley de Hooke

2.4.2 Clasificación de los Fluidos

Un fluido es definido como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes. Frecuentemente, éstos esfuerzos determinan las propiedades funcionales de algunas sustancias e intervienen durante el control de calidad, el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado, almacenamiento y estabilidad física, e incluso en el momento del consumo (textura).

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo

fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante “ τ_{xy} ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación “ D ”.

Para explicar mejor las fuerzas que ejercen se supone un fluido entre dos placas paralelas infinitas, donde la placa superior se mueve a una velocidad constante δu bajo la influencia de una fuerza aplicada “ F_x ”. La placa inferior permanece estática (Figura 3). El movimiento de la placa superior da lugar a un gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir un parámetro reológico fundamental, el esfuerzo cortante. Dicho esfuerzo se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada, viniendo reflejado en la siguiente expresión:

$$\tau_{xy} = \lim_{\delta A} \left(\frac{\delta F_x}{\delta A} \right) = \left(\frac{dF_x}{dA} \right)$$

Ecuación 2. Ecuación de esfuerzo.

Donde δA es el área del elemento de fluido en contacto con la placa. Las unidades del esfuerzo cortante son “Pa”.

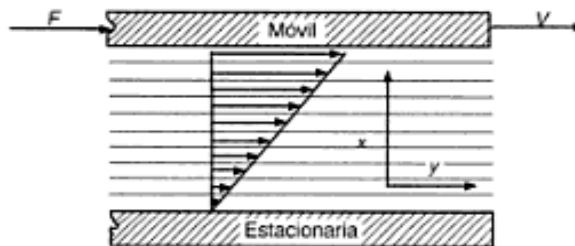


Figura 1. Movimiento de un Fluido por efecto de las Fuerzas.

El flujo de líquidos en capas paralelas que se desplazan una sobre otra y que arrastran las capas adyacentes se denomina flujo laminar o continuo. A velocidades mayores, si las placas poseen superficies rugosas se forman torbellinos o remolinos. Este fenómeno se denomina flujo turbulento. De acuerdo con la relación entre el

gradiente de velocidades y el esfuerzo cortante, se tiene los siguientes tipos de fluidos dependientes del Reynolds:

- Tipos de Flujos:

La siguiente investigación está enfocada en el estudio de fluidos de tipo No Newtonianos.

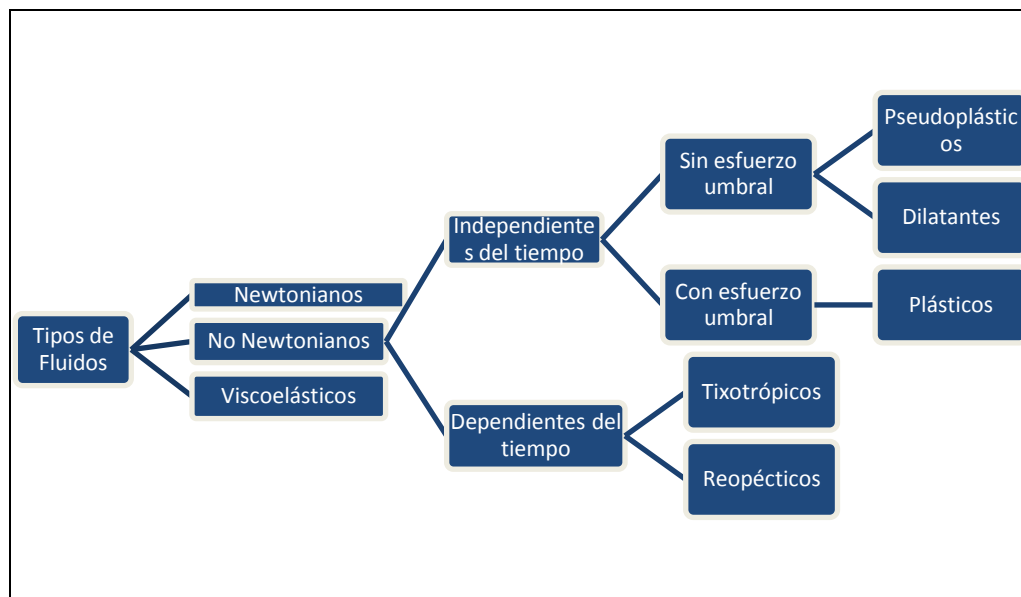


Figura 2. Esquema de los tipos de Fluidos de acuerdo al comportamiento Reológico.

- *Newtonianos*: Existe una proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación.
- *No Newtonianos*: No hay proporcionalidad lineal entre el esfuerzo cortante u la velocidad de deformación.
- *Viscoelásticos*: Se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos. Es importante recalcar que una manera para caracterizar este tipo de fluidos usualmente se aplica la técnica reológica de oscilación, la cual es una técnica no destructiva que mide ambos comportamientos tanto viscosos como elásticos de una muestra simultáneamente. Este tipo de muestras está sujeto a un estrés sinusoidal, las

ondas de estrés producen una onda de tensión la cual está fuera de fase por más de 0° grados pero menos de 90° .

Módulo de almacenamiento (G'): Esto representa el almacenamiento de energía elástica, es también una medida de que tan bien es el material de estructurado. El módulo de almacenamiento será grande, si la muestra es predominantemente elástica o altamente estructurada. Si la estructura está siendo destruida el G' decrecerá. El módulo de almacenamiento puede también ser llamado modulo elástico o rígido.

Módulo de pérdida (G''): La pérdida del módulo representa la disipación viscosa o pérdida de la energía y está relacionado a la viscosidad dinámica. El módulo de pérdida será mayor si la muestra es predominantemente viscosa.

Delta (δ) o Factor de pérdida: Representa La diferencia de fase entre la entrada y la salida. Delta aumentará con el incremento del comportamiento viscoso y decrecerá con el aumento del comportamiento elástico.

A continuación se nombra los fluidos que son *independientes* del tiempo:

1) *Sin esfuerzo umbral:*

- Pseudoplástico: se produce por una disminución de la viscosidad y del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación.
- Dilatantes: se produce un aumento de su viscosidad y de su esfuerzo cortante con la velocidad de deformación

2) *Con esfuerzo umbral:*

- *Plásticos*: Se comportan como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta un líquido

A continuación se nombran los fluidos que son *dependientes* del tiempo:

- 1) *Tixotrópicos*: Se produce una disminución de la viscosidad al aplicar un esfuerzo cortante y recupera su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo.

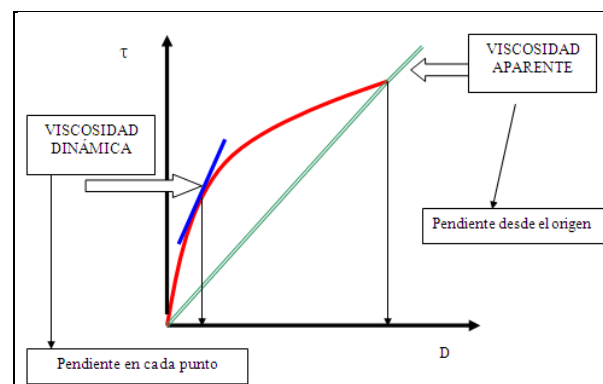
- 2) *Reopéticos*: Se produce un aumento de la viscosidad al aplicar un esfuerzo cortante y recupera su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo.

2.4.3 Viscosidad

Se define como una medida de la resistencia a la deformación del fluido ^[21]. Las unidades de viscosidad en el Sistema internacional son los milipascales por segundo [$mPa \cdot s$]. En los líquidos la viscosidad decrece con la temperatura ^[21]. Los tipos de viscosidades:

- 1) Viscosidad dinámica o absoluta: Se define como la pendiente en cada punto de la curva de fluidez ^[22].
- 2) Viscosidad aparente: Se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Este término es el que se utiliza para hablar de “viscosidad” para los fluidos newtonianos ^[22].
- 3) Viscosidad cinemática: relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado ^[22].

A continuación se puede observar en el gráfico de curva de fluidez los diferentes tipos de viscosidades existentes.



τ : esfuerzo cortante [mPa]. D : velocidad de deformación [s^{-1}]

Figura 3. Curva de Fluidez para representar la viscosidad cinemática y aparente.

$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

V= Viscocidad cinemática, μ = Viscocidad dinámica, ρ = Densidad de

Ecuación 3. Viscosidad cinemática.

Esta propiedad puede explicarse mediante las fuerzas de atracción entre las moléculas y la resistencia de un fluido al esfuerzo de corte, depende de su cohesión ^[21].

2.5 Propiedades reológicas de materiales reales y su caracterización

La reología es utilizada como método para la caracterización física de las propiedades de los materiales, donde en su mayoría este comportamiento se encuentra alejado de los modelos ideales de líquidos Newtonianos y sólidos de Hooke ^[2]. Las numerosas propiedades presentes en los materiales son muy diversas lo cual hace imposible aplicar en estos un solo modelo de caracterización o inclusive varios. Sin embargo, es razonable tratar de clasificar cada uno de los materiales en varios grupos o clases, dependiendo de su naturaleza o de su similitud con respecto a su comportamiento reológico. Tal clasificación no puede ser absoluta, debido a que el mismo material también puede ser clasificado en otro grupo diferente. A continuación se mencionarán las peculiaridades de las propiedades reológicas con respecto a productos cosméticos.

2.5.1 Algunos aspectos reológicos de productos cosméticos

La gama de productos cosméticos que poseen consistencia y propiedades de líquidos y sólidos es grande. Los productos cosméticos y farmacéuticos presentan efectos viscoelásticos pronunciados, es decir tienden a comportarse como líquidos y sólidos presentando propiedades de ambos. La viscoelasticidad demuestra que en

muchos materiales reales es necesario considerar la combinación de la viscosidad y del comportamiento elástico ^[2]. La mayoría de métodos utilizados hoy en día son los instrumentos rotacionales que permiten obtener el flujo de las curvas, que indican la relación del esfuerzo cortante ^[6]. Esencialmente estos instrumentos constan de dos miembros que se encuentran separados por el material bajo prueba, donde son capaces de rotar con respecto a un eje común de simetría ^[6]. La diferencia presente entre las “cremas” y las “pastas” no es esencial y desde un punto de vista reológico es mucho más cuantitativo que cualitativo. Mucho de los materiales son emulsiones, dispersiones de gotas de líquidos y otra fase líquida continua. Existe frecuentemente una cantidad de componente sólido disperso en una fase líquida continua.

Las dos clases de emulsiones de manera general se pueden distinguir en:

- 1) Donde las gotas de aceite se encuentran dispersas en una fase (emulsión de oleosa/agua) ^[10].
- 2) Donde la fase acuosa se encuentra dispersa en una fase oleosa (emulsión agua/oleosa) ^[10].

Existen emulsiones de estructura más compleja. Una fase dispersa estabilizada con un emulsificador cubre la superficie de gotas. Las emulsiones farmacéuticas, como muchas otras emulsiones son líquidos y pueden fluir a cualquier estrés. La fase dispersa crea un tipo de “estructura” que aparece debido a las interacciones entre partículas de diferentes naturalezas ^[10]. Esta estructura contribuye al dominio del estrés donde la viscosidad cae rápidamente. A mayor estrés, estos sistemas son líquidos típicamente no newtonianos ^[10].

Dos características reológicas que son importantes para este tipo de productos son:

- Poseen propiedades de fluido de tipo no- newtoniano.
- Presentan un límite elástico.

Muchos cosméticos son materiales viscoplásticos como las “pastas” los cuales presentan un comportamiento sólido mientras el esfuerzo de corte no supere el valor límite elástico ^[7]. Este valor límite es importante debido a que indica cuan capaz el material es de mantenerse en una superficie. El nivel de límite elástico depende de la aplicación a la cual el producto cosmético esté destinado. De igual manera el comportamiento tixotrópico donde la viscosidad es dependiente del tiempo es importante en algunas aplicaciones de los cosméticos. Estos sistemas son fuertemente no lineales debido a las fuerzas presentes entre las partículas que por naturaleza son débiles y elásticos ^[1].

La naturaleza de los componentes, concentración de la fase dispersa y los detalles de la estructura de una emulsión son las influencias más importantes en las propiedades reológicas de productos farmacéuticos y cosméticos. Los factores que afectan el comportamiento reológico de estas emulsiones consisten en: el volumen de la fracción de la fase dispersa, la viscosidad de las gotas dispersas, distribución del tamaño de las gotas, la viscosidad y la composición química (pH, concentración de los electrolitos) del medio, la reología de la película interfacial del emulsificador y la concentración de la naturaleza del emulsificador ^[8].

2.5.2 Característica de los dentífricos.

Por definición es un material semi-acuoso^[26]. Una mezcla compleja que contienen suspensiones de sólidos y líquidos emulsionados entrelazados por una matriz polimérica. Esta contiene ingredientes que proporcionan importantes beneficios terapéuticos y cosméticos a los consumidores.

2.5.2.1 Funciones de la pasta dentales modernas:

- Prevención de la formación de caries mediante la liberación de iones fluoruro, disminuye el proceso de desmineralización y promueve el proceso de remineralización de los dientes.
- Prevención de la formación de la placa bacteriana y gingivitis.
- Prevención de la formación de cálculo.
- Blancura de los dientes mediante el proceso de remoción de manchas.
- Reducción de la hipersensibilidad de la dentina.
- Frescura del aliento.

2.5.2.2 Componentes:

Los componentes básicos de las pastas dentales se pueden agrupar según su función en:

1. **Activos:** Son los ingredientes que proporcionan beneficios terapéuticos. Entre los más utilizados se encuentran: Sales de Fluoruro (Anticaries), Sales de Pirofosfatos (Control de placa), Triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$) (Anti-bacterial) ^[23].
 - *Fluoruro:* La función principal de una pasta dental es inhibir la formación de caries en los dientes. Esto se logra gracias a la presencia de ingredientes activos tales como el Fluoruro de Sodio (NaF), el Fluoruro Estañoso (SnF_2) o el Monofluorofosfato de Sodio (Na_4PO_4F), los cuales al liberar los iones de Fluoruro, inhiben y previenen la formación de la caries^[5].

Todas las pastas dentales anticaries contienen al menos uno de estos ingredientes. El porcentaje de este ingrediente activo en una pasta dental varía de acuerdo al tipo y el lugar donde sea manufacturada. Los iones Fluoruro se incorporan al esmalte, haciendo a los dientes más resistentes al ataque de los ácidos, donde transforman el componente principal del esmalte la Hidroxiapatita

($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) en un componente más resistente y menos soluble al ataque de los ácidos llamado Fluoropatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Durante este proceso llamado remineralización se puede prevenir y/o revertir los primeros pasos de formación de caries^[5].

- *Control de cálculo:* Estos activos varían desde pirofosfatos hasta compuestos con zinc, los cuales actúan para prevenir la aparición de sarro en los dientes por medio de la interacción con las moléculas de calcio Ca^{+2} y magnesio Mg^{+2} que se encuentran en nuestra boca, previniendo la aparición del sarro. Entre estos tenemos Piro fosfato Disódico ($\text{Na}_2(\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2)$), Piro fosfato Tetrasódico ($\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$) y Piro fosfato Tetrapotásico ($\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$) y Cloruro de Zinc (ZnCl) entre otros. El objetivo de estos componentes es competir con una carga mayor a aquellos minerales que puedan ser adheridos a la superficie dental^[5].
- *Triclosan:* Es un agente anti-bacterial, su nombre IUPAC 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol utilizado, como un agente reductor de la gingivitis, la cual es una enfermedad que puede ocasionar el enrojecimiento de las encías y su sangramiento^[27].
- *Inhibidores de sensibilidad:* Existen pastas dentales especiales para tratar la hipersensibilidad en los dientes, donde los ingredientes activos más comúnmente utilizados en este tipo de productos es el Nitrato de Potasio (KNO_3) y Cloruro de Estroncio (SrCl_2)^[5].

2. Humectantes: Uno de los componentes más importantes en pastas dentales es el agua, este es el componente que se encuentra en mayor proporción en la formula. El agua actúa como solvente de sales y otros componentes sólidos y tiende a evaporarse si las condiciones no son las correctas, por lo que se necesita complementar con la adición de ingredientes humectantes a la formulación. Los humectantes son moléculas

orgánicas utilizadas en las pastas dentales para prevenir la pérdida de agua y a demás mantener una homogeneidad en la pasta dental. Algunos ejemplo de humectantes son sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), glicerina ($C_3H_8O_3$) y polietilenglicol ($C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$) (PEG). Aproximadamente el 70% del total de la fórmula de un dentífrico está constituido por el agua y humectantes ^[23].

3. Abrasivos: Un abrasivo es una sustancia que es usada para remover las manchas y pulir el diente. El grado de abrasividad depende de la dureza de la sustancia, la morfología de las partículas y de la concentración del abrasivo en la pasta dental. La cantidad y el tipo de abrasivo en la pasta dental contribuyen a dar a la pasta dental su consistencia ^[23]. El efecto abrasivo en el diente es medido en la escala RDA donde las siglas en español significan (Abrasión de la dentina radiactiva). Los abrasivos que se encuentran en la pasta dental están diseñados para evitar dañar el esmalte del diente donde mediante una acción mecánica es posible remover restos de alimentos que se encuentra en la superficie del mismo. Existen diferentes abrasivos en las pastas dentales tales como sílice (SiO_2), carbonato de calcio ($CaCO_3$), la alúmina (Al_2O_3), bicarbonato de sodio($NaHCO_3$) ^[23].

4. Saborizantes: Los saborizantes probablemente son la parte más crucial y diferenciativa de las pastas dentales, dado que es una de las características de preferencia para el consumidor y es a través de este que se perciben los beneficios de frescura y limpieza durante y después del cepillado. Convencionalmente los sabores mentados tienden a ser predominantes. El sabor es una mezcla de sustancias de naturaleza química oleosas y compuestos volátiles, siendo el mentol y la menta los mayores componentes. Así, el sabor es una parte compleja de la pasta dental y es una de las más costosas por ser el punto diferencial entre las diferentes pastas en el mercado. Por ende las características del sabor influyen la estabilidad del producto final ^[23]. Una de las técnicas utilizadas para determinar la cantidad sabor y los componentes que lo conforman es la técnica de cromatografía de gases. Donde la

Cromatografía de gas-líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte ^[35]. El concepto de cromatografía gas-líquido fue anunciado por primera vez, en 1941, por Martin y Synge, quienes fueron también los responsables del desarrollo de la cromatografía de reparto líquido-líquido ^[35]. Tuvo que pasar, sin embargo, más de una década antes de que la importancia de la cromatografía gas-líquido se demostrara experimentalmente ^[35].

5. Surfactante: Los surfactantes son agentes que disminuyen la tensión superficial del ambiente líquido en la placa dental permitiendo que las sustancias encontradas en la pasta puedan entrar en contacto con el diente más fácilmente. Como beneficio secundario proporcionan la espuma necesaria para suspender y remover los residuos encontrados en el diente y prevenir la re-depositación de los residuos a la superficie del diente. También dan una sensación de limpieza. Otra función del surfactante es ayudar a dispersar el sabor en la pasta dental. El surfactante más usado en la industria es el Lauril Sulfato de Sodio (SLS) ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), por no ser toxico, y proporcionar las características antes descritas ^[5].

6. Soluciones Amortiguadoras: Son compuestos encargados de regular el pH deseado del producto final. El pH que debe poseer una pasta dental es un pH neutro para preservar el pH del ambiente bucal y evitar daños en el consumo humano. Entre los componentes que actúan como buffers se encuentran una variedad de fosfatos y pirofosfatos ^[5].

7. Espesantes: Son agentes coloidales hidrofílicos que se dispersan en el agua, los cuales son necesarios para mantener la estabilidad integral de la pasta mediante la suspensión de la fase sólida en la fase líquida para así evitar que la fase líquida se separe de la matriz ^[5]. Estos componentes son los encargados de darle consistencia cremosa a la pasta y ayudan a controlar la viscosidad de la misma. Los espesantes son

probablemente los componentes que mas varían en la pasta dental y la escogencia de estos influyen en la dispersabilidad de la pasta en la boca, la generación de espuma y en la exaltación de los componentes del sabor. Algunas formulaciones tienen combinaciones de espesantes para poder CUBRIR las necesidades y preferencias del consumidor. Glicerol ($C_3H_8O_3$), Sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), Goma Xantano ($C_{35}H_{49}O_{29}$) (X-Gum), Polímero de Carboxivinil (Carbomer 956), Carragenina, entre otras ^[5].

8. Agentes edulcorantes: Estos son importantes para la aceptación del producto, y mejoran el sabor de la pasta dental. La sacarina sódica es el más común agente edulcorante en este tipo de productos ^[5].

9. Agentes colorantes o estéticos: Estos proporcionan y modifican la apariencia estética de la pasta dental, la cual varía de acuerdo a los gustos y preferencias de los consumidores. Los agentes colorantes más usados son pigmentos, polvos y/o puntos coloreados que se utilizan para dar diferentes tonos de colores en las diferentes pastas dentales ^[5].

10. Opacificadores: Son utilizados para determinar la apariencia de las pastas dentales, en cuanto a la opacidad del producto. Mayormente se utiliza el Dióxido de Titanio (TiO_2), para darle la coloración blanca a una pasta dental y diferenciarlas mayormente de los geles dentales. Los aditivos de color, apariencia y consistencia en las pastas dentales representan la menor cantidad en la pasta dental ^[5].

11. Solventes: Esta es una sustancia de valor no terapéutico. El solvente más común en la pasta es el agua. Esta es el medio que disuelve las sales y también le proporciona el medio para la hidratación de los espesantes ^[5].

En la figura 4 se puede apreciar de una manera muy didáctica la cantidad de cada uno de los componentes de la cual se encuentra conformada un dentífrico

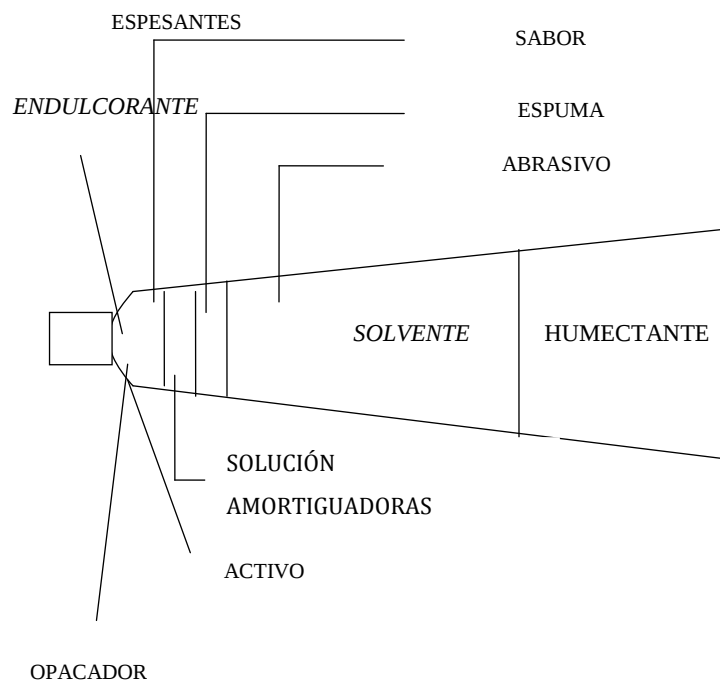


Figura 4. Componentes de la pasta dental

Una pasta dental en términos generales puede estar compuesta de la siguiente manera de menor a mayor porcentaje:

Tabla 3. Composición pasta dental ^[23].

Componente	Porcentaje (%p/p)
Activo	0,1 al 3 %
Color y Solución Amortiguadora	1 al 3 %
Sabor	0,5 al 2 %
Surfactantes	1 a 5 %
Espesantes	1 a 5 %
Humectante y Agua	10 a 50 %

2.5.2.3 Formulación y manufactura de una pasta dental

Existen dos grandes clasificaciones de formulación en dentífricos donde el primer tipo consta de un gran contenido de humectantes conformada por una fase acuosa donde la porción de agua usualmente es de un 50% ^[10]. Generalmente la cantidad de abrasivo de este tipo de dentífrico es de un 15%-25%. Mientras que el segundo tipo posee un gran contenido de abrasivo, hasta de un 50% ^[10]. La mayoría de los dentífricos poseen en su formulación polímeros o resinas que establecen ciertas propiedades en el comportamiento reológico donde es de esperar que exista una interacción entre los surfactantes (1%-5%) y los polímeros. Las estructuras que generan estos tipos de especies permiten la formación de una especie de red donde los ingredientes son inmovilizados.

3. Espumas

Comúnmente las espumas se definen como una dispersión de un gas en un líquido o un sólido, donde el volumen de la fracción de gas en la espuma es de 0,5 a 0,9. El tamaño de las burbujas generalmente es de 0,1 mm a 3 mm ^[11]. Las espumas pueden clasificarse en dos tipos: espumas líquidas y sólidas. Son termodinámica y mecánicamente inestables. Estos sistemas elásticos son inestables a causa de la fase de gas comprimida en las burbujas de la espuma. Existen dos parámetros fundamentales determinantes en la estructura y comportamiento de las espumas como sistemas dispersos: el volumen de la fracción de gas y el diámetro de las burbujas.

3.1 Estructuras de las espumas

Las burbujas contenidas en las espumas pueden ser más o menos homogéneas, ellas pueden variar en tamaño y forma siendo desde casi esféricas a irregulares poliédricas, dependiendo de cómo la espuma se ha generado y los excipientes utilizados. Diferentes parámetros como la naturaleza y la concentración del agente

espumante, viscosidad de la fase líquida, temperatura y pH del sistema estas pueden afectar la estructura de la espuma^[11]. Las condiciones en las cuales la espuma es generada pueden afectar la apariencia y estabilidad de la misma ^[11]. En una fase de gas moderada las burbujas dispersas en la fase líquida se encuentran de una manera uniforme empaquetadas en forma de esferas. Pero a grandes volúmenes de fase gaseosa típicamente mayor a 0,7 de fracción de aire contenido en las burbujas tiende a deformarlas, debido a la cercanía entre ellas^[12].

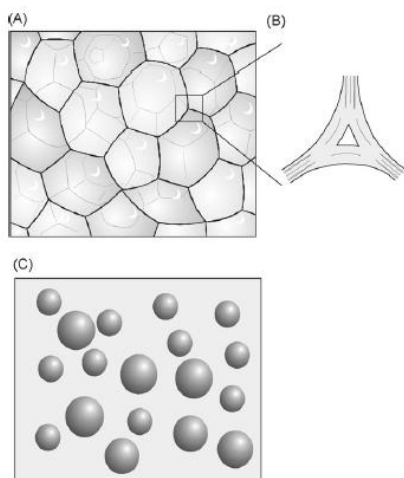


Figura 5. Ilustración esquemática de la estructura de la espumas. A) espuma poliédrica con una fase de volumen de gas mayor a 0,7. B) región entre los bordes. C) Espuma con una fase de volumen de gas menor a 0,7.

La capa delgada que consta de una pequeña película casi plana (10 nm y 1 μ m de espesor) separa a dos burbujas entre sí, mientras que los canales que son más gruesos son denominados como fronteras de mesetas ^[13]. La fase gaseosa es separada por una película líquida delgada por una interfaz de dos dimensiones. En realidad no es una superficie divisoria entre el gas y las propiedades del líquido. Debido a la disposición de las películas éstas forman un ángulo de 120° (llamado ángulo de Steiner) ^[14]. Las burbujas se organizan en formas de poliedros de tal manera que a lo largo de las fronteras donde coinciden las tres láminas es denominado frontera de Plateau ^[14].

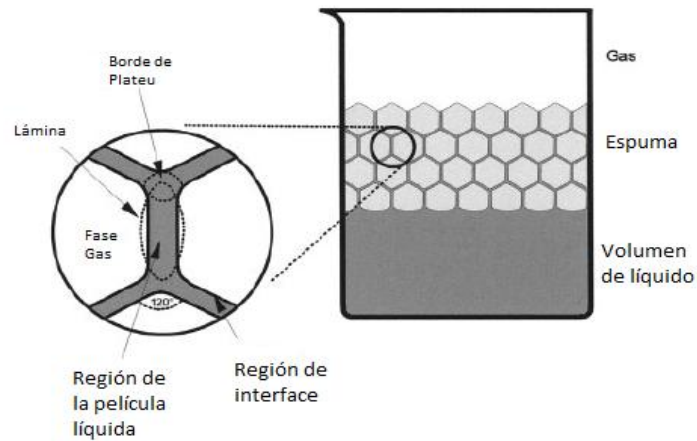


Figura 6. Estructuras de las burbujas.

a. Etapas de vida de la espuma

Es relativamente fácil diferenciar las tres etapas de la vida de una espuma:

- 1) La formación de la espuma (de algunos segundos hasta algunos minutos)
- 2) La maduración de la espuma desde la espuma húmeda a la espuma seca donde el espesor de la película es todavía grande respecto a la escala coloidal (de minutos a horas)
- 3) La persistencia de las espumas secas donde la estabilidad de la película depende de las interacciones coloidales (de varias horas a varios días dependiendo del caso).

3.2 Adsorción del surfactante en la superficie gas-líquido. Tensión superficial.

Las burbujas formadas presentan un aumento del área superficial gas-líquido. La nueva superficie que se crea por agitación, está por tanto disponible para que se produzca la adsorción de un surfactante presente en el líquido. Como ya es conocido, el lauril sulfato de sodio es uno de los surfactantes más utilizados. Una de las propiedades fundamentales de los surfactantes es la fuerte tendencia a adsorberse en las

superficies o en las interfaces. Una vez adsorbida en la superficie, estas moléculas tensoactivas producen un descenso notable de la tensión superficial^[15]. En lo que concierne a las interfaces agua-aceite, ciertos productos pueden disminuir su tensión a valores extremadamente bajos del orden de 0,001mN/m. Entre más se disminuye la tensión más fácil se crea un área superficial o interfacial ^[15].

3.2.1 Efecto Gibbs-Marangoni

Es aquí donde el tensoactivo juega un papel determinante en lo que se conoce como efecto Gibbs-Marangoni. Cuando una película gruesa se forma entre dos burbujas, estas a menudo se aplastan, debido a que la película está expuesta a un esfuerzo de estiramiento frecuentemente complejo, en el que el área superficial gas-líquido aumenta rápidamente ^[15].

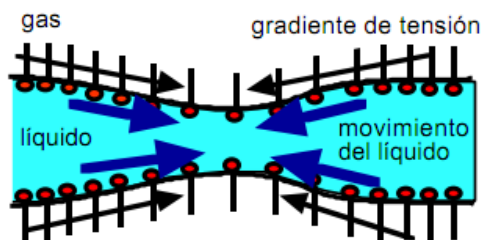


Figura 7. Efecto Gibbs-Marangoni

- **Maduración de Ostwald:** Este fenómeno hace que las pequeñas burbujas se desinflen lentamente, dando origen a burbujas de mayor volumen hasta que estas desaparecen ^[15]. Este es el fenómeno que dominó la evolución de las espumas a escala de tiempos intermedios (algunos minutos a horas). En otros términos, el número de burbujas disminuye. Este fenómeno es a menudo importante en la práctica. Y puede ser inhibido por la presencia de una capa adsorbida insoluble. Otra medida de bloquear la difusión intra-burbuja es de recubrir toda la superficie de partículas sólidas minúsculas (insolubles en el líquido) ^[15].



Figura 8. Aspectos de la evolución de una espuma por difusión gaseosa Intra-burbuja.

Algunas de las características y efectos, necesarios a ser tomados en cuenta al momento de producir el máximo de espuma son ^[15]:

- La disminución de la tensión superficial para facilitar la deformación y ruptura de las burbujas.
- El aumento del gradiente de tensión a fin de favorecer el efecto estabilizante Gibbs-Marangoni donde las burbujas se aglomeran para formar la espuma.
- El aumento de la adsorción, es decir del número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie que está por lo general ligada a la cohesión de las moléculas y a la fuerza motriz hidrófoba que empuja a las moléculas a adsorberse.

En lo que concierne a la segunda y tercera etapa de la vida de la espuma es necesario controlar el fenómeno de la maduración de Ostwald y por otra parte inhibir los mecanismos de drenaje de las películas líquidas ^[15].

- La compactación extrema de la capa adsorbida en la superficie para producir una barrera física a la difusión gaseosa.
- Un aumento de la viscosidad del líquido, con el fin de reducir la rapidez de drenaje hidrodinámico de las películas relativamente gruesas, es decir a temprana vida de la espuma.
- El aumento de las repulsiones entre las superficies de una parte y de otra de una película delgada.
- La estabilización o inhibición de las causas susceptibles a romper prematuramente una película gruesa o fina.

Para la determinación de la capacidad espumante y la estabilidad de la espuma existen diferentes técnicas, en esta investigación se aplicará el método del cilindro acoplado a un dispositivo mecánico con aspas rotatorias donde los siguientes parámetros serán determinados:

$$(\%) \text{ ES} = \frac{v(\text{espuma}) - v(\text{Formulación})}{v(\text{formulación})} \cdot 100$$

Ecuación 4. Fórmula de expansión de espuma ^[24]

$$(\%) \text{ ELE} = \frac{v(\text{liquido 30 minutos})}{v(\text{formulación})} \cdot 100$$

Ecuación 5. Fórmula de Estabilidad líquida de la espuma ^[24]

$$(\%) \text{ EVE} = \frac{v(\text{Espuma 30 minutos})}{v(\text{Espuma})} \cdot 100$$

Ecuación 6. Fórmula de Estabilidad de volumen de espuma ^[24]

$$\text{FG(mL)} = V(\text{Espuma}) - V(\text{formulación})$$

Ecuación 7. Fórmula de fase gaseosa de espuma ^[24]

La formación de las espumas en un producto industrial o proceso puede o no ser deseable. Las espumas poseen un gran intervalo de importancia técnica como por ejemplo aquellas utilizadas en el campo de la extinción de incendios y materiales estructuralmente espumosos como la crema para afeitar. Estas también tienen cierta utilidad estética en muchos detergentes y productos de cuidado personal. Las espumas son utilizadas como sistemas de liberación de activo como por ejemplo: las contenidas en lociones de uso tópico o como en el caso de las pastas dentales que poseen fluoruro (entre otros componentes) tengan la capacidad de dispersarse por efecto de la espuma en todas las regiones de la boca permitiendo una mayor disponibilidad del mismo y efectividad terapéutica.

4. Influencia de sistemas de partículas contenidas en emulsiones.

Actualmente dentro de la industria cosmetológica se han desarrollado técnicas para el análisis de fenómenos de segregación, estabilidad y la manera en la cual se caracterizan las partículas contenidas en las dispersiones. Generalmente estas aplicaciones son llevadas a cabo en el área de aseguramiento de control de calidad e investigación y desarrollo.

Para entender el fenómeno de segregación y estabilidad en emulsiones, como en el caso de las cremas, es necesario conocer un poco más a fondo cuál es la estructura de las emulsiones de multifases. Por muchos años las cremas y ungüentos han sido utilizadas para mejorar la cura de heridas, tratamiento de uso tópico en diferentes zonas del cuerpo y por otro lado, existen cremas que fomentan el retraso del proceso de envejecimiento de la piel. Los cosméticos modernos y preparaciones dermatológicas son identificados como semisólidos debido a su propiedad única de mantenerse en estado sólido bajo las condiciones del ambiente y ser transformado en líquido cuando el material es estresado mecánicamente durante su aplicación ^[16].

Este estado semisólido es también la diferencia clave entre las emulsiones de fluidos líquidos. Este estado semisólido es atribuido a una estructura elemental particular, estructuras de dimensiones coloidales que forman enlaces en todo el sistema. Éstas son responsables de propiedades como la consistencia y estabilidad de las cremas, durante la aplicación y beneficios terapéuticos. El proceso de manufactura requiere atención especial en velocidad de mezclado y esfuerzo cortante que debe ser adaptado para que no interfiera inversamente en el proceso de cristalización de las estructuras. Adicionalmente, los geles en los cuales se encuentran estas estructuras coloidales son principalmente responsables por su envejecimiento físico en preparaciones tópicas. Como una consecuencia de los enlaces inherentes que se presentan geles conformados por coloides, las mismas forman fases en sistemas

semisólidos, definidas como emulsiones multifases. Estas fases no se presentan en emulsiones líquidas ^[10].

En general las estructuras que poseen coloides pueden ser definidos como sistemas especiales de al menos de dos componentes, los cuales de por sí solos forman fases. Al aplicar la definición de un gel dado por Ostwald, los semisólidos pueden ser descritos como dos componentes: el primer componente en estado sólido construye una serie de enlaces de forma coherente, también llamado matriz , en donde el líquido, el segundo componente, se encuentra inmovilizado dentro del sistema creado por el primer componente. Este fenómeno puede ser comparado con una esponja repleta de agua. En estas estructuras es difícil diferenciar cual es la fase que ocupa la sección más interna y la sección más externa. Los enlaces presentes en este sistema semisólido son mantenidos por la existencia de fuerzas de naturaleza electrostática y puentes de hidrógeno ^[10].

Las cremas como sistemas multifases, se encuentran definidos como ungüentos que contienen agua y por lo tanto son sistemas dispersos en donde la fase dispersa es estabilizada por la estructura del gel. Dependiendo del tipo de crema, la fase líquida continua forma parte de los enlaces de la estructura del gel, debido a las estructuras de los coloides. Estos sistemas coloidales están presentes en la mayoría los productos utilizados de cuidado personal como dentífricos, crema de afeitar, champú, etc. Este modelo de sistema coloidal implica muchos equilibrios de fases, los procesos que ocurren son dependientes del tiempo y resultan de la agregación de las partículas en las dispersiones sólido-líquido o una fusión de gotas en una emulsión. En la ciencia de los coloides, el sistema es clásicamente llamado coloide liofilico (Del griego *lyein* solvente + *philein* que gusta). Sin embargo, si las interacciones entre ellos no permanecen estables en durante el tiempo, estas tienden a agregarse, formando unidades más grandes que se sedimentan bajo la acción del campo gravitatorio, separando así la fase dispersa de la continua ^[10].

Este sistema también es conocido como coloides liofóbicos (la repulsión solvente - *phobos*= Rechazar). Por lo tanto, existen coloides estables por muchos años, mientras que en otros se separan en el poco tiempo de sus fases. Las dispersiones coloidales acuosas son sensibles a la presencia de electrolitos y polielectrolitos polímeros (alta masa molecular) ^[10].

Las partículas coloidales pueden unirse de manera irreversible en presencia de electrolitos y el resultado es un conjunto de grandes y pequeños (flóculos) a partir de un proceso denominado floculación, mientras que en la presencia de polielectrolitos puede existir la formación de coágulos menos densos, los cuales pueden romperse con facilidad y dispersarse por agitación vigorosa (Corte). Estos sistemas coloidales tienen una gran presencia en la estructura de las pastas dentales, debido a que dependiendo de sus interacciones estas pueden darle al sistema características únicas, como por ejemplo la capacidad de los dentífricos a mantener su estructura semisólida y que los componentes en ellos, mediante los enlaces químicos se mantengan estables y que por acción mecánica del cepillo los componentes internos presentes en cada una de las fases como el activo y los abrasivos, puedan permanecer disponibles en la boca ^[10].

5. Justificación

En la actualidad existe una gran variedad de productos para el cuidado bucal, en particular las pastas dentales las cuales se encuentran para el tratamiento de diversos problemas bucales, por tanto hay un gran número de dentífricos disponibles en los anaqueles comerciales del mercado latinoamericano. Por esta razón, los organismos reguladores de cada país son estrictos en el cumplimiento de ciertos parámetros de calidad para el registro de las pastas dentales. De la misma manera las compañías intentan mejorar la experiencia del cepillado en las personas y por ende su salud bucal.

Es por ello que, hoy en día es necesario el estudio de métodos o técnicas analíticas vinculadas con las propiedades inherentes a las pastas dentales tales como: la reología, el sabor, el poder espumante y la capacidad de dispersión. De allí la importancia para las diferentes industrias que desarrollan productos de cuidado bucal, enfocarse en el estudio y conocimiento de las interacciones presentes entre los componentes que conforman la pasta dental, y su desempeño con la finalidad de mejorar la experiencia del consumidor.

Debido a que hasta ahora no existen reportes en la literatura disponible sobre estudios completos en donde exista la determinación de estos parámetros y métodos analíticos conducentes a la caracterización de diversas muestras dentífricas seleccionadas y su posible conexión con estabilidad y desempeño, la siguiente investigación propone la caracterización de diferentes tipos de dentífricos que presentan variación en su formulación. Dichas variaciones podrían estar correlacionadas con el comportamiento de cada fluido, el volumen de espuma generada, sabor y la dispersión de los iones presentes en la matriz.

Es importante mencionar que reportes internos de Procter & Gamble concluyen la correlación positiva entre intención de compra de los consumidores con aspectos inherentes al desempeño de los dentífricos, tales como: sabor del producto, volumen de espuma, aspecto visual y estético del dentífrico. Por lo tanto, este trabajo también propone la correlación de los resultados analíticos obtenidos con datos reales de evaluación de estos productos por parte de los consumidores.

Por último, tomando en consideración la importancia del mercado Brasileiro de productos de cuidado bucal en la economía latinoamericana, como mercado emergente; un amplio intervalo de los productos más representativos de Brasil (mercado emergente), serán analizadas en la presente investigación. El objetivo perseguido es obtener un perfil más amplio de comportamiento, en base a la composición química y la experiencia de desempeño ofrecida a los consumidores.

6. Antecedentes

Reología

- En el año 2006 Ki-Wong Song y colaboradores ^[18] realizaron el estudio reológico de soluciones con diferentes concentraciones de goma Xantano (uno de los principales aglomerantes utilizados en las pastas dentales con valores típicos de 1% y un 5%). Este tipo de componentes es necesario para mantener la estabilidad integral de la pasta dental, al ser añadido mediante la suspensión de la fase sólida en la fase líquida evitando que la fase líquida se separe de la matriz. La goma Xantano está encargada de darle consistencia cremosa a la pasta y ayudar a controlar la viscosidad de la misma. Las mediciones fueron realizadas en un amplio intervalo de tensiones mediante la utilización de un reómetro. El comportamiento viscoelástico lineal se evaluó mediante la variación de diferentes frecuencias angulares aplicando la técnica de análisis oscilatorio. A partir de los datos experimentales obtenidos las conclusiones relevantes fueron:
 - A medida que la concentración de polímero es mayor, las soluciones de goma Xantano se vuelven más elásticos y se caracteriza por un mecanismo de relajación más lenta.
 - Las soluciones de goma Xantano no forman un reticulado químicamente estable (fuerte), mostrando por su parte un débil comportamiento similar al de un gel.
 - El comportamiento viscoelástico lineal de las soluciones concentradas de goma Xantano está dominado por una naturaleza elástica en lugar de una naturaleza viscosa y una estructura de gel.
- Ardakani y colaboradores ^[17] realizaron estudios sobre una pasta dental comercial en base a sus características de flujo presentes en diferentes matrices.

Su comportamiento reológico fue estudiado en un intervalo de esfuerzos, donde el fluido presentó un comportamiento tixotrópico. Se produce una disminución de la viscosidad al aplicar un esfuerzo cortante y luego recupera su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. Los experimentos y las simulaciones realizadas en este trabajo demostraron que la existencia de un límite elástico y la dependencia con el tiempo, son fenómenos asociados con el concepto tixotrópico, para el caso de estudio en pastas dentales.

Influencia de sistemas de partículas contenidas en emulsiones

- En el año 2005, Sha. S^[16] realizó la medida de la tasa de dispersión en dentífricos. Este estudio fue realizado a través de medidas de conductividad la cual puede asociarse con el aumento de la dispersión de la pasta dental en agua a través del tiempo. Las cuatro (4) muestras diferentes de pastas dentales arrojaron valores diferentes. La señal de conductividad es causada por la liberación de los iones de sal contenidos en las pastas dentales. Durante el análisis de los resultados obtenidos el valor de t_1 refleja la curvatura de la tasa de dispersión. Esta tasa de dispersión es un criterio técnico crítico para cuantificar qué tan fácilmente la pasta dental puede mezclarse con el agua. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4. Resultados experimentales obtenidos de P&G ^[16]

Pastas Dentales	t_1
Pasta A	77,01
Pasta B	98,04
Pasta C	39,70
Pasta D	134,41

En el siguiente gráfico se puede observar cuál fue el comportamiento de dos tipos diferentes de pastas dentales basados en la conductividad y el tiempo.

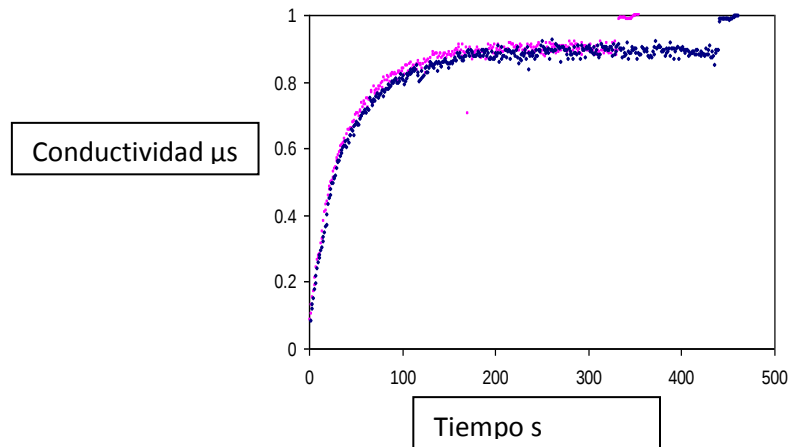


Figura 9. Representación gráfica de la conductividad vs tiempo de una pasta dental ^[16]

Espuma

- En el año 2001 Mainkar y Jolly ^[19] realizaron investigaciones en 5 diferentes tipos de shampoo de contenido herbal donde fueron analizados diferentes parámetros de evaluación por medio de ensayos con metodologías instrumentales. Los resultados obtenidos por medio de esta investigación dan una idea de cuáles son las diferencias presentes entre varias marcas comerciales de champú en aspectos como: la evaluación de capacidad detergente, volumen y estabilidad de espuma, medida de la tensión superficial, pH, perfil de viscosidad. Los autores llevaron a cabo los análisis utilizando un agitador mecánico, una solución de un 10% de champú diluido y en presencia de varios tipos de agua tanto destilada como agua dura (150 ppm Ca). Los resultados obtenidos indican que los 5 tipos de champú presentaron características similares de formación de espuma tanto en agua dura como en presencia de agua destilada. Es importante destacar, que

los autores concluyen que no observaron correlación directa entre el efecto detergente y la espuma presente en el champú.

Determinación de especies saborizantes.

- En el año 1988 Ken Su y colaboradores ^[34], realizaron una determinación cuantitativa de los niveles de mentol y carvona contenidos en un saborizante denominado hierbabuena (en dentífricos). Los niveles de cada una de estas especies contenidas en el sabor denominado como hierbabuena fueron con un valor de 10,03% en mentol y 49,53% en carvona, del total de la cantidad de especies saborizantes. Estos valores fueron determinados por medio de la técnica de cromatografía de gas al utilizar como estándar interno el salicilato de metilo ($C_8H_8O_3$) y haciendo uso del diclorometano (CH_2Cl_2), como fase orgánica para la extracción del sabor de la matriz, de la muestra de pasta dental.

III. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudio de métodos o técnicas analíticas en dentífricos comerciales, vinculadas a propiedades inherentes a desempeño (dispersión, viscosidad, sabor y capacidad espumante) y su posible correlación composicional, con la finalidad de generar recomendaciones relacionadas a las propiedades óptimas catalogadas por consumidores de mercados emergentes.

Objetivos Específicos

- Analizar los resultados obtenidos de cada una de las propiedades estudiadas y correlacionarla con información composicional existente.
- Generar resultados analíticos de productos catalogados como ideales por los consumidores.
- Aplicar métodos y técnicas analíticas previamente validadas en fórmulas dentífricas parecidas.
- Determinar las propiedades reológicas de los diferentes dentífricos, por medio de técnicas de análisis reológicos.
- Determinar el perfil de comportamiento de la dispersión de iones presentes en solución de cada uno de los dentífricos con respecto a la conductividad total en función del tiempo.
- Determinar el poder espumante y su estabilidad relativa de cada uno de los dentífricos.
- Correlacionar los valores y comportamientos obtenidos con estudios de consumidor previamente realizados.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1. Selección de las muestras

Las muestras fueron seleccionadas de acuerdo a las diferencias composicionales conocidas (lista de ingredientes reportadas, vease tabla 5) en cada una de ellas. Estas diferencias son: la concentración de las especies en la fórmula y su naturaleza. Estas diferencias, podrían estar correlacionadas, a propiedades inherentes a desempeño, tales como: dispersión, viscosidad, sabor y capacidad espumante.

Es conocido que la cantidad y naturaleza del abrasivo presente en la fórmula influye en la consistencia del dentífrico. La capacidad de dispersión, liberación y solubilidad en agua de los componentes activos (sales) se ve comprometido por dos factores tanto por la naturaleza del activo (ya sea como fluoruro de sodio o monofluorofosfato de sodio, los más típicos) y por la presencia del tipo y cantidad de abrasivo.

La mayoría de estas formulaciones presentan una característica en común, como la gran fracción de agua que poseen, donde es necesaria la intervención por parte del agente modificador reológico. Estos componentes son los encargados en dar consistencia cremosa a la pasta y ayudan a controlar la viscosidad.

Otra categoría importante son los humectantes, las cuales son moléculas orgánicas utilizadas para prevenir la pérdida de agua y mantener una homogeneidad en la pasta dental.

Los surfactantes son agentes limpiadores que disminuyen la tensión superficial del ambiente líquido en la placa dental, permitiendo que las sustancias encontradas en la pasta puedan entrar en contacto con el diente más fácilmente. De la misma forma, permiten la generación de espuma que debido a la presencia de ésta, ayudan a alcanzar los lugares difíciles en la boca.

Adicionalmente, el criterio de aceptación por los consumidores permite definir 2 grandes grupos de muestras, un grupo denominado como “C”, es decir muestras control, donde éstas son catalogadas por los consumidores como estándares de excelencia (C1,C2), en sabor, espuma, sensación de dispersión y aspecto visual. En el caso de las muestras denominadas como P, es decir muestras problemas, son aquellas a caracterizar en cada uno de los aspectos a analizar en la investigación.

Finalmente, como último criterio utilizado para la selección de muestras es su porcentaje en ventas en Brasil, tomando aquellas que forman parte de un 70% del total en ventas de pastas dentales en este país. De esta forma se tiene un amplio espectro de los dentífricos más vendidos en un mercado de gran importancia, debido a que al ser uno de los países latinoamericanos con gran densidad poblacional, las empresas buscan introducir sus productos en este mercado, debido al gran volumen de ventas que generan.

En la siguiente tabla se muestran las principales variaciones composicionales de los dentífricos seleccionados para la investigación.

Tabla 5. Composición química de los dentífricos a utilizar.

	Agua	Abrasivo		Humectante		Surfactante		Agente espesante		Activo	
Dentífrico	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%
C1	30-32	CaCO ₃	40-41	Glicerina	17-18	Lauril Sulfato de sodio	4-5	Goma Celulosa (CMC)	1-2	Monofluorofosfato	1-3
C2	30-31	CaCO ₃	35-36	Sorbitol	19-20	Lauril Sulfato de sodio	5-6	Goma Celulosa (CMC)	2-3	Monofluorofosfato	1-3
P1	36-37	CaCO ₃	39-41	Glicerina	16-17	Lauril Sulfato de sodio	5,5-6	Goma Celulosa (CMC)	0,3-1	Monofluorofosfato	1-2
P2	35-36	CaCO ₃	39-40	Glicerina	16-17	Lauril Sulfato de sodio	5,7-6	Goma Celulosa (CMC)	1-2	Monofluorofostato	1-2
P3	30-31	Sílice	19-20	Sorbitol	27-28	Lauril Sulfato de sodio	6-7	Goma Celulosa (CMC)	5-6	Fluoruro de Sodio	0,2-1
P4	19-20	CaCO ₃	41-42	Sorbitol	23-24	Lauril Sulfato de sodio	6-7,5	Goma Celulosa (CMC)/ sílica	1-2/ 2-3	Monofluorofosfato	1-2
P5	44-45	Sílice	14-15	Sorbitol	23-24	Lauril Sulfato de sodio	6-7	Goma Celulosa (CMC) / Carbomer	1-4 /0-1	Fluoruro de sodio/ Pirofosfato de sodio	0,2-1 / 1-4
P6	36-37	Sílice	20-21	Sorbitol	29-30	Lauril Sulfato de sodio	6-7,5	Goma Celulosa (CMC) / Carbomer	1-3 / 0-0,3	Fluoruro de sodio	0,2-1
P7	0	Sílice	25	Glicerina	36-37	Lauril Sulfato de sodio	2-3	Polietilenglicol, Carragenina.	6-7/ 0-0,6	Fluoruro de sodio	0,1-1

2. Muestras a utilizar

En la siguiente tabla se muestran los tipos de muestras a utilizar.

Tabla 6. Muestras a utilizar

Muestras	Tipo
C1	Control
C2	Control
P1	Problema
P2	Problema
P3	Problema
P4	Problema
P5	Problema
P6	Problema
P7	Problema

3. Medidas y obtención de errores

Dependiendo de la técnica analítica se evaluarán las fuentes de factores de error (tipo aleatorio o sistemático) y su influencia en la generación de resultados a analizar, aplicando métodos de análisis estadísticos. En un principio es necesario determinar el número de cifras significativas dadas que indica la precisión del experimento, como por ejemplo tomando en cuenta el análisis volumétrico realizado. En el caso de la distribución de las medidas repetidas generadas (como en el caso de las medidas de cantidad de espuma) se tiene la desviación estándar, la cual proporciona una medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio, para generar una estimación de la precisión. El coeficiente de varianza, es otra medida de la variabilidad y límite de confianza para la determinación de errores sistemáticos. Vale destacar que el mínimo de medidas a obtener por técnica va a ser por triplicado.

Con respecto a las medidas de conductividad existe un error inherente al procedimiento de calibración del electrodo, esta incertidumbre con frecuencia será del

orden de 1 μS debido a la naturaleza de la relación potencial/actividad. Es importante apreciar que esta incertidumbre es característica de todas las medidas que utilicen celdas que contengan un puente salino y que esta incertidumbre no puede eliminarse ni en las medidas más cuidadosas de los potenciales de celda ni con los dispositivos de medida más sensibles y precisos. La reproducibilidad asociada al conductímetro se ve limitada por factores como las fluctuaciones en la temperatura (en este caso las medidas serán realizadas a temperatura ambiente) y el ruido. Con calibraciones a cada hora, utilizando estándares de calidad, las mediciones directas de los electrodos es reproducible en un $\pm 2\%$. La mayoría de los cationes y aniones no interfieren con la respuesta del conductímetro. Con esta técnica se busca obtener una curva basada en los valores potenciométricos en función del tiempo, es por esto que los valores obtenidos serán analizados con tratamientos estadísticos para determinar el error asociado.

Con respecto al análisis realizado por cromatografía de gases en los sabores, el análisis cualitativo es un buen método para confirmar la presencia o ausencia de un supuesto componente en una mezcla y además de poder determinar el porcentaje de determinados componentes presentes en los sabores en las pastas dentales. Es por esto que para el análisis cuantitativo se tomarán en cuenta tanto el factor de selectividad e índice de retención. En cuanto al análisis cuantitativo, como la mayoría de las técnicas analíticas, la fiabilidad se relaciona directamente con el control de las variables; la exactitud también depende en parte de la naturaleza de la muestra. En la investigación se utilizarán estándares internos de manera de evitar las incertidumbres asociadas a la inyección de la muestra. El análisis a realizar tiene como objetivo principal determinar la presencia o ausencia de ciertos componentes que se encuentran de sabor en la muestra y de igual manera determinar el porcentaje de estos en el sabor. Cada una de las réplicas a ser analizadas se les determinará la desviación estándar para obtener el error asociado a cada resultado.

Al momento de evaluar la curva generada por el reómetro, el software del equipo posee la capacidad de modelar los resultados dependiendo de la ecuación a utilizar dicha ecuación permite calcular el valor de error estándar; permitiéndose un valor óptimo menor a (20 Pa.s) donde X_m es el valor medido y X_c es el valor calculado para cada punto, de igual manera se tienen la facilidad de limitar el intervalo de valores que se desee utilizar.

$$\text{Desviación Estándar} = \frac{\sum (X_m - X_c)^2}{n - 2} \times 1000$$

Ecuación 8. Ecuación de desviación estándar.

4. Metodologías a utilizar

4.1 Reología

4.1.2 Métodos^[29]

El estudio del comportamiento reológico de las muestras pertenecientes a la Tabla. 6 debe arrojar información concerniente al punto de cedencia (si lo hubiere) para cada muestra, el intervalo de viscoelasticidad de las mismas cuando son sometidas a barridos oscilatorios a frecuencia constante y por último, para conocer la presencia del fenómeno tixotrópico en cada una de las muestras.

La geometría a utilizar para la determinación del comportamiento reológico dependerá de qué tan viscosa y en los sólidos presentes que posee la muestra; en este caso, debido a que las muestras presentan una alta viscosidad y sólidos suaves, deberán ser analizadas utilizando una geometría plato-plato. Además de que esta geometría presenta una gran sensibilidad en las pruebas oscilatorias.

Todas las pruebas deben realizarse a 25°C, como temperatura promedio en la cual, este producto se encuentra usualmente. Es importante destacar que el orden en el cual se realizan las pruebas, es el orden en que se presentan a continuación:

- Prueba de flujo de estado estacionario:

En esta primera etapa se medirá la viscosidad a diferentes tasas de esfuerzo cizalla debido a que el comportamiento de las pastas dentales está explícitamente basado en las diferencias de esfuerzo cizalla.

El comportamiento de la viscosidad de la muestra se estudia realizando una curva de flujo, en la cual se mide la viscosidad de la muestra en el estado estacionario, al ser aplicada una determinada tasa de corte; en este caso el intervalo de estudio está comprendido entre 0,009 y 99,98 s^{-1} . Para realizar el estudio de la presencia del fenómeno tixotrópico en las muestras, estas se someten a una tasa de corte partiendo de 0,02 s^{-1} y finalizando en 100 s^{-1} donde posteriormente la misma muestra se somete a los mismos valores de tasa de corte solo que esta vez partiendo de los 100 s^{-1} y finalizando en 0,02 s^{-1}

- Metodología:

- ✓ La muestra es colocada en el centro del plato Peltier
- ✓ Posteriormente se ajusta el cero en el equipo a la mínima distancia entre la geometría y el plato de Peltier.
- ✓ Una vez vertida la muestra, es necesario asegurarse de que no sobresalga o deje sin rellenar el espacio entre el plato Peltier y la geometría.

Tabla 7. Parámetros críticos de la prueba de flujo estacionario

Prueba de Flujo estacionario	Condiciones
1)Etapa de condicionamiento	Temperatura inicial: 25°C
2)Etapa de flujo estacionario	Temperatura de análisis: 25°C
-Intervalo de tasa de esfuerzo del equipo	$(0,02 - 100) \text{ s}^{-1}$
-tipo de gráfico	Logarítmico
-Puntos por década (para el gráfico)	10
-Período de tiempo para la muestra	5 Segundos
-Tiempo máximo de la muestra	1 Minuto
-Intervalo de tasa de esfuerzo del equipo	$(100 - 0,02) \text{ s}^{-1}$
-tipo de gráfico	Logarítmico
-Puntos por década (para el gráfico)	5
-Período de tiempo para la muestra	5 Segundos
-Tiempo máximo de la muestra	1 Minuto

- Prueba de oscilación:

En este método se incluyen los siguientes pasos.

-El primer paso corresponde en aplicar barrido de esfuerzo a 1 Hz.

Donde el primero consiste en identificar el “valor de intervalo lineal”, a partir de este momento se determina el estrés de oscilación, donde la frecuencia de barrido desde 0,1 Hz a 10 Hz determina si la pasta es o no mas similar a un sólido o a un líquido y encontrar el límite elástico de la pasta dental.

- Metodología:

- ✓ La muestra es colocada en el centro del plato Peltier
- ✓ Posteriormente se ajusta el cero en el equipo a la mínima distancia entre la geometría y el plato de Peltier.

- ✓ Una vez vertida la muestra, es necesario asegurarse de que el no sobresalga o deje sin rellenar el espacio entre el plato Peltier y la geometría.

Los parámetros críticos a utilizar se enumeran en la tabla 10

Tabla 8. Parámetros críticos de la prueba de oscilación

Prueba de oscilación	Condiciones
1) Etapa de condicionamiento	Temperatura inicial : 25°C
2) Etapa de barrido de estrés	
✓ Intervalo de estrés a aplicar en el equipo	(0,01 Pa- 500 Pa)
✓ Tipo de gráfico	Logarítmico
✓ Puntos por gráfico	10
✓ Temperatura	25°C
✓ Frecuencia	1 Hz

- Esfuerzo de cedencia

La determinación del punto de cedencia de la muestra, requiere que el reómetro AR-1000 sea programado para someter a las muestra a una rampa de esfuerzo cortante, de comportamiento lineal en función del tiempo, programado para la realización de la prueba. En este caso los límites serán desde $7,958 \cdot 10^{-3}$ Pa a 250 Pa y la prueba debe tener una duración de diez minutos. De esta manera se estudiará el comportamiento de la viscosidad del fluido en función del cambio del esfuerzo cortante. El punto de cedencia de la muestra, si lo hubiere, se encuentra en el máximo de esta curva.

Tabla 9. Parámetros críticos de la prueba de rampa continua

Prueba de Rampa Continua	Condiciones
1) Etapa de condicionamiento	Temperatura inicial : 25°C
2) Prueba de rampa continua	
✓ Intervalo de estrés a aplicar en el equipo	($7.958 \cdot 10^{-3}$ Pa- 250 Pa)
✓ Modo	Lineal
✓ Tiempo	10 minutos
✓ Temperatura	25°C
✓ Puntos a tomar	60

- Instrumentos

Los Instrumentos a utilizar para el análisis reológicos son:

Tabla 10. Instrumentos y equipos empleados

Instrumento	Marca	Modelo
Reómetro TA Instrument	Rheolyst	AR 1000
Geometría	TA Instrument rheometers	Platos paralelos de acero de 40 mm
Refrigerante	Julabo	FS 18 /MH



Figura 10. Reómetro TA Instrument R1000

4.2 *Dispersión de iones en solución* ^[31]

- Instrumentos

Tabla 11. Instrumentos y equipos empleados

Instrumento	Marca/ Modelo
Conductímetro	Advanced pH-conductivity Orion 550A
Agitador	Lighthin Lab Master / I1410F
Cronómetro	Lite automatic reset timer
Balanza analítica $\pm 0,0001$ g	Delta Range / Mettler AE 260
Beaker de 1000 mL $\pm 5\%$	Pyrex ® NC 1000

○ Soluciones

Tabla 12. Soluciones

Agua desionizada	Cantidad necesaria
Muestra de pasta dental	(5,00-9,00) g

○ Metodología

- ✓ Prepara el conductímetro.
- ✓ Pesar cantidad necesaria de agua destilada en beaker.
- ✓ Cuidadosamente dispensar la masa de pasta dental.
- ✓ Verter el volumen de agua sobre la base del agitador e inmediatamente se coloca en marcha el cronómetro y se enciende la mezcladora.
- ✓ Se registra la variación de la conductividad durante el tiempo, hasta los 60 minutos.

Tabla 13. Parámetros críticos

Medidas de conductividad	En $\mu\text{s}/\text{cm}$
Intervalo de medidas de tiempo	cada 5 s se toma la medida

4.3 *Capacidad y estabilidad espumante* ^[32]

○ Instrumentos

Tabla 14. Instrumentos y equipos empleados

Instrumento	Marca /Modelo/ Descripción
Cilindro graduado ajustado con un dispositivo de aspas.	EXAXA NO 20025; 500 ML; Tol $\pm 2,6$ mL; TD (EX) 20 °C (De 18000 a 22000 rpm)

Cronómetro	Time-o-Lite automatic reset timer
Microscopio óptico LEICA MS5	Software Leica Qwin (1,6 X de aumento)
Software ImageJ Basic 1.38 V	Programa analizador de imagen

○ Soluciones

Tabla 15. Soluciones

Agua destilada	Cantidad necesaria
Muestra de pasta dental	(15,00-20,00) g

○ Metodología

1) Formación de espuma (método de agitación).

- ✓ Pesar cierta cantidad de muestra en un beaker de 250 mL.
- ✓ Añadir cantidad necesaria de agua destilada.
- ✓ Verter la suspensión en el Cilindro graduado ajustado con el mecanismo de aspas y correr a 9000 rpm por 10 segundos utilizando el cronómetro
- ✓ Cuando la mezcla sea completa, inmediatamente registrar la lectura del nivel de volumen de espuma.
- ✓ Posteriormente, luego de 30 minutos, medir la cantidad de espuma para determinar la estabilidad de la misma.

2) Imágenes de las espumas.

- Tiene como finalidad tomar las imágenes de las espumas justo al momento de haberse preparados y luego de haber transcurrido 30 minutos. Además se evalúa la repetitividad del tamaño de burbuja de las muestras utilizando el software ImageJ Basic.

- ✓ Se toma la muestra de espuma con el portaobjeto directamente en el cilindro graduado (ajustado con el dispositivo de espas) e inmediatamente es colocado bajo el lente del microscopio electrónico.
- ✓ La imagen se toma utilizando un aumento de 1,6X.

Tabla 16. Parámetros críticos del análisis del poder espumante

<i>Parámetros a determinar (mencionados anteriormente en la revisión bibliográfica)</i>	
Expansión de espuma	%
Estabilidad líquida de la espuma	%
Estabilidad del volumen de espuma	%
Fracción de gas de espuma	mL

4.4 Determinación de especies saborizantes presentes en dentífricos ^[33]

- Instrumentos a utilizar

Tabla 17. Instrumentos y equipos empleados

Instrumento	Marca /Modelo
Cromatógrafo de gases	Agilent 6890, con inyector y detector de llama de ionización capilar con conexión a gas.
Columna cromatográfica, 10 m por 0,18 mm ID X 0,4 µm espesor de película DB-1701	Agilent. # 121-0713
Jeringa 10 µm	Hamilton 7001, Supelco #2-0750

- Reactivos a utilizar

Tabla 18. Reactivos

Linalool	Estándar interno
Etanol absoluto	(CAS # 64-17-5)
Alcohol isopropílico	(CAS#67-63-9)
Solvente orgánico de bajo carácter polar	Alta pureza
Agente secante	
Agua destilada	Altamente purificada
Dentífricos	(0,50-2,00) g

- Metodología

- ✓ Pesar 1 g de pasta dental.
- ✓ Prepara una solución homogénea mediante agitación continua durante 60 segundos utilizando 15 mL de una solución de alcohol, agua destilada y el estándar interno.
- ✓ Se añade cierta cantidad de solvente orgánico de baja polaridad, a la muestra, la cual se agita nuevamente.
- ✓ Separar la fase orgánica (donde se encuentran los sabores) a un vial que contiene el agente secante para remover trazas de agua.
- ✓ Analizar la muestra en el cromatógrafo de gases, ajustando las rampas de temperatura.
- ✓ El tiempo de retención es utilizado para identificar los componentes del sabor y su cuantificación en base a su área de respuesta, con esto se calcula el porcentaje en peso de cada uno de los componentes del sabor.

1.1 Esquema Resumen de Parte Experimental

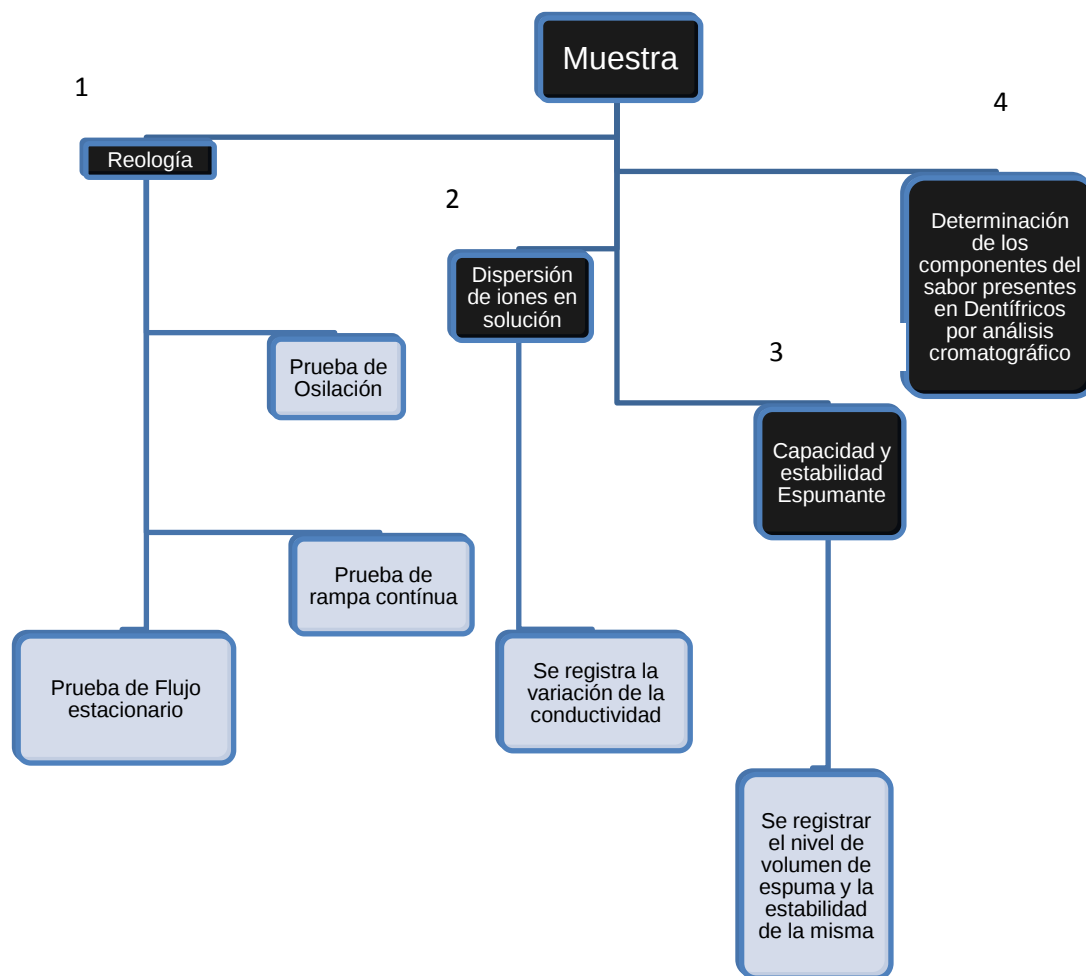


Figura 11. Esquema resumen de la Parte Experimental

V. RESULTADOS

1. Estudios reológicos

Esta técnica consta de la evaluación de las propiedades reológicas de los diferentes dentífricos. Para esta investigación la codificación empleada para las nueve muestras son: muestras denominadas como muestras control (C1 y C2) y muestras prueba (P1, P2, P3, P4, P5, P6 y P7)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos, estructurándolos en grupos de las diferentes pruebas y procedimientos llevados a cabo.

1.1 Comportamiento reológico de las muestras dentífricas

Características No-Newtonianas y pseudoplástico.

La temperatura establecida para el estudio del comportamiento reológico de las muestras fue de 25°C; la geometría de medición utilizada fue de plato-plato debido al grado de viscosidad en las muestras y la presencia de sólidos suaves. En la figura 12 es posible observar cómo las muestras poseen un comportamiento de no newtoniano, dado que la dependencia del esfuerzo cortante con la tasa de corte no es lineal para la mayoría de las muestras, implicando que la viscosidad no es constante (a temperatura y composición constante), decreciendo con el aumento de deslizamiento. Este fenómeno es atribuido a la gran cantidad de macromoléculas, dispuestas de manera compleja y la inmovilización del solvente, con excepción de la muestra P7, la cual posee un comportamiento casi lineal entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte, más no llega a comportarse como un fluido newtoniano completamente.

El fenómeno presente en la muestra P7 puede ser asociado a la ausencia de agua, la gran cantidad de glicerina como humectante y el tipo de polímero empleado como agente espesante (Polietilenglicol) debido a que las macromoléculas tienden a desenroscarse progresivamente con una mayor facilidad debido a que adquieren forma esférica ofreciendo menor resistencia al flujo.

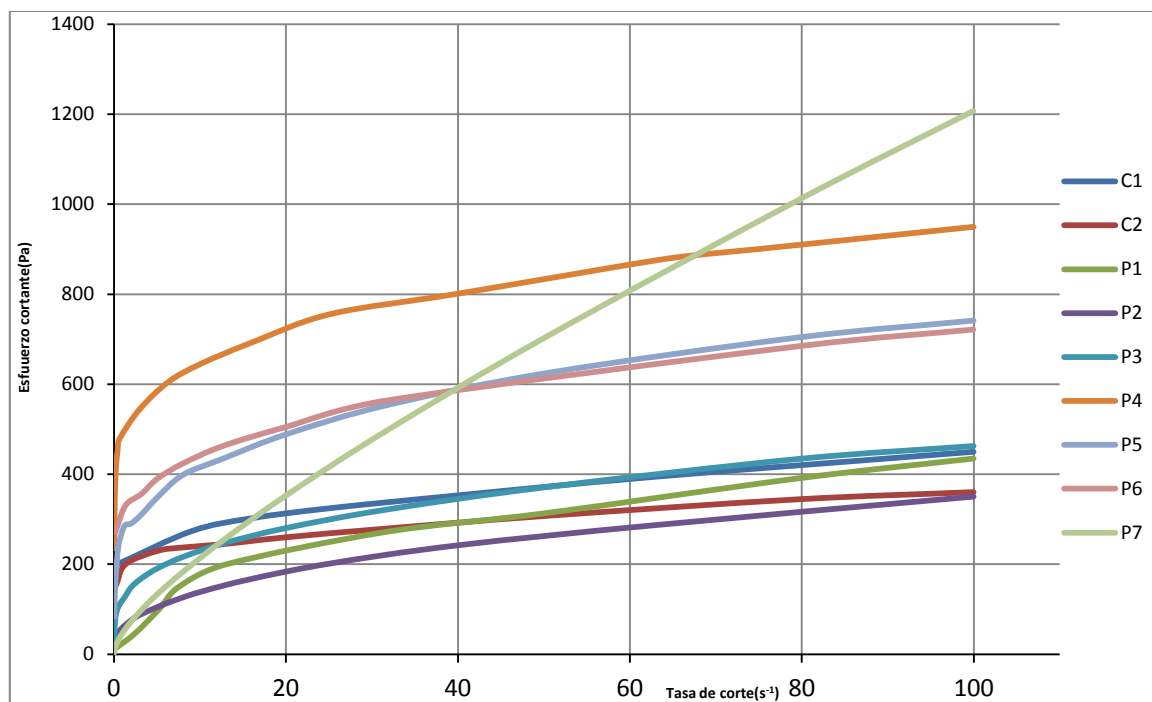


Figura 12. Variación del esfuerzo cortante en función a la tasa de corte de la totalidad de las muestras estudiadas.

Así mismo, es posible observar en el siguiente reograma (figura 13) la disminución de la viscosidad en cada una de las muestras al aumentar la tasa de corte. Es importante resaltar uno de los criterios que definen este tipo de fluidos: el fenómeno de pseudoplasticidad, en el cual la viscosidad disminuye en la medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido ^[37]. Para consultar los demás reogramas ver los (anexos). El origen de este fenómeno es la ruptura progresiva de la estructura del medio líquido por el aumento del deslizamiento y la reconstrucción de la microestructura. La viscosidad en estos productos debe ser suficientemente alta para evitar el “desbordamiento” del dentífrico del tubo o la penetración de éste en las cerdas del cepillo una vez que es dispensado. Cuando el esfuerzo cortante es alto (por ejemplo durante el cepillado), la viscosidad debe ser baja de manera que el producto puede ser dispersado en la cavidad bucal. Debido a estos fenómenos, se puede entrever que el fluido tiene un comportamiento reofluidizante, debido a la formación de redes o

microestructuras entre las partículas que dan lugar a un proceso de gelación y a la aparición de un esfuerzo de cedencia [37]. El comportamiento de las dispersiones de este tipo se ajusta mejor al modelo matemático propuesto de Herschel-Bulkley [40]. El comportamiento observado fue el esperado dado que estas muestras fueron catalogadas como no newtonianas y viscosas.

$$\tau = \tau_o + K \dot{\gamma}^n$$

τ : Esfuerzo cortante, τ_o : Esfuerzo de cedencia, K: Coeficiente de consistencia del fluido, n: Constante propia del modelo

Ecuación 9. Herschel-Bulkley

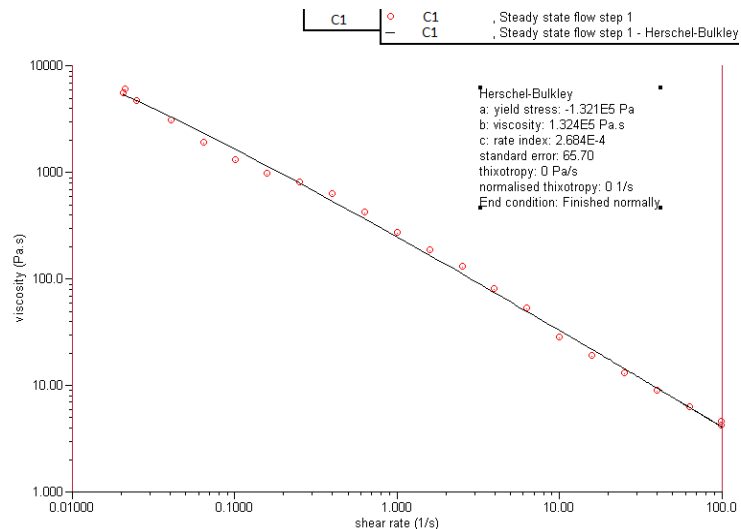


Figura 13. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra C1)

Con la finalidad de determinar el efecto de la presencia de una determinada cantidad de espesante en las muestras, fue necesario estudiar el comportamiento reológico de las muestras, determinando el punto de cedencia, la viscosidad a altas tasas de corte y la relación guardada entre G'/G'' bajo esfuerzos oscilatorios.

Es importante destacar que los espesantes que se encuentran en los dentífricos analizados son: carboximetilcelulosa (véase figura 14), goma xantana (véase figura 15), carragenina (véase figura 16), polietilenglicol 6 (véase figura 17), carbomer 965 (véase figura 18), sílice (véase figura 19) y algunos otros modificadores reológicos que se encuentran en menor proporción. Es necesario tomar en cuenta que estas moléculas filamentosas flexibles sufren el embate constante de las moléculas de agua circundantes, que se encuentran en agitación. Ello provoca el movimiento continuo de los segmentos de cadena por traslación y por rotación en los enlaces entre los átomos de carbono y oxígeno que forman el esqueleto del polímero.

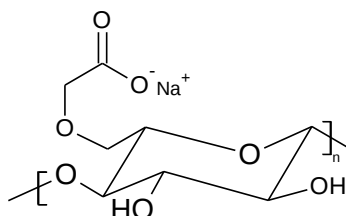


Figura 14. Estructura molecular de la Carboximetilcelulosa

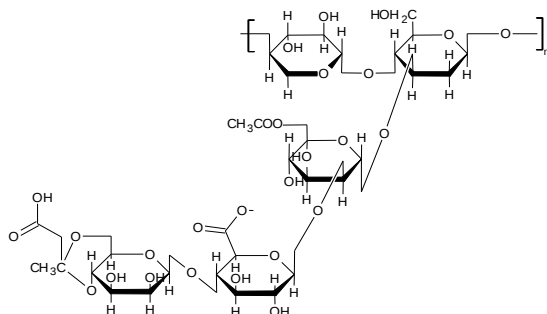


Figura 15. Estructura molecular de la Goma Xantana

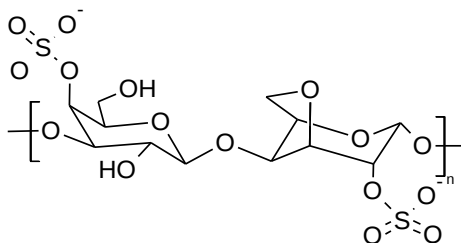


Figura 16. Estructura molecular de la Carragenina

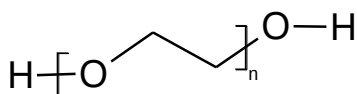


Figura 17. Estructura molecular del Polietilenglicol

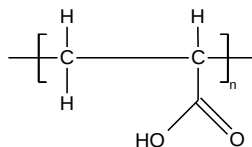


Figura 18. Estructura molecular del Carbomer

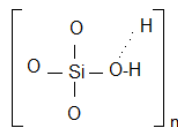


Figura 19. Estructura molecular del Sílice.

Característica Tixotrópica.

La tixotropía es otro fenómeno utilizado como criterio de definición para estos fluidos. La viscosidad en los sistemas tixotrópicos disminuye debido al esfuerzo aplicado, más esto no ocurre de manera instantánea. Cuando los sistemas cizallados son dejados por si solos, la viscosidad cambia. Algunas veces los sistemas pueden aumentar su consistencia gelatinosa. En las siguientes figuras (20,21 y 22) se puede

apreciar el comportamiento tixotrópico de cada una de las muestras. (Véase apéndice para demás muestras)

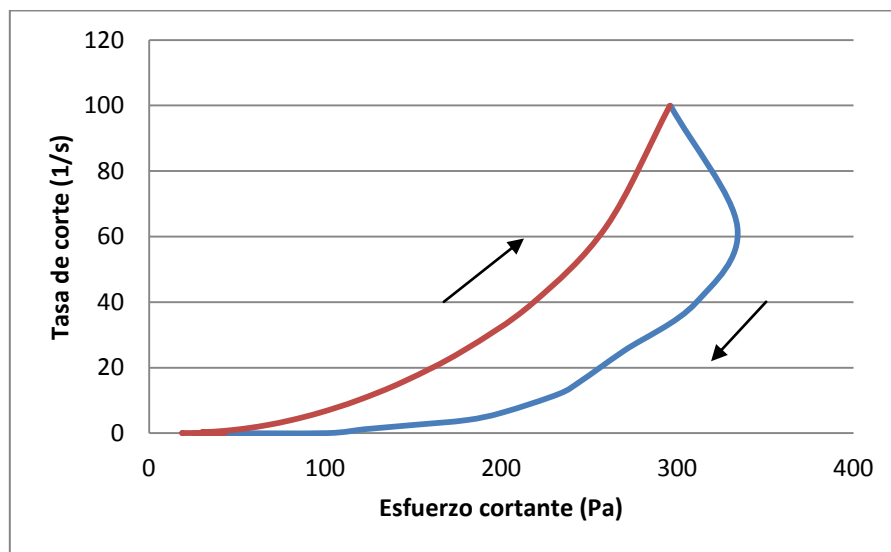


Figura 20. Curva tixotrópica de la muestra C1

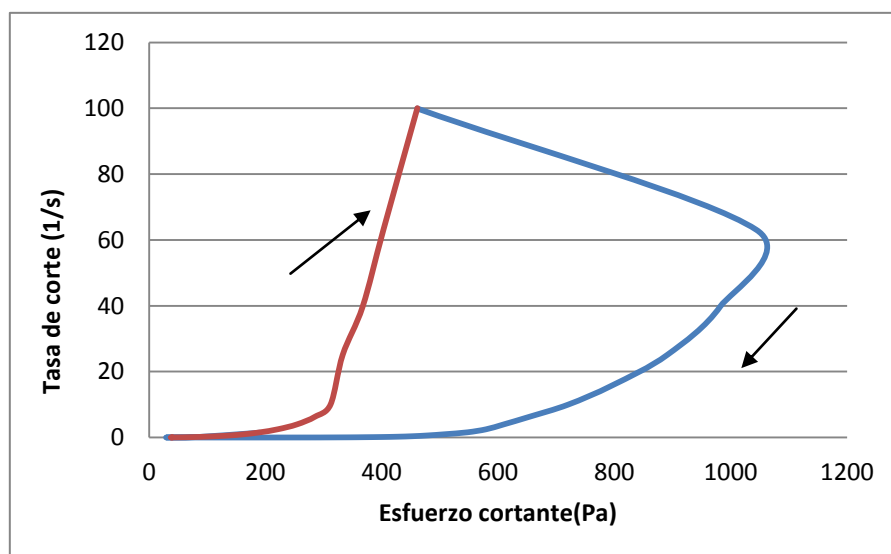


Figura 21. Curva tixotrópica de la muestra P4

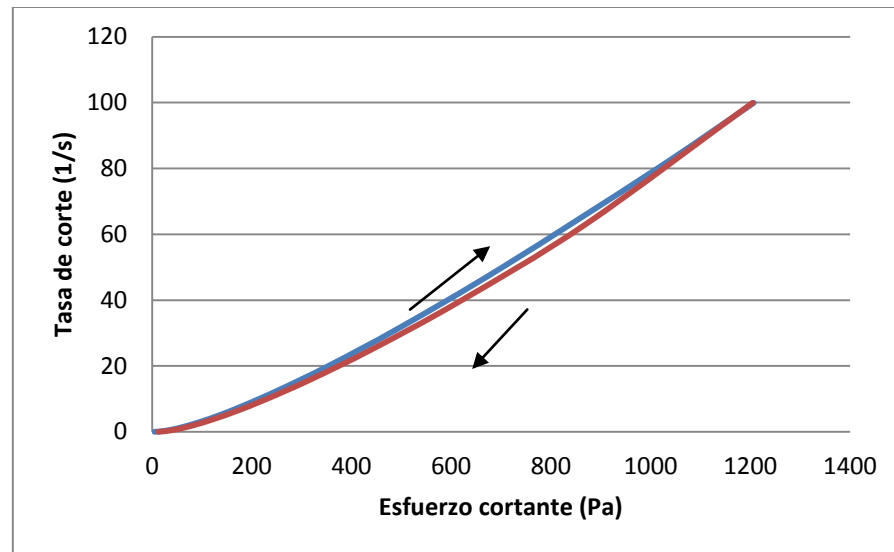


Figura 22. Curva tixotrópica de la muestra P7

La reestructuración del fluido durante el tiempo de relajación ayuda a mantener los sólidos abrasivos en suspensión ^[37]. En algunos casos las ventajas del comportamiento tixotrópico no son similares a las del comportamiento pseudoplástico.

Se ha observado empíricamente que es difícil encontrar una diferencia entre un líquido pseudoplástico (cuya viscosidad se reduce por el incremento de la cizalla) y una sustancia tixotrópica (cuyo esfuerzo cortante se reduce por la constante de cizallamiento durante el paso del tiempo) ^[37]. Como se observó anteriormente, las curvas tixotrópicas consisten en histéresis. Mientras mayor sea el gradiente de pendiente ascendente de la histéresis más sensible es la estructura del líquido en contra del esfuerzo. Calculando el área interna de cada uno de los ciclos de cizallamiento de las muestras se obtiene la siguiente tabla orden creciente que permite diferenciar los productos que presentan mayor área interna en la histéresis.

Tabla 19. Grado de fenómeno tixotrópico

Posición	Muestra	Área interna de la Histéresis (Pa/s)
Menor área	P5	1650,14
↓	P6	2759,01
	P7	4529,54
	P1	4560,88
	P2	4716,39
	P3	4741,07
	C1	7103,21
	C2	7262,54
Mayor área	P4	18369,89

Vale recordar que estas mediciones suelen ser poco reproducibles, a pesar de esto, la evaluación tixotrópica puede ser utilizada como una medida indirecta del grado de estructuración de la microestructura presente.

Generalmente la reducción de la cantidad de agua en el sistema de solventes causa un incremento en la tixotropía ^[37], esto significa que existe una expansión del área interna de la histéresis, lo que conlleva a un aumento en el tiempo para la reestructuración de la microestructura. Para dar respuesta a este fenómeno encontrado en las muestras analizadas es necesario tomar en cuenta sólo aquellas que presentan en su formulación agua, ejemplo de este fenómeno se tiene la muestra P4, la cual posee el menor porcentaje de agua en su matriz (19%-20%), donde se observa un aumento notable en el área interna. La muestra P4 posee como espesantes carboximetilcelulosa y sílice (este último actúa como modificador reológico, aportando estabilidad y permitiendo el flujo fácil, luego del esfuerzo de cizalla aplicado e inmediatamente la reestructuración del fluido); la carboximetilcelulosa permite establecer dada a sus ramificaciones puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilos de otras moléculas. En consecuencia, hay capas de moléculas de agua adyacentes a los grupos hidroxilos de los polímeros por lo que se encontraran parcialmente ordenado; una vez que se rompe la asociación intermolecular por el esfuerzo de cizalla aplicado,

las capas de agua parcialmente inmovilizadas tienden a mantenerse separadas de las moléculas del polímero en solución. Las macromoléculas hidratadas giran por lo que los agregados de agua se deslizan y se reorganiza o desplazan. Si un número suficiente de moléculas de polímeros están unidos en puntos separados, surge un retículo tridimensional que retiene agua en cantidad importante, de esta manera comienza el comportamiento de un gel a partir de un comportamiento similar al de un sólido ^[37]. Se excluye a la muestra P7 de este criterio, ya que la misma en comparación con las otras, al no poseer agua en su formulación conlleva que la estructura tridimensional formada, sea diferente, pero efectiva debido a que la interacción de los puentes de hidrógeno entre el agente espesante (el polietilenglicol, de elevado peso molecular y cadena casi lineal en comparación con los otros polímeros) y el humectante (glicerina), de menor tamaño en comparación con el otro humectante utilizado, el sorbitol; lo que permite que la capacidad de reestructuración de la microestructura sea mucho más rápida, fenómeno que se observa en la tabla 19 donde se refleja una menor área interna de histéresis.

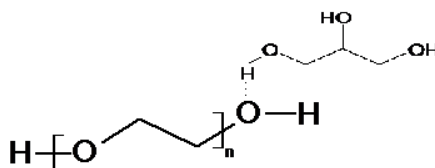


Figura 23. Interacción PEG – Glicerina

El tamaño de partícula también afecta el comportamiento tixotrópico. Como se ha mencionado anteriormente la tixotropía está asociada con el grado de micro estructuración que se produce ayudado por el movimiento browniano y las fuerzas interfaciales ^[39]. En consecuencia, las dispersiones de partículas grandes se agregan a menor velocidad que las partículas pequeñas, en este caso las fórmulas de dentífricos que presentan sílice como abrasivo (las cuales poseen un tamaño de partícula de aproximadamente entre 8µm y 9 µm), dan lugar a un comportamiento tixotrópico más

marcado en las suspensiones de partículas más pequeñas ^[39], como es en el caso de las muestras P5, P6 y P7.

Comportamiento viscoelástico

A continuación se explican los resultados de acuerdo a las gráficas obtenidas a partir del método de oscilación. Este método se utilizó con la finalidad de determinar el intervalo de comportamiento viscoelástico en los fluidos. Como se mencionó anteriormente un material viscoelástico presenta tanto propiedades viscosas como elásticas ^[39]. (Véase el apéndice)

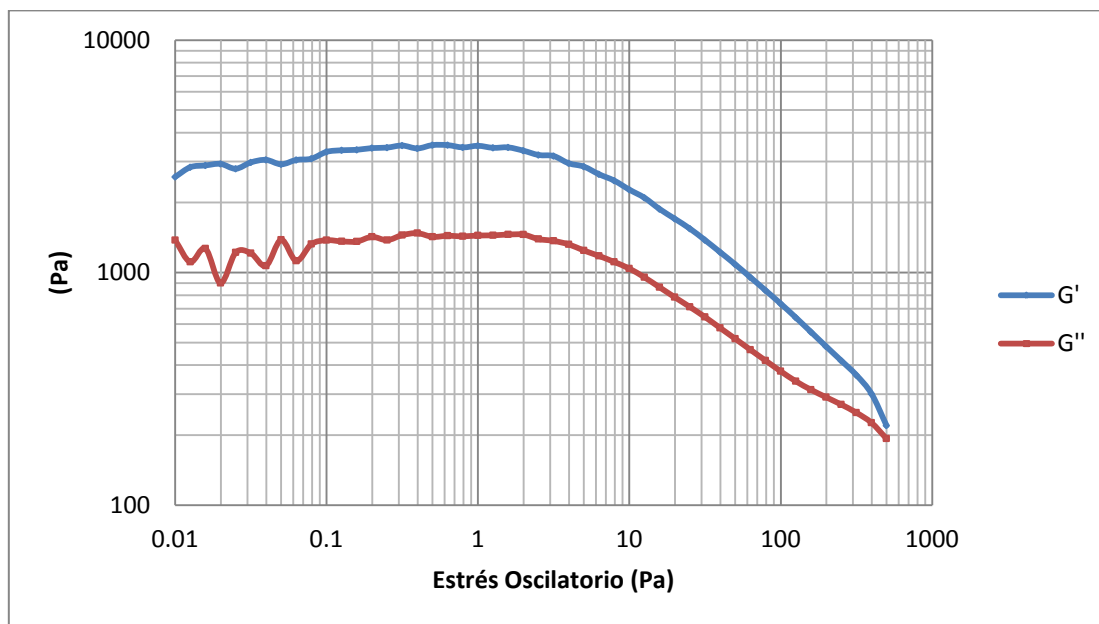


Figura 24. Curva de oscilación de la muestra C1

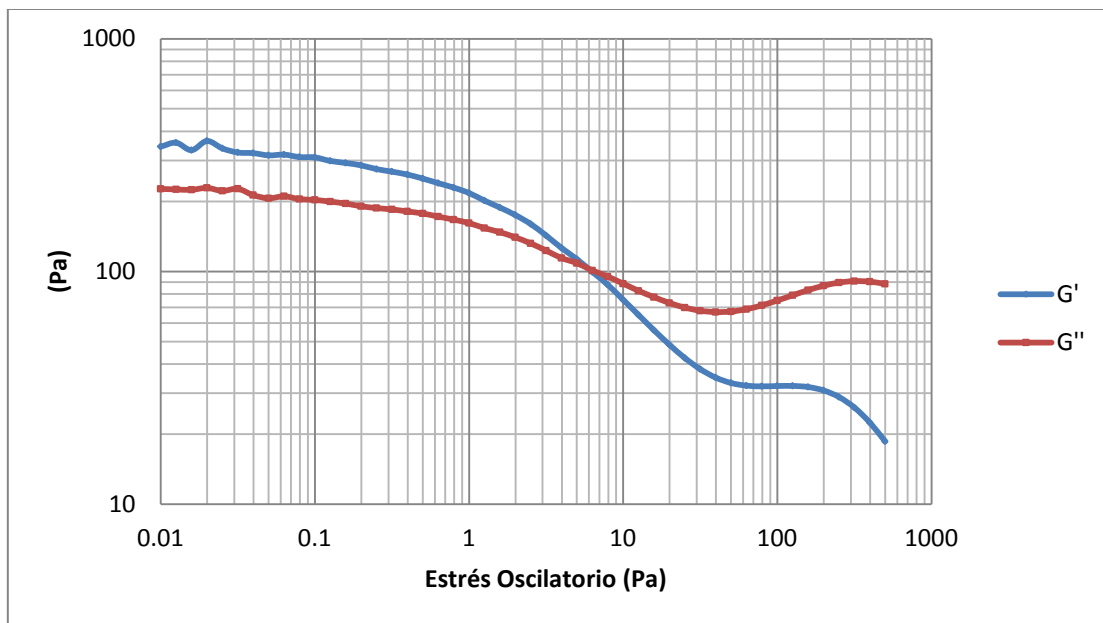


Figura 25. Curva de oscilación de la muestra P7

Los resultados obtenidos de los ensayos oscilatorios a frecuencia constante permiten determinar el intervalo de esfuerzo oscilatorio, en el cual las muestras analizadas exhiben un comportamiento del tipo viscoelástico. En las Figuras 24 y 25, se observa un comportamiento de viscoelasticidad lineal en el intervalo de esfuerzo oscilatorio comprendido entre 1Pa a 1,5Pa, en el cual G' - G'' varían muy poco y son prácticamente paralelas. A excepción de la gráfica de la muestra P7 donde el intervalo lineal de viscoelasticidad se presenta entre 0,1Pa y 0,2 Pa, debido a que esta es la única muestra que no posee agua en su formulación, lo que trae como consecuencia un comportamiento viscoelástico diferente al de las demás muestras. En todas las muestras que poseen agua en su formulación, el valor límite de viscosidad lineal establecido de estrés oscilatorio es de 1,5 Pa, con excepción de la muestra P7 donde el valor fue de 0,15 Pa, fenómeno que se debe a la gran cantidad de humectantes presentes en la matriz, que tiende a disminuir el carácter sólido del fluido. Es posible observar (figura 24) cómo G' es mayor que G'' lo que significa que los fluidos tienen un comportamiento de una estructura de gel antes del punto de entrecruzamiento de las curvas (punto en el cual ocurre la transición de un fluido de viscoso a elástico) ^[39].

Estos valores se correlacionan con el factor de pérdida, el cual establece la relación entre la porción viscosa y la porción elástica del material, como lo muestra el siguiente gráfico.

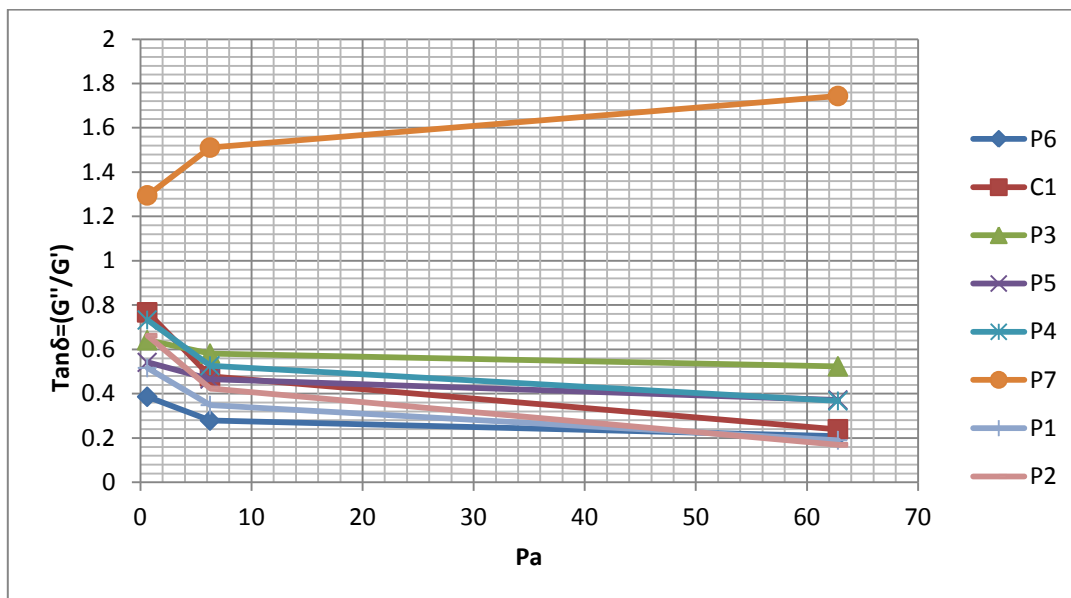


Figura 26. Factor de pérdida respecto al esfuerzo oscilatorio

En la figura 26 es posible apreciar cómo todos los fluidos poseen un factor de pérdida menor a 1, es decir, su estructura y comportamiento es predominantemente similar de un gel y elástica, mientras que con la muestra P7, es eminentemente viscosa y líquida ya que los valores de factor de pérdida tienden a ser mayores que 1. Es por esto que en todos los casos donde las muestras poseen cierta cantidad de agua, al aplicar un esfuerzo la energía disipada (G'') ésta disminuye, por lo que la porción viscosa disminuye del comportamiento viscoelástico. En el caso contrario donde la muestra no presenta agua en su formulación (muestra P7) la energía disipada aumenta al igual que la porción viscosa.

Esfuerzo de cedencia

Es necesario tomar en cuenta que al tener un polímero dispersado que cumple funciones de espesante, se da lugar a un proceso de gelación y a la aparición de un esfuerzo de cedencia. El estudio de este tipo de esfuerzo en dispersiones da cuenta de

la fuerza necesaria para lograr que el fluido comience a fluir ^[38]. El punto de la curva que corresponde al esfuerzo de cedencia o de fluencia es aquel punto que corresponde a la transición desde la deformación elástica a la plástica ^[38]. En este caso el valor refleja la capacidad necesaria para que la pasta salga del interior del tubo al momento en que es presionada. En los siguientes reogramas se pueden observar las curvas obtenidas por medio del método de rampa continua, el valor máximo obtenido de esfuerzo cizalla es el esfuerzo de cedencia. (Véase apéndice para demás muestras).

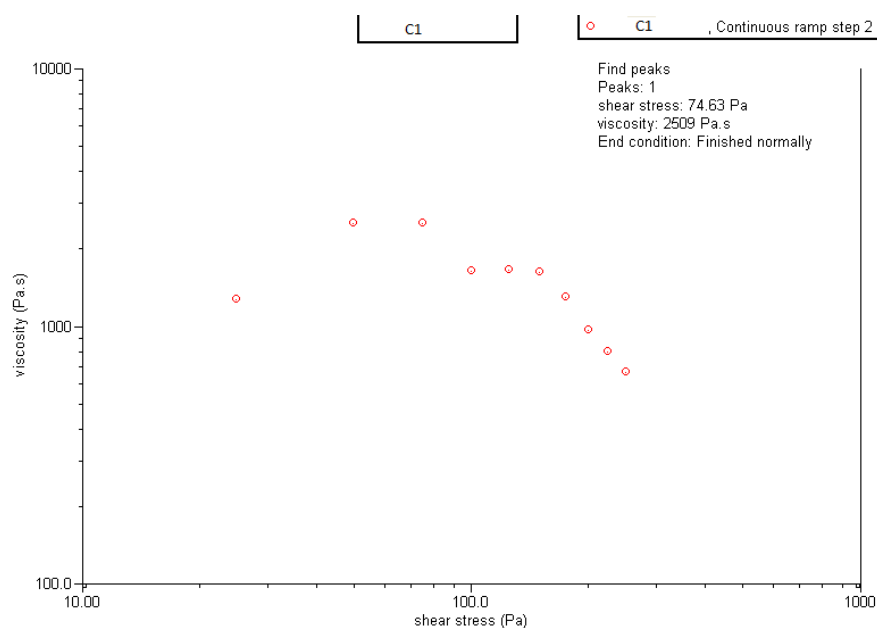


Figura 27. Esfuerzo de Cedencia, muestra C1

En la siguiente tabla de se observan los valores de esfuerzo de cedencia de cada una de las muestras.

Tabla 20. Esfuerzos de cedencia de todas las muestras

Muestra	Esfuerzo de cedencia (Pa)
C1	74,63
C2	49,86
P1	149,5

P2	99,21
P3	74,76
P4	173,9
P5	49,11
P6	74,89
P7	49,49

Para analizar los resultados es necesario tener en consideración que estos fluidos, al ser sistemas dispersos tienen una fase líquida en la cual se ha dispersado una o más fases líquidas inmiscibles o partículas sólidas. Los factores fisicoquímicos que más influyen el comportamiento reológico son la composición, tamaño de partícula, y los factores relacionados con las propiedades de las interfaces ^[38].

En el caso de los dentífricos la fase externa está compuesta por el agua y el humectante. La fase interna, está compuesta por el abrasivo, los espesantes, surfactantes, opacificadores, aceites esenciales que conforman el sabor y componentes activos. Como ya se ha estudiado anteriormente estos fluidos presentan un comportamiento reofluidizante debido a la formación de estructuras. En dispersiones concentradas, como en este caso, el tamaño de partícula cobra importancia en función del balance de fuerzas hidrodinámicas y fuerzas Brownianas, y de cuán rígidas o deformables son las partículas ^[38]. La forma de las partículas tiene también una contribución importante en el comportamiento reológico. A medida que la forma de las partículas se desvía de la forma esférica, la suspensión deviene más viscosa. De la misma forma se tiene la influencia de los espesantes ya que al ser partículas no esféricas, si no estructuras alargadas de gran tamaño, tienden a exhibir un comportamiento fuertemente reofluidizante ^[38]. En condiciones de reposo, las “fibras” adoptan una configuración orientada a el campo de velocidades en forma similar a la mostrada en la figura 28.

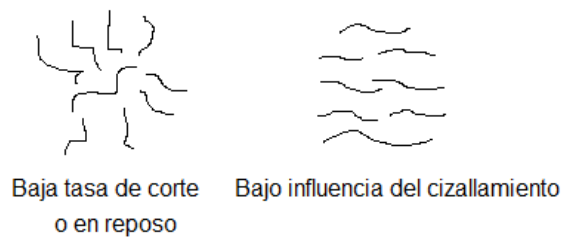


Figura 28. “Fibras” en reposo o a baja tasa de corte y bajo influencia del cizallamiento.

El incremento en el esfuerzo de cedencia es causado cuando las partículas son de magnitud considerable y además debido a las interacciones coloidales entre partículas las cuales cobran relevancia, es por esto que se puede decir que las fuerzas interparticulares modifican el comportamiento reológico ^[38]. Las fuerzas moleculares presentes en la superficie de las partículas, pueden originarse por la presencia de moléculas adsorbidas o por la misma naturaleza de la partícula. De este modo, se pueden tener fuerzas electroestáticas debido a la presencia de partículas o moléculas cargadas, y de fuerzas del tipo London-Van der Waals. También pueden encontrarse fuerzas de naturaleza estérica, presente en dispersiones estabilizadas como en este caso, por especies no-iónicas y polímeros. El papel de estas fuerzas es conocido la teoría de DLVO (Derjaguin, Landau, Vervy, Overbeek) donde el resultante del juego de todas estas interacciones da, una repulsión o una tracción neta entre las partículas ^[38]. En este caso el fenómeno se encuentra principalmente marcado por los abrasivos, los cuales se presentan en dos tipos como: carbonato de calcio (natural y precipitado) y sílice. Dependiendo de la extensión de las interacciones, pueden presentarse dos “pozos” de atracción, el mínimo primario y el mínimo secundario ^[38]. El mínimo primario está asociado con la formación irreversible de agregados, mientras que el mínimo secundario corresponde a la formación de flóculos o agregados que pueden ser separados química o mecánicamente ^[38]. En estos fluidos la presencia de un mínimo secundario da lugar a la floculación reversible de partículas que afectan el esfuerzo de cedencia. En un principio la fase continua queda atrapada dentro de los agregados y segundo, las fuerzas de atracción entre estos flóculos son relativamente débiles y

pueden ser vencidas por cizallamiento, el cual induce la destrucción de las microestructuras. Se han representado los flóculos como conjuntos de pequeñas esferas atadas entre sí por medio de resortes. Estos últimos son representaciones imaginarias de las fuerzas que mantienen la cohesión de las partículas en el flóculo. Si se aplica un esfuerzo o una tasa de corte de magnitud suficiente como lo es en este caso, por un período de tiempo adecuado, el flóculo puede ser destruido.

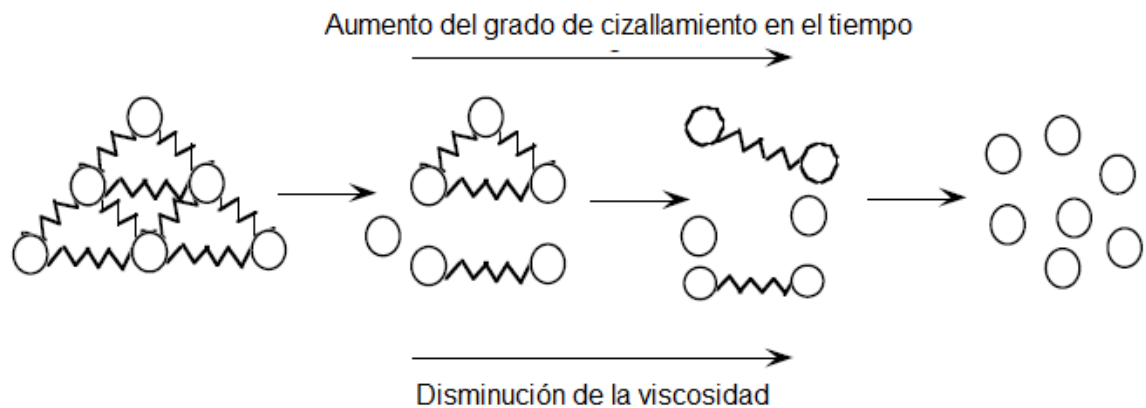


Figura 29. Representación imaginaria de las fuerzas interparticulares.

Cuando se inicia el cizallamiento, los flóculos se distorsionan sin romperse produciendo una respuesta elástica. Luego, a medida que la magnitud del cizallamiento aumenta, se vencen las fuerzas entre las partículas y aparece entonces un esfuerzo de fluencia (cedencia). En seguida, la destrucción gradual de los flóculos da lugar a un comportamiento reofluidizante. No se toma en consideración el efecto de la temperatura ya que ésta es constante en todas las pruebas, además de que estos productos están desempañados para mantenerse bajo condiciones estándar de temperatura alrededor de los 25° C.

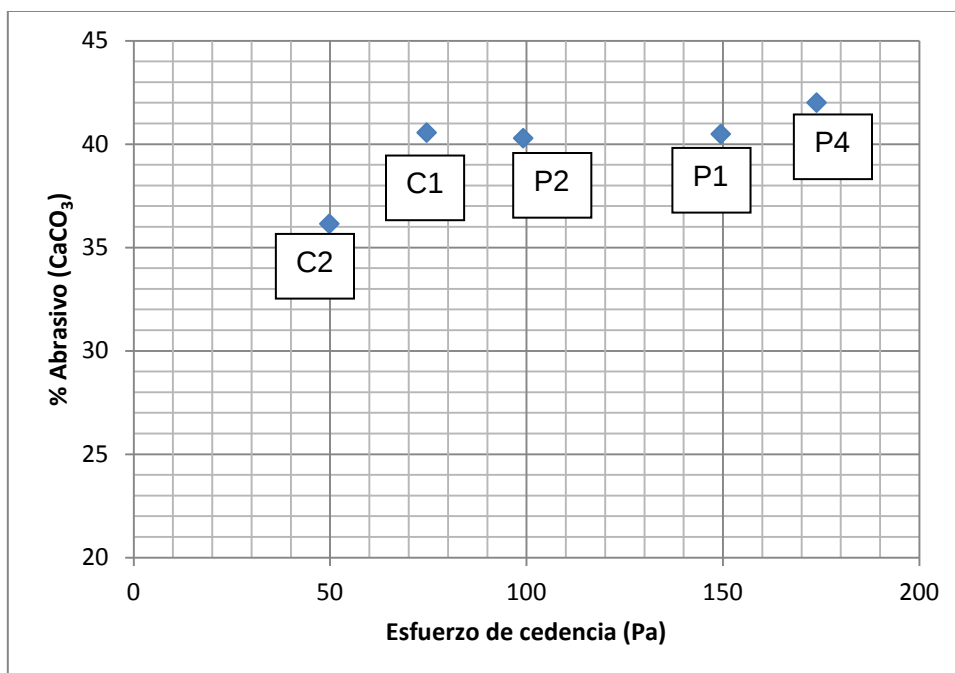


Figura 30. Esfuerzo de cedencia (muestras con Carbonato de calcio)

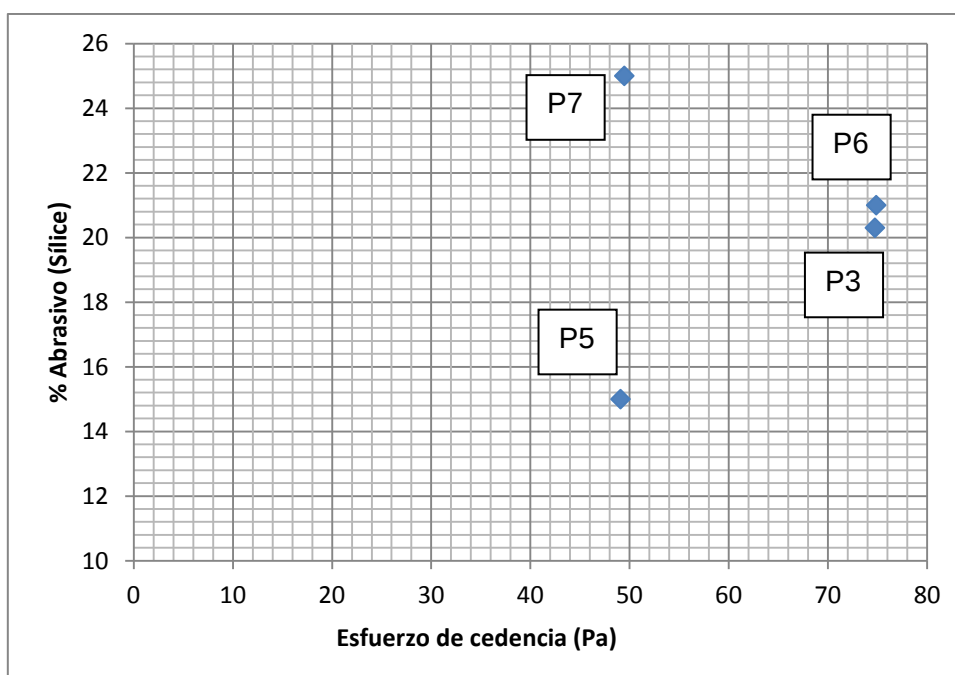


Figura 31. Esfuerzo de cedencia (muestras con Sílice)

Al analizar ambas figuras, las muestras fueron clasificadas en dos grupos según el tipo de abrasivo: carbonato de calcio y sílice, es posible observar cómo las fórmulas

que poseen sílice, indiferentemente de la cantidad en la que se encuentren, presentan un menor esfuerzo de cedencia (desde 50 Pa a 80 Pa). Esto es posible ya que las interacciones (explicadas anteriormente) que se generen en este fluido dispersante no son tan fuertes como las generadas por las partículas de carbonato de calcio, que además de encontrarse en mayor cantidad en las otras fórmulas, gracias a su tamaño de partícula que va desde (0,5 μm a 5 μm), hacen que las interacciones sean mucho más eficientes. Al evaluar cada gráfica por separado la muestra P4 es la que presenta un mayor valor de esfuerzo de cedencia. Esto es debido a que la muestra en su formulación, presenta entre todas, la mayor cantidad de abrasivo de carbonato de calcio, lo cual permite que exista una mayor presencia de estas interacciones interparticulares modificando el esfuerzo de cedencia, de manera que se necesita mucho más esfuerzo cizalla para romper estas interacciones. Las diferencias entre las muestras C1, P1 y P2, a pesar que todas poseen cantidades similares de abrasivo, básicamente se basan en la cantidad de agua, donde, a menor cantidad de agua, las interacciones generadas entre las partículas de abrasivos y la fase externa (el agua) disminuyan, haciendo que de esta manera el esfuerzo de cedencia tienda a disminuir, y por último la muestra C2 la cual posee la menor cantidad con respecto a todas de carbonato de calcio. En las muestras que poseen sílice como abrasivo, el análisis es muy similar al anterior, sólo que esta vez se excluye la muestra P7 que la misma no posee una microestructura similar a las demás. Esta muestra al poseer una gran cantidad de abrasivo, no forma interacciones lo suficientemente fuertes entre el sílice y la cadena poco ramificada del polietilenglicol de tal manera que, las interacciones entre ellos no son tan eficaces y se ven comprometidas de cierta manera con la presencia de la glicerina. La muestra P5 con respecto a las demás es la que posee menor cantidad de abrasivo, entre la muestra P3 y P6 ambas poseen una cantidad no tan diferente de abrasivo, por lo cual el valor de esfuerzo de cedencia entre ambas no es tan diferente.

Co-relación con los estudios de consumidor:

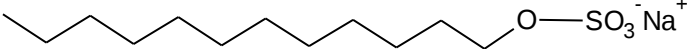
Según un estudio de consumidor previamente realizado, se pudo correlacionar las medidas de viscoelasticidad con la apariencia de la pasta en el cepillo dental, donde

los consumidores percibieron que la muestra P7 tiende a ser mucho más líquida, fenómeno que puede ser corroborado con los resultados viscoelásticos obtenidos, la muestra P7 presenta un comportamiento más viscoso. La cantidad de fuerza necesaria para extraer la pasta del tubo puede ser correlacionado con las medidas de esfuerzo de cedencia, donde, en un estudio de consumidor previamente realizado, se señaló que en la muestra P4 es necesario aplicar una mayor cantidad de fuerza al exprimir, resultado que se relaciona con el alto valor de esfuerzo de cedencia producto del tipo y la cantidad de abrasivo.

2. Perfil de comportamiento de dispersión de iones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en primera instancia se evaluaron los valores de conductividad de los dentríficos estudiados durante sesenta (60) minutos a velocidad constante. Posteriormente dichos valores fueron normalizados, con la finalidad de obtener la tasa de dispersión de las muestras. Esta tasa de dispersión está asociada a la capacidad que tienen las micro estructuras presentes para ser dispersadas y liberar todos las especies de naturaleza iónica ^[31], como los son: los abrasivos, los activos (iones fluoruro), surfactantes, entre otros. En la tabla 21 es posible observar los componentes de naturaleza polar dispersados.

Tabla 21. Componentes dispersados.

Compuesto	Formula	Potencial iónico
Monofluoro-fosfato de sodio	$\begin{array}{c} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{F} - \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$	Bajo potencial iónico
Fluoruro de sodio	$\text{F}^- \text{Na}^+$	Bajo potencial iónico
Lauril sulfato de sodio	 $\text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Bajo potencial iónico

Sílice	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Alto potencial iónico
Carbonato de calcio	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{C} - \text{O}^- \\ \\ \text{Ca}^{2+} \end{array}$	Bajo potencial iónico
Fluoruro de estaño	$\text{F}^- \text{Sn}^{2+} \text{F}^-$	Medio potencial iónico
Pirofosfato ácido de sodio.	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right] \left[\text{Na}^+ \right]_2$	Bajo potencial iónico
Hexametafosfato de sodio	$\begin{array}{c} \text{Na}^+ \cdot \text{O} \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} = \text{P} - \text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \\ \quad \quad \quad \\ \text{Na}^+ \cdot \text{O} \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \quad \text{Na}^+ \cdot \text{O} \quad \text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \end{array}$	Bajo potencial iónico

En la figura 32 es posible observar dos comportamientos que presentan tendencias similares.

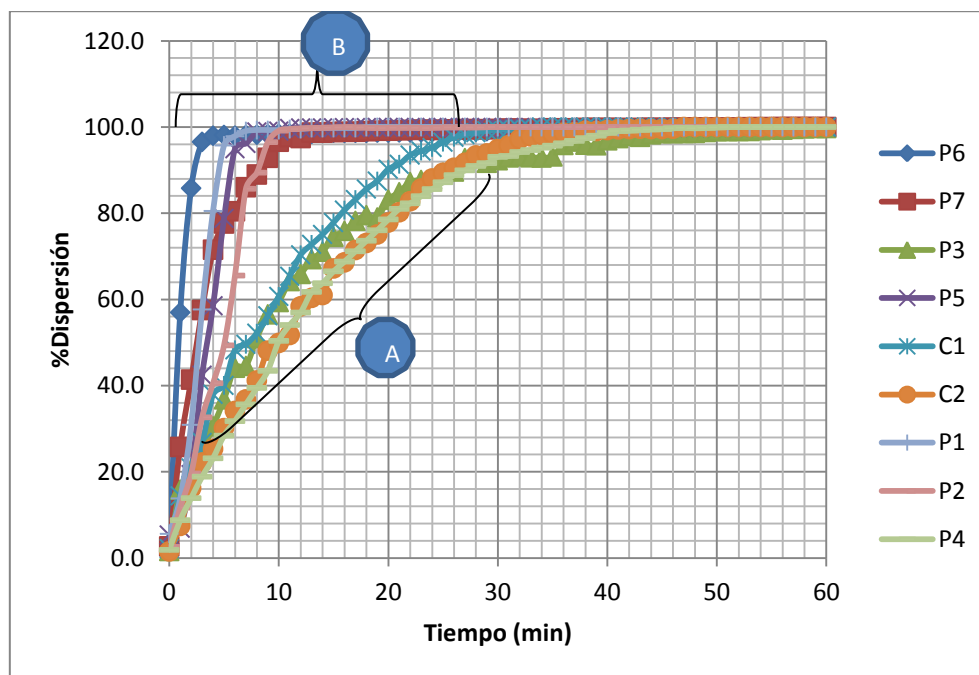


Figura 32. Tasa de dispersión respecto al tiempo (a los 60 min)

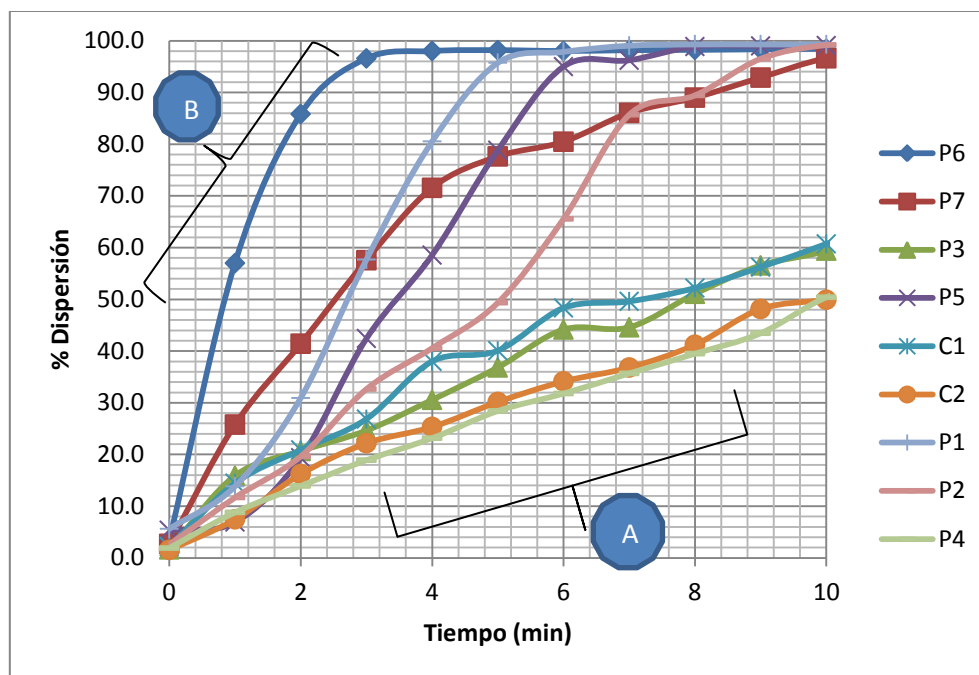


Figura 33. Tasa de dispersión respecto al tiempo (a los 10 min)

En un principio se observaron dos tipos de tendencia, A y B, en las cuales el factor más influyente que permitió diferenciar el resultado mostrado, es la cantidad de agua que poseen las muestras. Las muestras pertenecientes al grupo A, son aquellas cuyo contenido de agua es relativamente menor respecto al grupo B. Esto deja en evidencia que la capacidad de solvatación de la microestructura que mantiene todas las especies estables y retenidas, la cual se encuentra comprometida debido a disminución de cantidad de agua en la matriz. Es por esto, que al evaluar el grupo B, la tasa de dispersión en relación con el tiempo es en primer lugar menor para la muestra P4, la cual posee aproximadamente (19%-20%) de agua, posteriormente las muestras C2 y P3 poseen alrededor de un 30,6 % de agua, por lo que su comportamiento es casi igual y por último la muestra P6 la cual de entre las muestras que poseen bajo porcentaje de agua un 32,94%. Dado a esto se puede observar cómo estos dentífricos a los cinco (5) minutos no llegan a dispersar más del 60% de su matriz.

Posteriormente tenemos el grupo B, donde se encuentran los dentífricos que poseen la mayor cantidad de agua en su formulación. Para entender mejor este tipo comportamiento es necesario, en un principio agrupar las muestras P2 y P1, ambas poseen una gran similitud en la cantidad y naturaleza de su composición, presentando diferencias mínimas en la cantidad de agua, donde la muestra P2 posee un 36,59% de agua y la muestra P1 un 37,29%, cumpliendo con la tendencia de que a mayor cantidad de agua, mayor dispersión de la matriz. Luego se tienen las muestras P6 y P5, en este caso es necesario tomar en cuenta la cantidad de matriz polimérica, ya que la naturaleza de los agentes espesante es la misma, P5 (posee 2,05% de polímero) mientras que P6 (posee 1,4% de polímero) donde a pesar de que ambas formulaciones presentan una gran cantidad de agua (véase tabla 5), al poseer una de ellas menor cantidad de polímero, permite que la micro estructura generada tenga mayor facilidad a romperse y ser dispersada. Por último la muestra P7 debe ser tratada aparte debido a que la misma presenta una microestructura principalmente basada en la interacción entre el polietilenglicol y el humectante. Pero en este caso es necesario tomar en cuenta otro de los espesantes que se encuentran en menor cantidad, el cual es la carragenina del tipo IOTA. La naturaleza de esta especie permite contener una gran cantidad de agua y además tener una elevada tolerancia a sistemas que contienen muchas sales ^[36], dado a que el sistema se encuentra sobresaturado, por efecto del movimiento del agitador y del medio, las fuerzas que mantienen toda la microestructura estable, colapsan y dispersando todos los componentes almacenados en la matriz.

Es necesario recordar que la capacidad de dispersión va a depender de la facilidad que tenga el agua para romper esta microestructura, y así poder liberar todos los agentes que se encuentran en su interior. Podemos decir entonces que el proceso se puede representar de la siguiente manera:

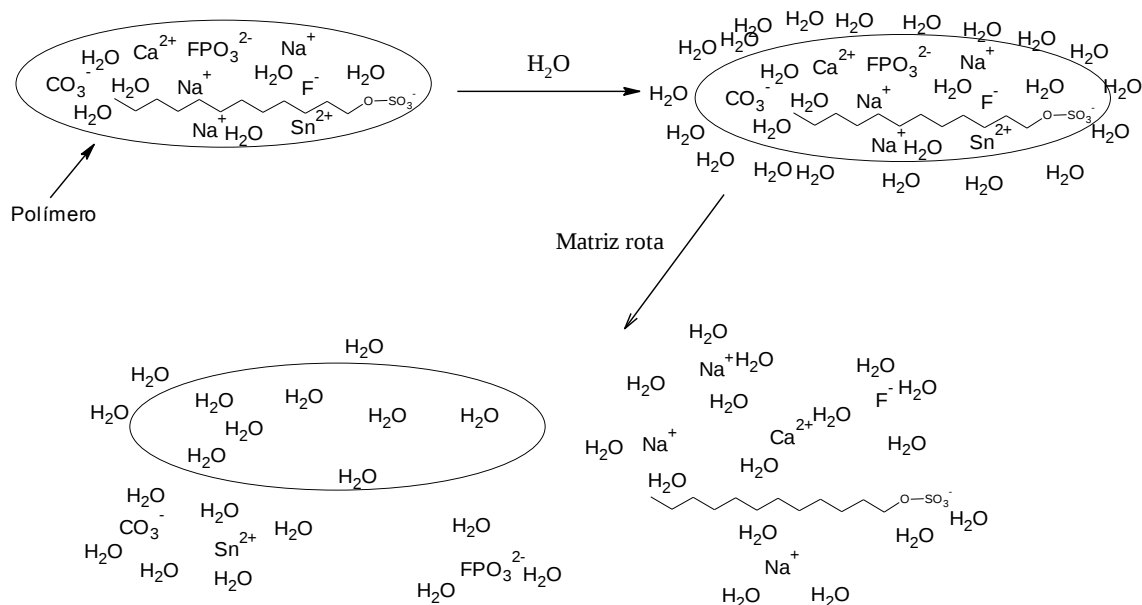


Figura 34. Mecanismo de ruptura de la matriz por solvatación.

Al observar la figura 35, se pueden notar dos tipos de tendencia. En la primera (conformada por P7 y P5), se obtienen conductividades mayores a los 800 μ S/cm, mientras que en la segunda (conformada por el resto de las muestras) se obtienen valores inferiores a los 450 μ S/cm. Esta diferencia es atribuida a que en la muestra P7 contiene hexametáfosfato de sodio en un 13%, compuesto que no está presente en el resto de las muestras. Mientras que la muestra P5 posee pirofosfato ácido de sodio en un porcentaje mucho mayor (3,3%) en comparación con el resto de las muestras (0,2-0,5%). Es necesario recordar que a pesar de que una muestra tenga la capacidad de dispersarse más rápidamente que otras, la naturaleza de los componentes contenidos en la matriz polimérica es de naturaleza variada y se encuentran en mayor o menor proporción entre todas las muestras. Es por esto que al observar ambas gráficas no necesariamente la muestra que anteriormente presento un comportamiento rápido de dispersión sea la que genere el mayor valor de conductividad. A medida que el carácter del enlace del compuesto es más covalente la dificultad de disolución por parte del agua es mayor. El comportamiento de los iones frente a su disolución acuosa puede

estudiarse mediante el valor de su potencial iónico, que es la relación existente entre su carga y su radio iónico ^[41]. A menor potencial iónico mayor tendencia a solubilizarse.

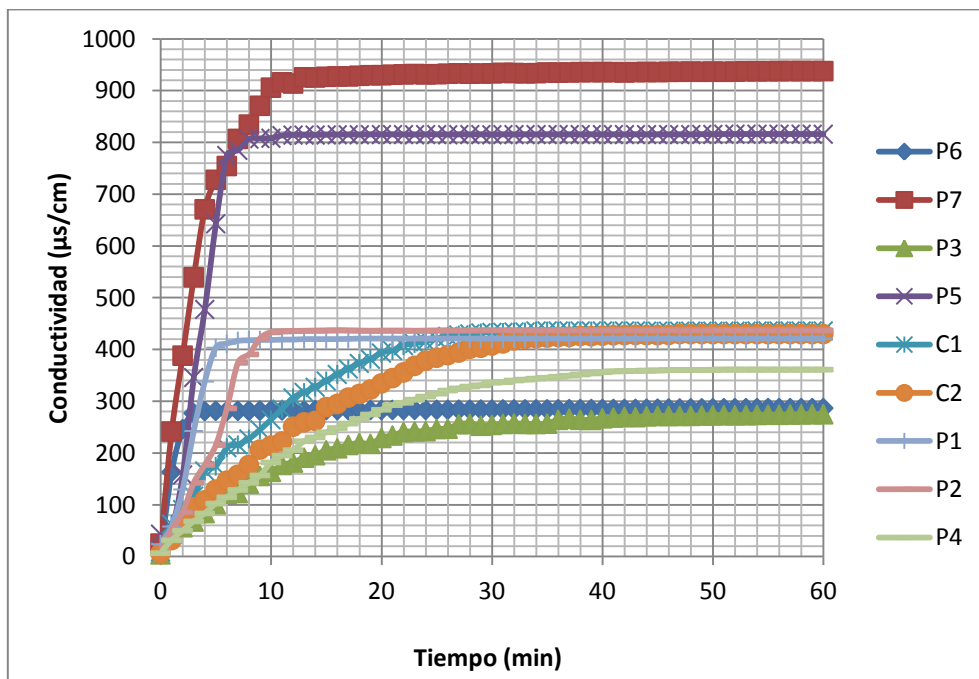


Figura 35. Conductividad en función al tiempo (a los 60 min)

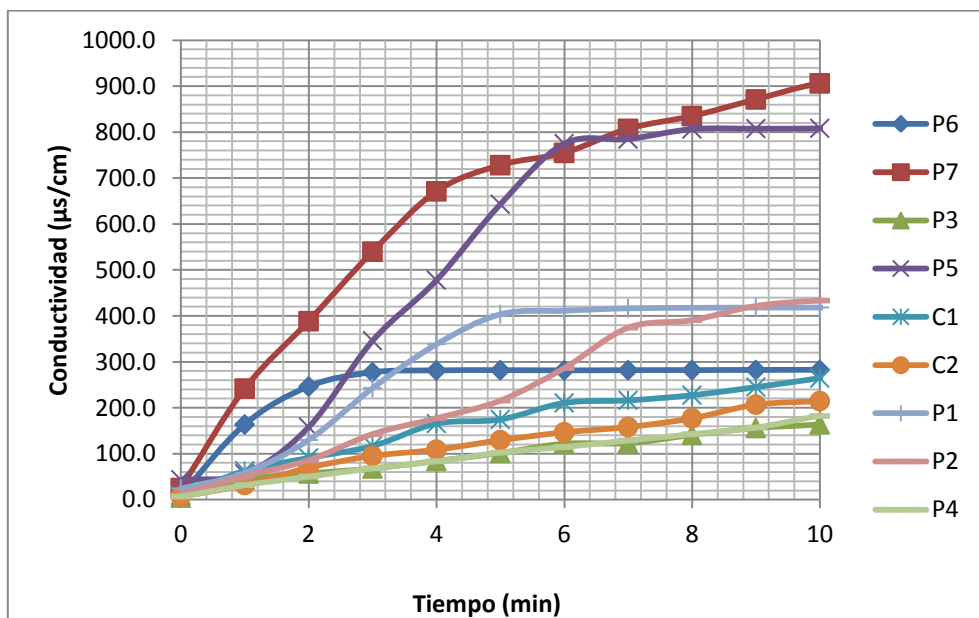


Figura 36. Conductividad en función al tiempo (a los 10 min)

3. Poder espumante y estabilidad relativa de cada uno de los dentífricos.

Las espumas se encuentran compuestas por dos fases, una líquida continua hidrofílica conformada por un agente espumante donde a través de esta se distribuye otra fase dispersa gaseosa. En la figura 37 es posible observar las diferencias presentes en las muestras con respecto al porcentaje de expansión de espuma.

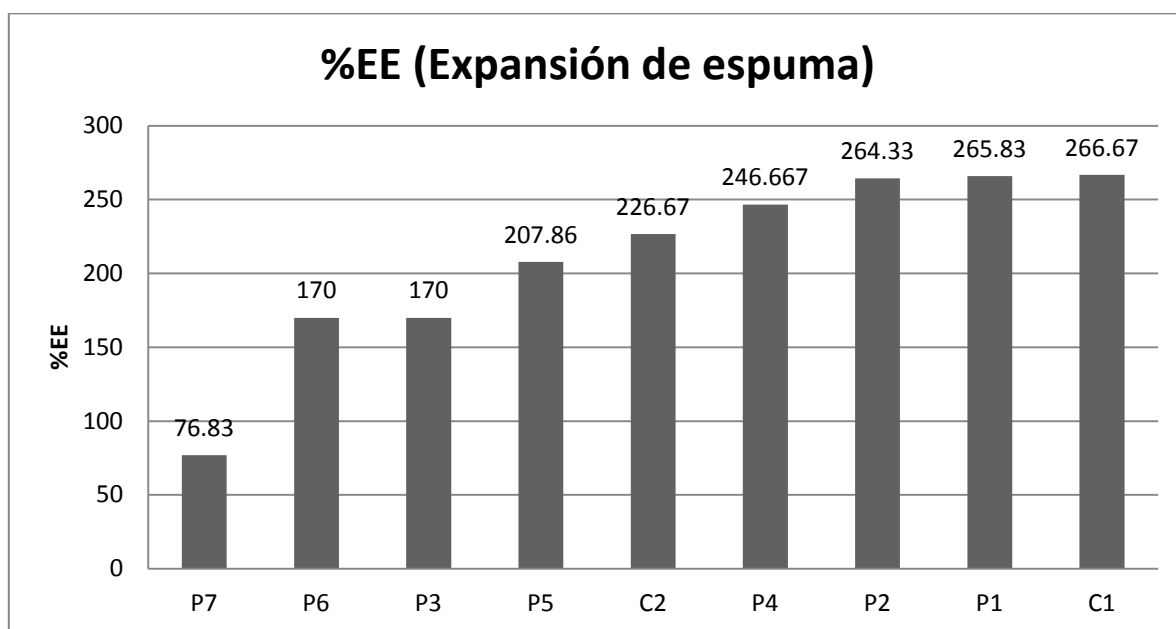


Figura 37. Porcentaje de expansión de espuma

El porcentaje de expansión de espuma es mayor para el caso en que los dentífricos poseen como abrasivo carbonato de calcio (C2, P4, P2, P1 y C1). Esto es debido a que al añadir electrolitos al medio se produce un efecto de pantalla que tiende a reducir las repulsiones entre las micelas ^[15], lo cual tiende a aumentar la adsorción del mismo en las superficies o interfaces, que incrementa el %EE. Otro fenómeno que se relaciona directamente con el porcentaje de expansión de espuma es el volumen de la fase gaseosa, donde las muestras siguen la misma tendencia, a

mayor porcentaje de expansión de espuma mayor volumen de fase gaseosa lo cual es completamente lógico (véase figura 38).

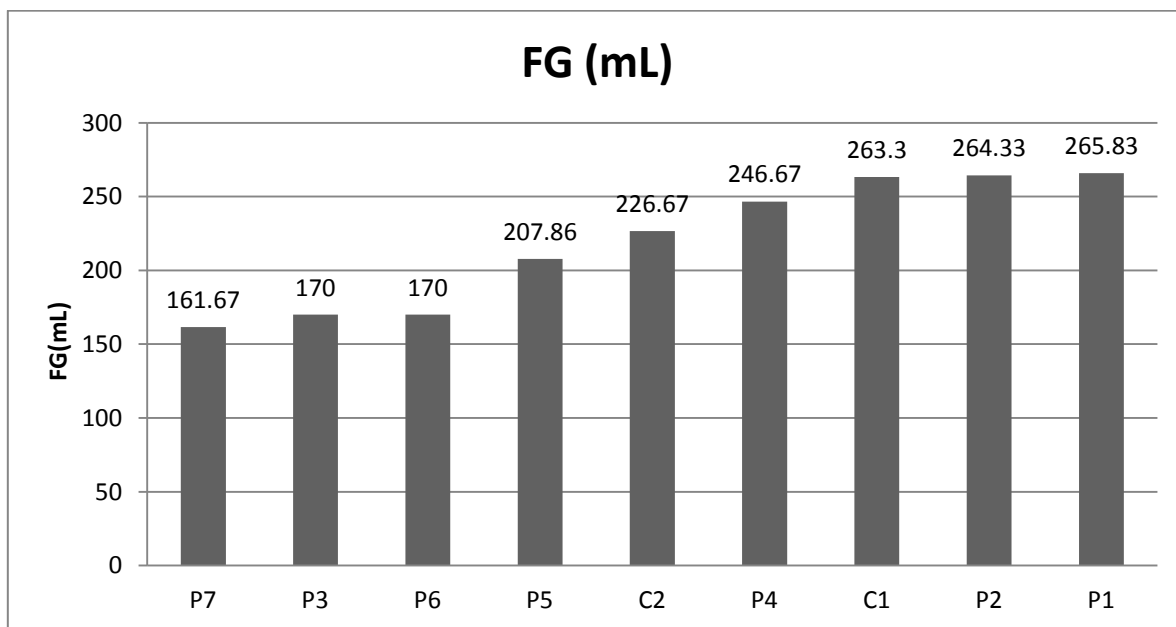


Figura 38. Volumen de fase gaseosa.

En la figura 39 es posible observar que todas las muestras poseen una estabilidad del volumen de espuma por encima del 50 %. Este fenómeno es producto a que los polímeros pueden causar un efecto tensoactivo sobre las espumas, de hecho, estas macromoléculas pueden adsorberse en la superficie gas-líquido y provocar efectos de repulsión estéricos considerables a distancia suficiente (por ejemplo 500 Å) para estabilizar las películas y por lo tanto, el volumen de las espumas ^[15]. Estos polímeros tienden a aumentar considerablemente la viscosidad superficial y a recubrir la superficie de una capa extremadamente rígida. El efecto protector es por tanto frecuentemente de tipo mecánico y se acerca a la estabilización de espumas por medio de finas partículas sólidas.

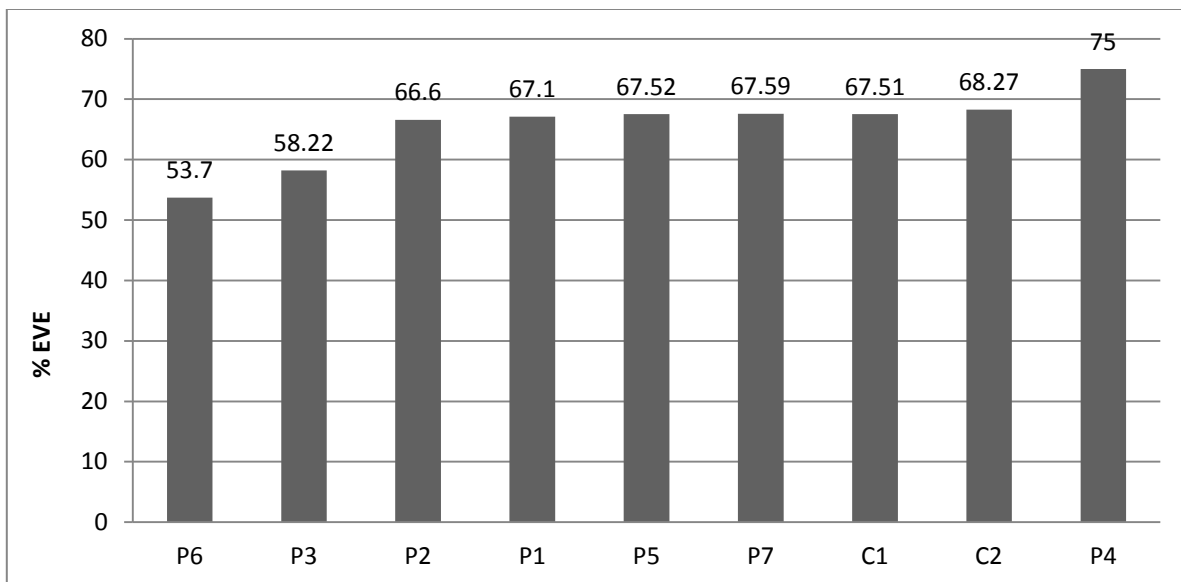


Figura 39. Porcentaje de estabilidad del volumen de espuma.

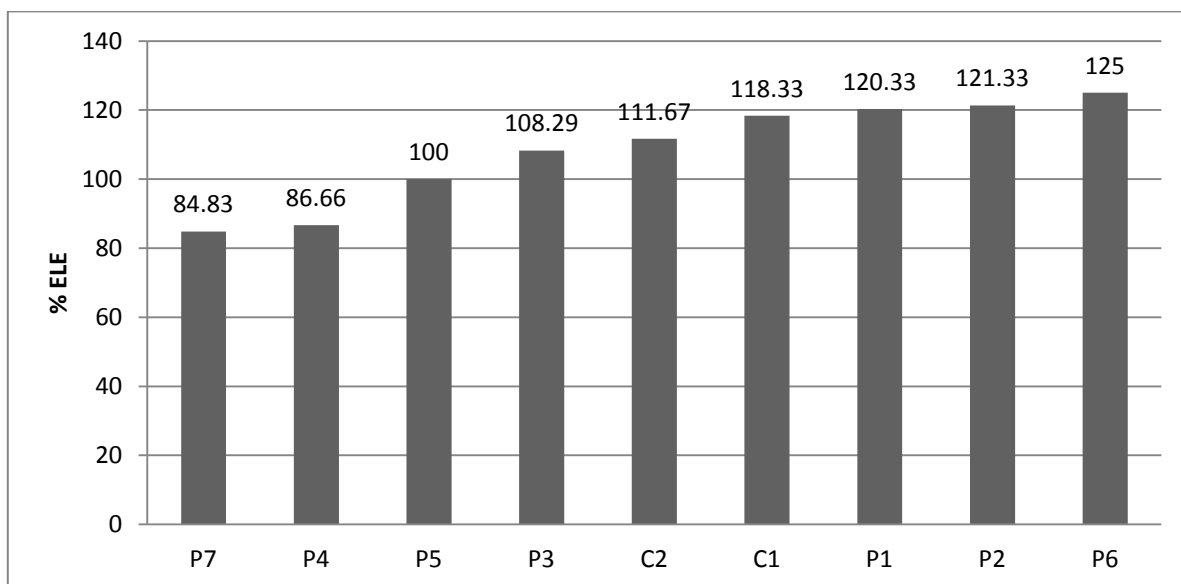


Figura 40. Porcentaje de estabilidad líquida de la espuma.

Por otra parte, al comparar las figuras 39 y 40 las muestras que poseen un bajo %EVE presentan un alto %ELE, debido a que cuando las burbujas presentes en las espumas colapsan, la fase líquida que se encontraba retenida en la película interburbuja es liberada a consecuencia del drenaje gravitacional del líquido y la a

segregación gravitacional de las burbujas, donde las que poseen mayor tamaño tienden a ubicarse en la superficie, fenómeno que se presenta durante el período de maduración de las espumas. Uno de los hechos más resaltantes es la muestra P6, la cual posee el %EVE más bajo y %ELE más alto. De la misma forma, la muestra P4 que posee el %EVE más alto y el segundo %ELE más bajo. Estos fenómenos tensoactivos son producto de los polímeros presentes en las espumas.

En las siguientes figuras (41 a 44) es posible observar la distribución del tamaño y estructura de las burbujas que conforman las espumas húmedas (primera etapa de vida) de C1 Y P7, este fenómeno es producto del tipo de fase continua líquida, presencia de sustancias (aceites) poco solubles en la región inter-burbuja, capacidad de incorporación de la fase gaseosa en la película conformada por la interacción entre el agente espumante (laurilsulfato de sodio) y los polímeros. La forma esférica de las burbujas que conforman las espumas húmedas es característica. (Véase apéndice para demás muestras)

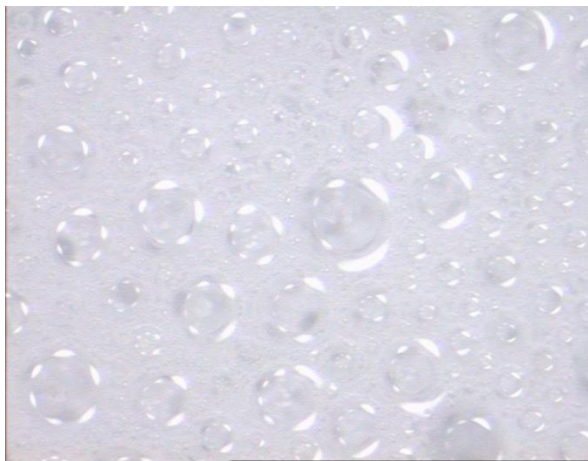


Figura 41. Imagen de la espuma (Muestra C1)

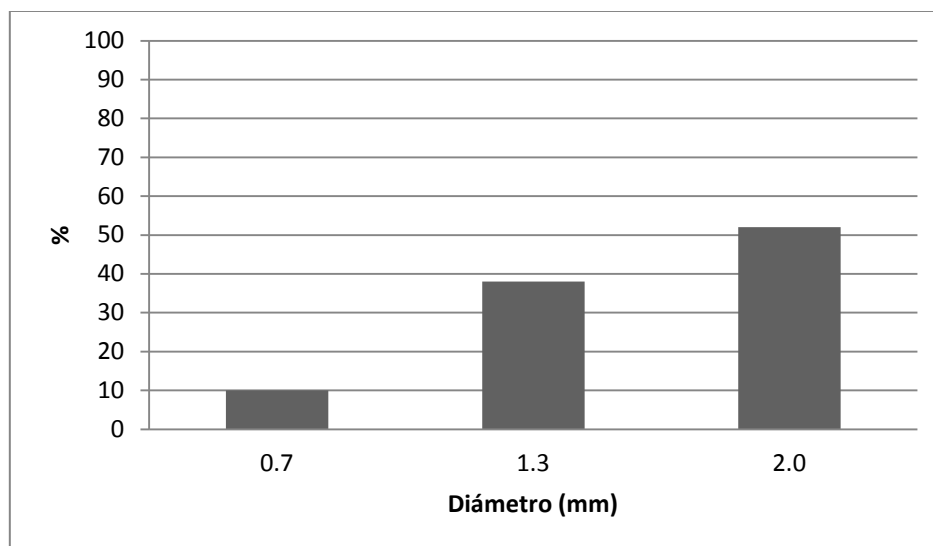


Figura 42. Diámetro promedio de burbujas (Muestra C1)

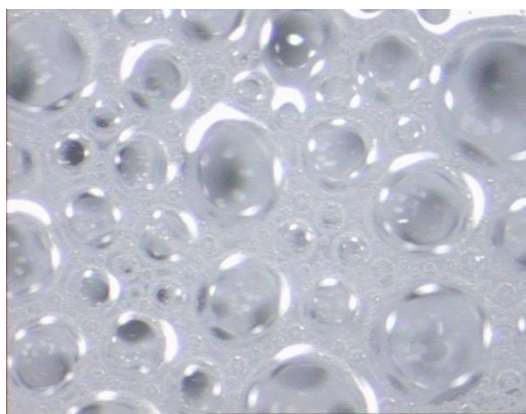


Figura 43. Imagen de la espuma (Muestra P7)

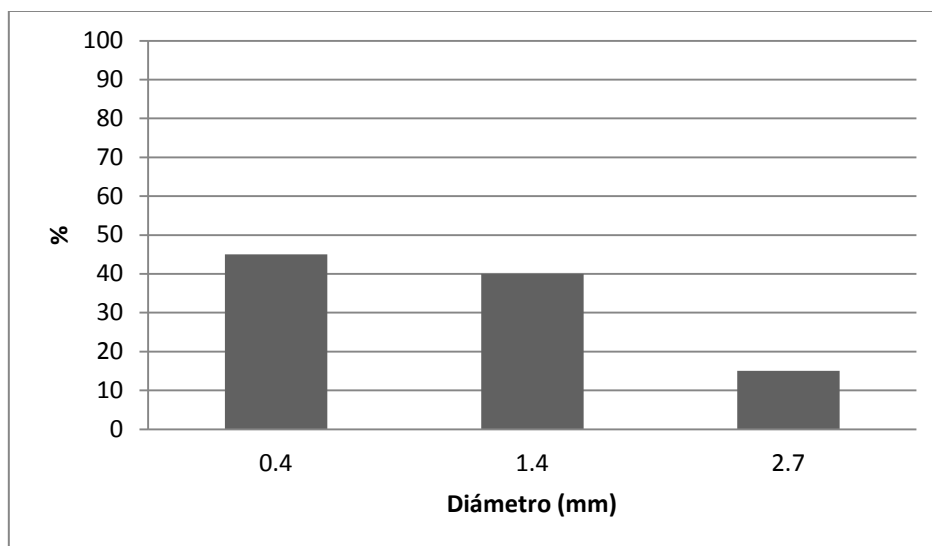


Figura 44. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P7)

Finalmente se tomaron imágenes de las espumas envejecidas (luego de 30 minutos), etapa final del período de vida donde por efectos de segregación, drenaje y succión, fenómenos irreversibles que tienden a hacer la película más delgada y posteriormente provocar su ruptura. La presencia de burbujas poliédricas es característica de espumas secas. Al comparar cualitativamente ambas figuras 45 y 46 es posible observar que en la muestra P7 las burbujas no presentan un forma poliédrica tan marcada, a diferencia de las demás. Esto es debido a que en la fórmula al poseer una gran cantidad de polímero en la matriz, tiende a ocurrir una repulsión entrópica por los polímeros contenidos en la película. (Véase apéndice para demás muestras)

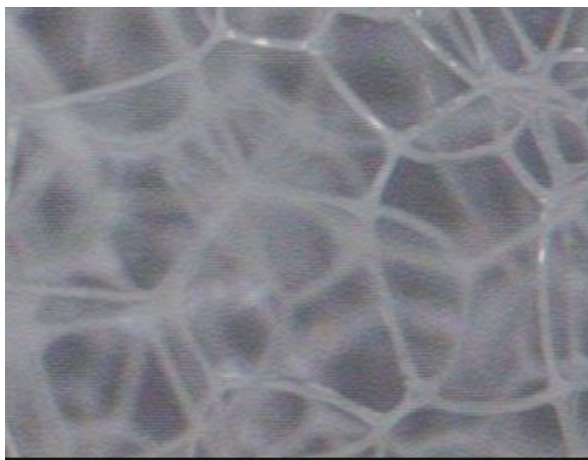


Figura 45. Imagen de la espuma envejecida (Muestra C1)



Figura 46. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P7)

Co-relación con los estudios de consumidor:

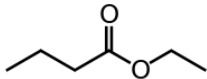
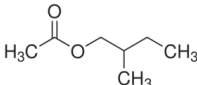
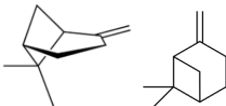
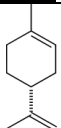
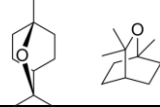
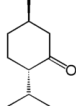
Según un estudio de consumidor previamente realizado en Brasil (junio del 2012), con una base de 32 panelistas, se pudo correlacionar la percepción obtenida por los consumidores y el porcentaje de expansión de espuma obtenido experimentalmente, donde claramente las personas señalan que la muestra C1 posee una gran cantidad de espuma al momento del cepillado. A diferencia de la muestra P7 donde señalaron que la misma produce muy poca espuma, ambos resultados se

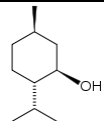
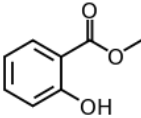
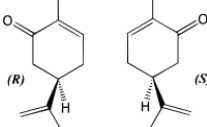
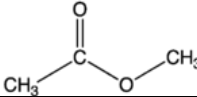
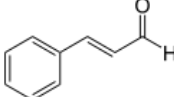
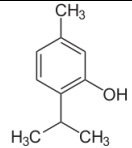
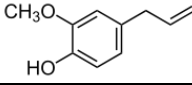
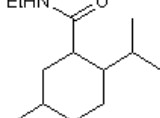
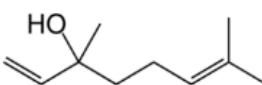
relacionan con los cálculos obtenidos anteriormente. De igual manera los consumidores perciben que la muestra P4 como una espuma cremosa cumpliendo con la hipótesis establecida con respecto al diámetro promedio de las burbujas.

4. Determinación de especies saborizantes.

En la literatura se han reportado métodos cromatográficos para la determinación de los componentes contenidos en los sabores presente en lo dentífricos. Los sabores se encuentran presentes en estos productos como una fase oleosa perteneciente a la emulsión. Este trabajo presenta un análisis de tipo cualitativo para de detección de determinados componentes presentes en los sabores de los dentífricos, ya que la presencia o ausencia de cada uno de ellos aporta diferentes matices a los sabores produciendo diferentes experiencias sensoriales en los consumidores. La investigación se enfocó en la determinación en los componentes que producen la sensación de frescura y picor.

Tabla 22. Especies a determinar

Componentes a determinar	
Etil butirato (Etil butanoato)	
2-Metilbutilacetato	
B- pinene (6,6- dimetil-2-metilenebiciclo [3,1,1] heptano)	
Limonene (1-Metil-4- metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno)	
Eucaliptol (1,1,3-trimetil-2-oxabicyclo[2,2,2]octano)	
Mentone ((2S,5R)-2-Isopropil-5-metilciclohexanona)	

Mentol ((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-isopropil-5-metilciclohexanol)	
Salicilato de metilo (Metil 2-hidroxibenzoato)	
Carvona (2-Metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexenone)	
Acetate de metilo	
Trans- Cinamaldehído ((2 <i>E</i>)-3-fenilprope-2-enal)	
Timol (2-isopropil-5-metilfenol)	
Eugenol (4-Alil-2-metoxifenol)	
WS-3 (N-Etil-5-metil-2-(1-metiletil)ciclohexanocarboxamida)	
Linalool (3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol) (Estándar interno)	

El tiempo de retención es utilizado como identificador de los componentes del sabor, adicionalmente han sido cuantificados, basados en su área de respuesta. Posteriormente estos valores son sumados y normalizados.

Debido a que los componentes que conforman los sabores son volátiles, la técnica de cromatografía de gases es el método de análisis más apropiado. Las medidas realizadas para la identificación de todas las muestras fueron realizadas utilizando las mismas condiciones: en rampa de temperaturas, columna

cromatográfica, velocidad de flujo de gas. La literatura provee la información de que las columnas manufacturadas con diámetros internos de 0,18 mm y un flujo de gas portador de 0,5 mL/min de helio permiten una apropiada separación de los componentes del sabor. Para estos análisis realizados se tomó en cuenta los siguientes criterios de éxito:

- El flujo de aire e hidrogeno fueron ajustados de manera que la señal de lectura de la línea base sea alrededor de unos 10 picoamperios.
- Con respecto a la validación del sistema para el método, se requirió de que cada una de las inyecciones de hexano no revelara ningún tipo de picos adicionales.

Tabla 23. Validación del sistema

Réplicas (Hexano)	Area (pA * s) T _R (min)	
1	233,2131	2,3570
2	229,6209	2,3570
3	226,8184	2,3570
4	223,4503	2,3560
5	224,044	2,356
Promedio	227,429	2.357
S	4,060	0,001
cv	1,785	0,023
CV(requerido)	< 2 %	

Se preparó una solución patrón de cada uno de estos componentes de manera de determinar el tiempo de retención de cada uno de ellos.

Tabla 24. Tiempo de retención de las especies

Componentes	Tiempo de retención T _R (min)
Etil butirato (Etil butanoato)	1,439
2-Metilbutilacetato	1,889
B- pinene (6,6- dimetil-2-metilenebiciclo [3,1,1] heptano)	2,355

Limonene (1-Metil-4- metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno)	2,715
Eucaliptol (1,1,3-trimetil-2-oxabicyclo[2,2,2]octano)	2,876
Linalool (3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol) (Estándar interno)	3,746
Mentone ((2S,5R)-2-Isopropil-5-metilciclohexanona)	4,344
Mentol ((1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexanol)	4,482
Salicilato de metilo (Metil 2-hidroxibenzoato)	4,750
Carvona (2-Metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexenone)	5,185
Acetato de metilo	5,268
Trans- Cinamaldehído ((2E)-3-fenilprope-2-enal)	5,868
Timol (2-isopropil-5-metilfenol)	5,995
Eugenol (4-Alil-2-metoxifenol)	6,278
WS-3 (N-Etil-5-metil-2-(1-metiletil)ciclohexanocarboxamida))	8,063

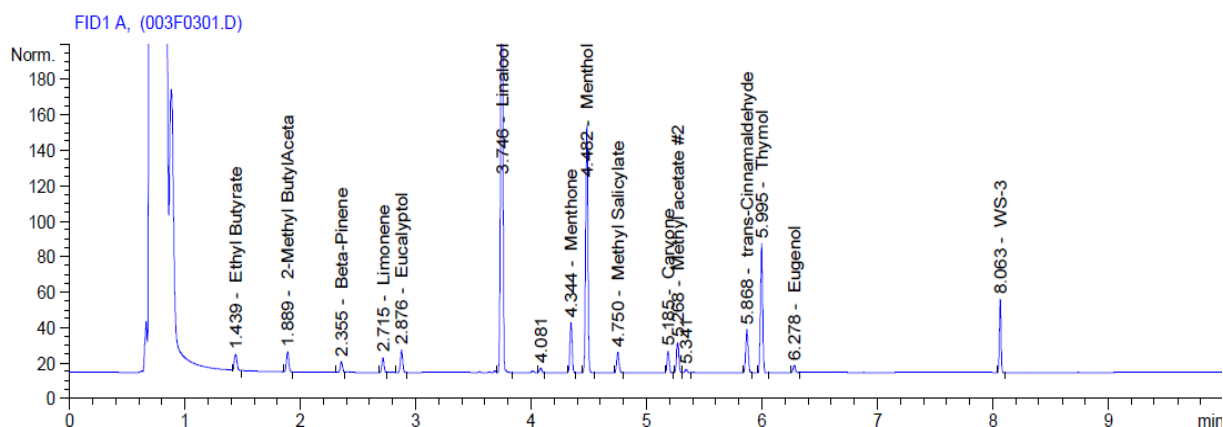


Figura 47. Cromatograma de la solución de calibración estándar.

Una vez preparadas todas las muestras las mismas fueron inyectadas se obtuvieron los siguientes cromatogramas.

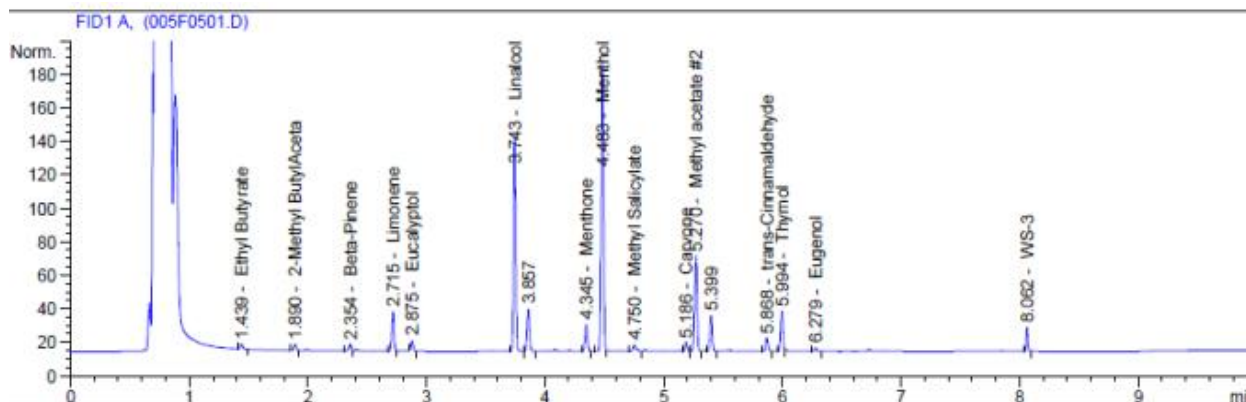


Figura 48. Cromatograma de la muestra C1

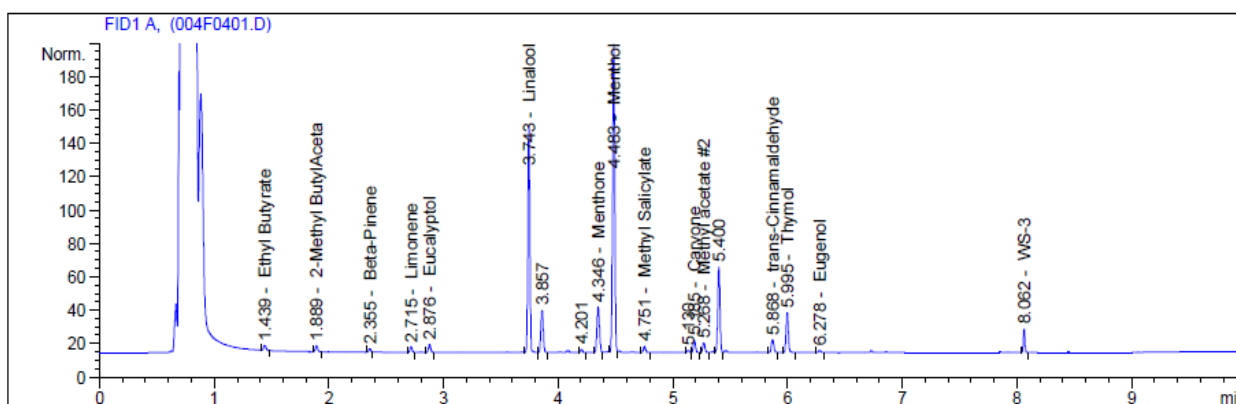


Figura 49. Cromatograma de la muestra C2

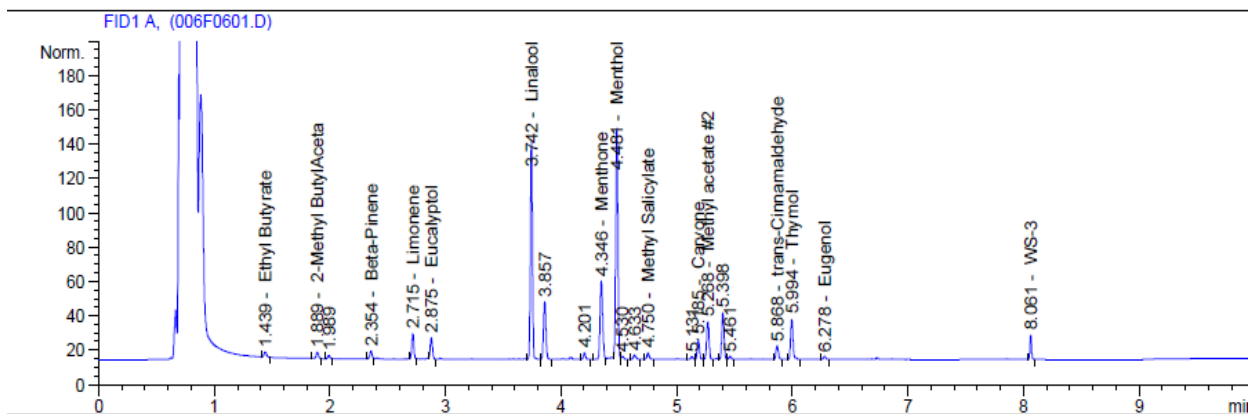


Figura 50. Cromatograma de la muestra P1

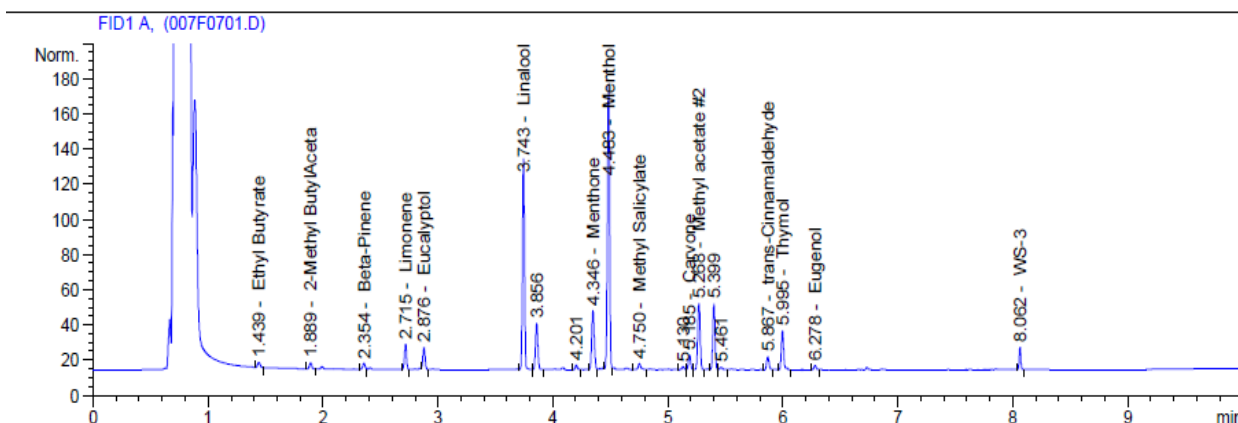


Figura 51. Cromatograma de la muestra P2

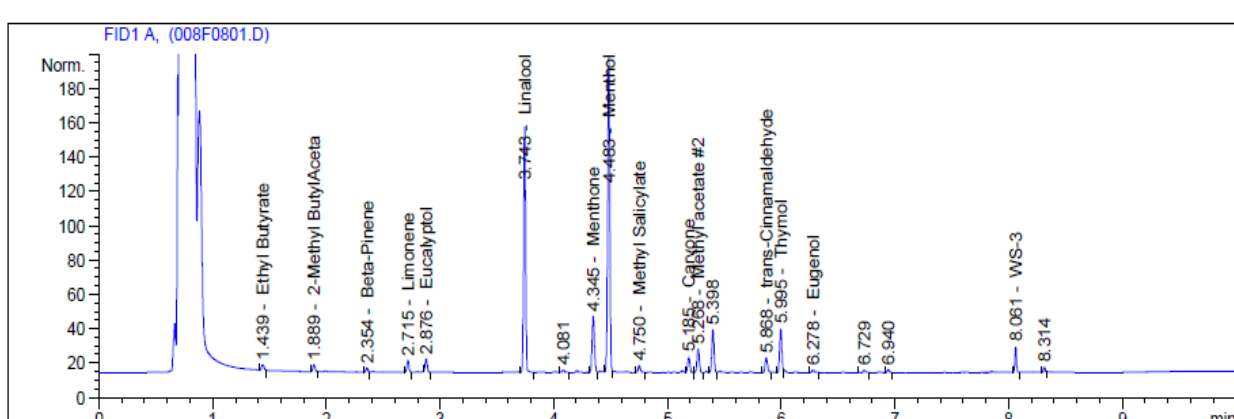


Figura 52. Cromatograma de la muestra P3

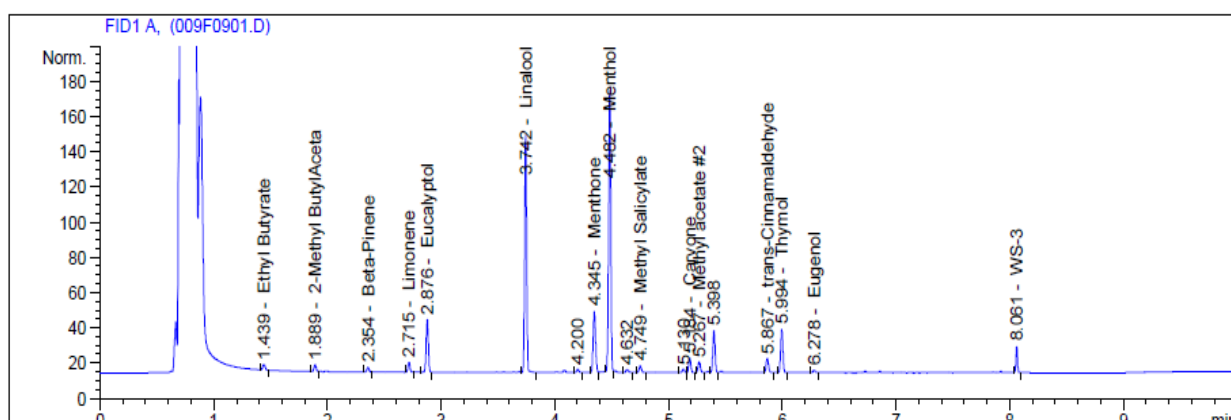


Figura 53. Cromatograma de la muestra P4

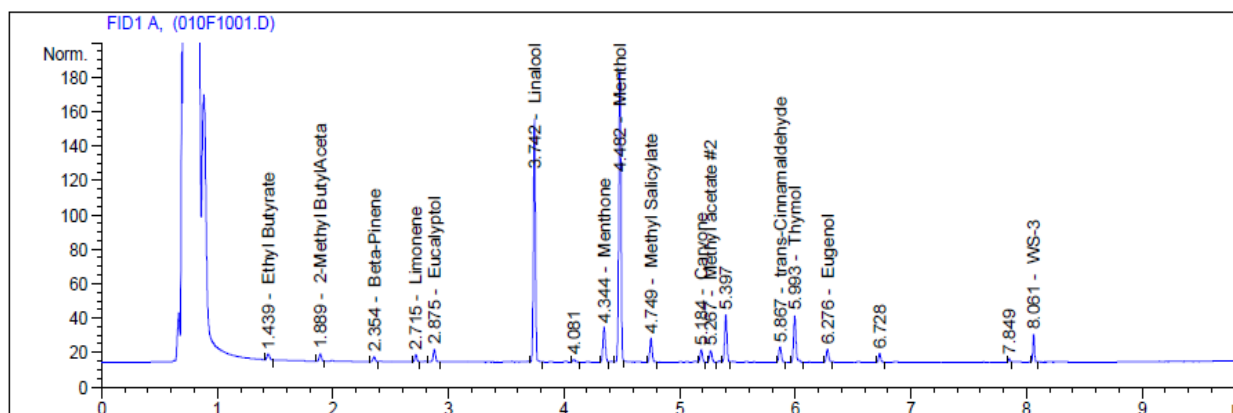


Figura 54. Cromatograma de la muestra P5

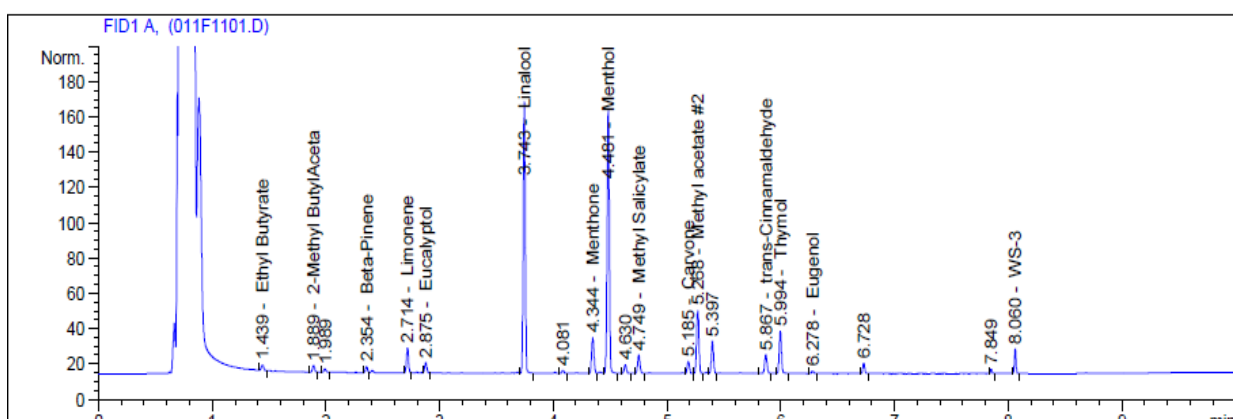


Figura 55. Cromatograma de la muestra P6

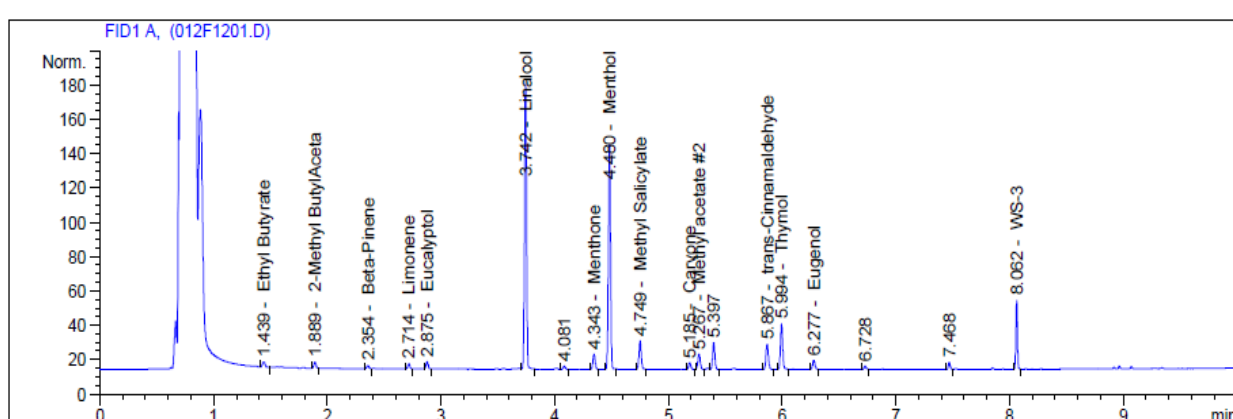


Figura 56. Cromatograma de la muestra P7

Una vez obtenidos los cromatogramas, es posible afirmar la presencia de todos los componentes ha determinar, con una buena resolución en los picos. A partir de esta información se realizó la cuantificación de los componentes contenidos en el sabor de cada una de las muestras en base a las áreas obtenidas. Es necesario tomar en cuenta que los porcentajes obtenidos consisten en valores que fueron normalizados.

Tabla 25. Porcentaje de los componentes determinados

	Porcentaje de componentes en el sabor (%)								
	C1	C2	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Etil butirato	1,18	0,99	1,11	0,95	1,16	1,17	1,29	1,14	1,27
2-Metilbutilacetato	1,35	1,14	1,26	1,09	1,30	1,32	1,46	1,27	1,45
B- pineno	0,76	1,26	1,61	1,14	0,78	0,89	0,98	1,14	0,78
Limoneno	1,11	6,56	4,59	4,15	2,08	1,69	1,30	4,38	1,09
Eucaliptol	1,57	1,79	4,06	3,74	2,44	9,59	2,42	1,91	1,58
Mentona	10,50	4,99	16,80	11,29	10,91	12,2	7,16	7,02	3,44
Mentol	62,20	49,78	43,20	48,43	57,78	52,07	56,6	49,16	49,10
Metil salicilato	1,38	1,56	1,35	1,37	1,40	1,36	4,89	3,78	6,71
Carvona	2,51	1,55	3,68	2,54	2,78	2,66	2,40	2,26	1,46
Metil acetato	2,13	17,25	7,53	12,17	4,48	2,12	2,34	12,26	3,58
Trans- Cinamaldehído	3,00	2,53	2,84	2,46	2,92	2,93	3,27	3,84	6,16
Timol	8,21	6,91	7,98	6,99	7,98	8,00	9,29	7,95	10,00
Eugenol	0,52	0,68	0,60	0,76	0,50	0,49	2,60	0,48	2,12
WS-3	3,60	3,02	3,43	2,93	3,49	3,50	3,94	3,42	11,3

A manera de resultado se puede decir que la mayoría de las muestras presentan un gran porcentaje de mentol, lo cual aporta una fuerte sensación de picor. La muestra C1 es una de las que posee mayor porcentaje de mentol. De la misma forma se puede observar que la muestra P7 es uno de los componentes que posee mayor porcentaje de WS-3 el cual produce sensación de frescura. Según estudios de consumidor previamente realizados en Brasil (Junio 2011) la muestra C1 es una de las que mayor sensación de picor produce en los panelista. A diferencia de la muestra P7 que tiende a producir sensación de frescura prolongada.

VI. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis reológicos se concluyó que los dentífricos analizados se caracterizan por ser fluidos de tipo no newtoniano, pseudoplástico, de carácter elástico a excepción de las muestra P7 donde debido a la ausencia del agua el comportamiento es predominantemente viscoso. Se identificó que el fenómeno tixotrópico está influenciado por la cantidad de agua en la formulación. De igual manera el esfuerzo de cedencia presente en estos productos tiende a ser mayor en aquellos que contengan carbonato de calcio como abrasivo.
- El fenómeno de dispersión asociado a la medida de conductividad generó un perfil de comportamiento del fluido en solución, donde la baja cantidad de polímero y la elevada porción de agua presente en la matriz permiten el aumento de la tasa de dispersión e intrínsecamente una mayor liberación de los componentes de naturaleza iónica al medio.
- Se identificó la estabilidad relativa del poder espumante presente en los dentífricos, la cual está altamente relacionada con la naturaleza del abrasivo, siendo aquellos que poseen carbonato de calcio o que tienen una mayor estabilización de la película interburbuja.
- Se determinó la presencia de todos los componentes volátiles que conforman el sabor en cada una de las muestras, por medio de la técnica de cromatografía de gases obteniéndose como resultado relevante la elevada cantidad de mentol presente al igual que la presencia de WS-3 en la muestra C1.
- En base a los resultados experimentales obtenidos es posible establecer una metodología de forma sistemática y controlada que permite predecir el desempeño de estos productos de acuerdo a la influencia que ejercen cada una de las especies químicas presentes en la formulación.

VII. APÉNDICE

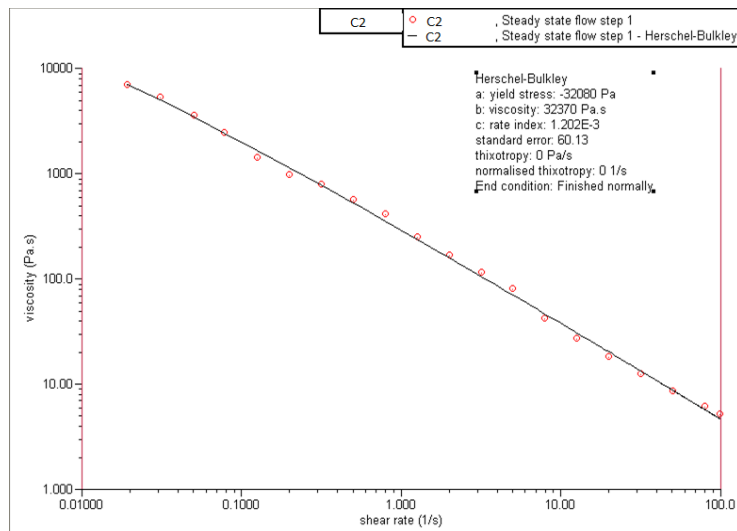


Figura 57. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra C2)

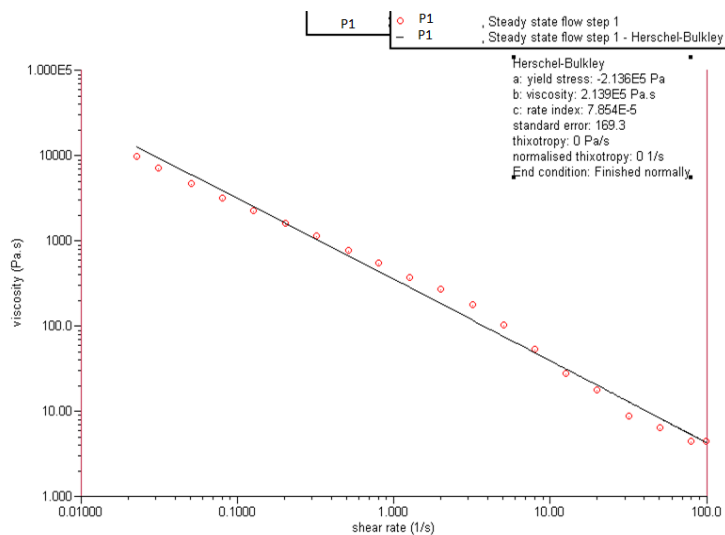


Figura 58. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P1)

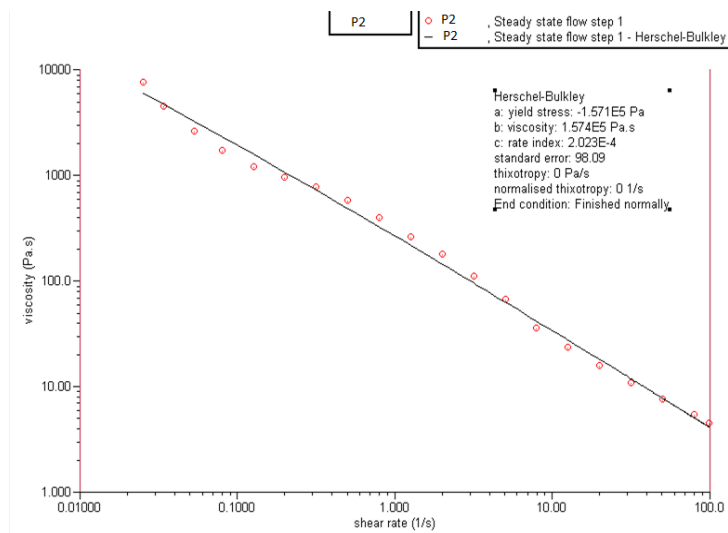


Figura 59. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P2)

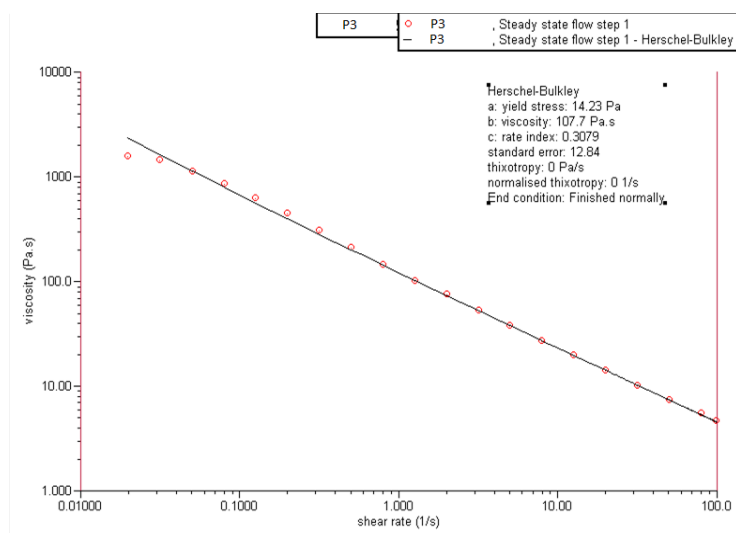


Figura 60. Viscosidad en función tasa de corte (Muestra P3)

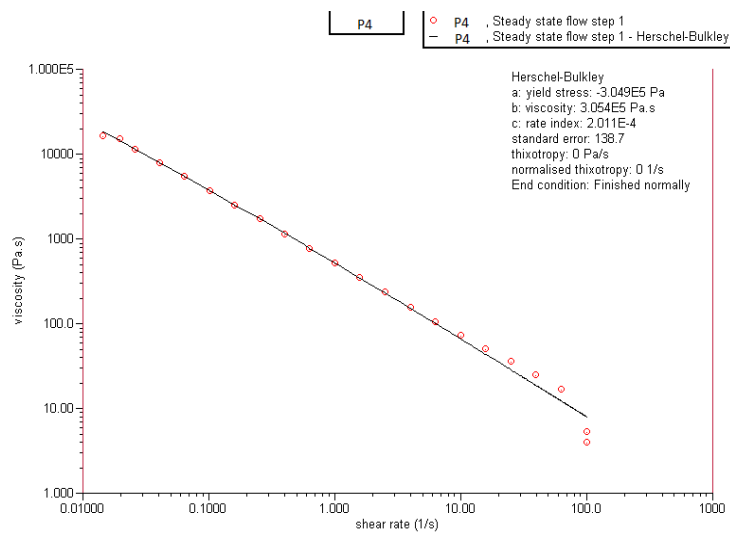


Figura 61. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P4)

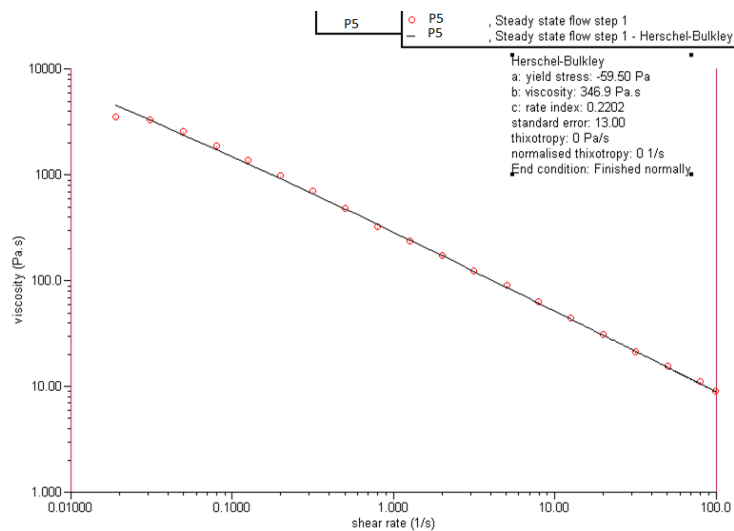


Figura 62. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P5)

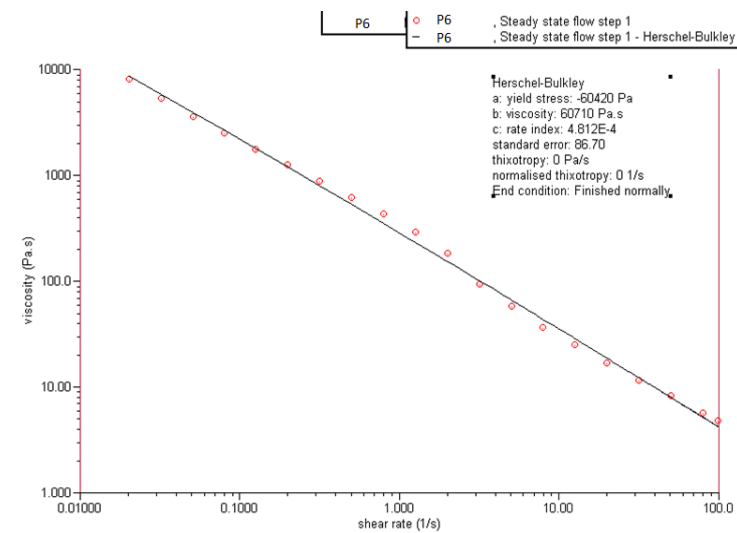


Figura 63. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P6)

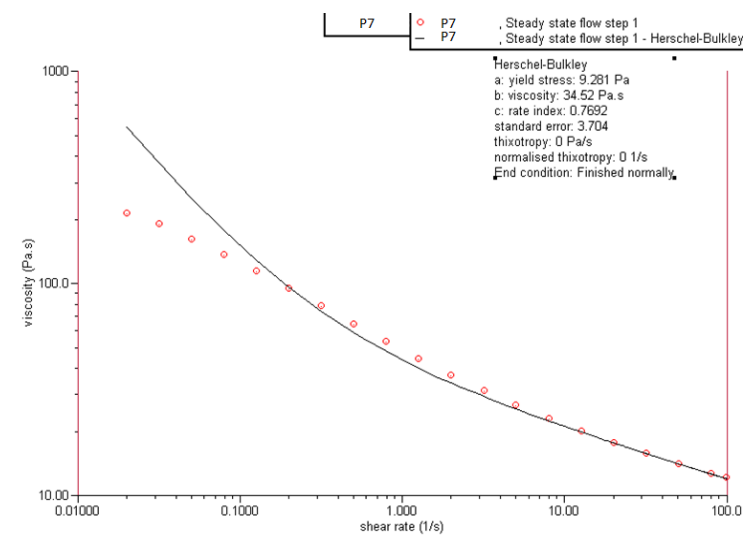


Figura 64. Viscosidad en función a la tasa de corte (Muestra P7)

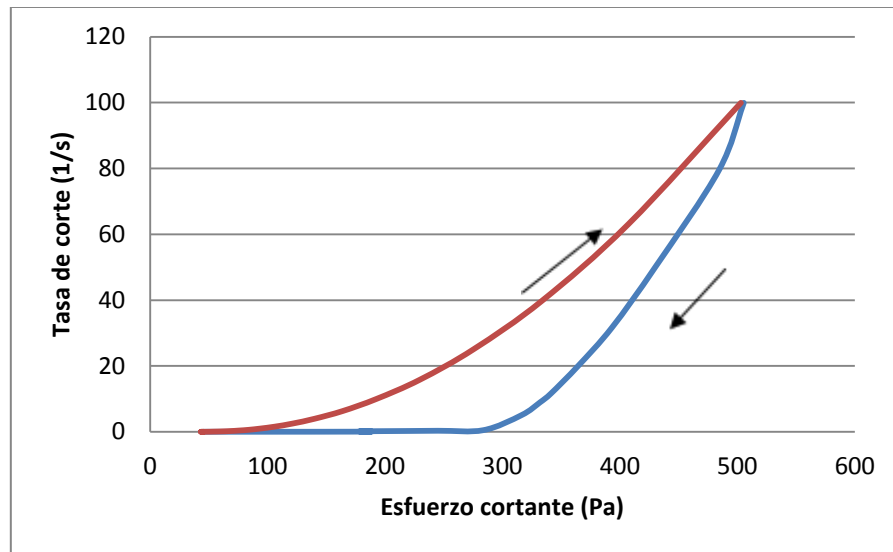


Figura 65. Curva tixotrópica de la muestra C2

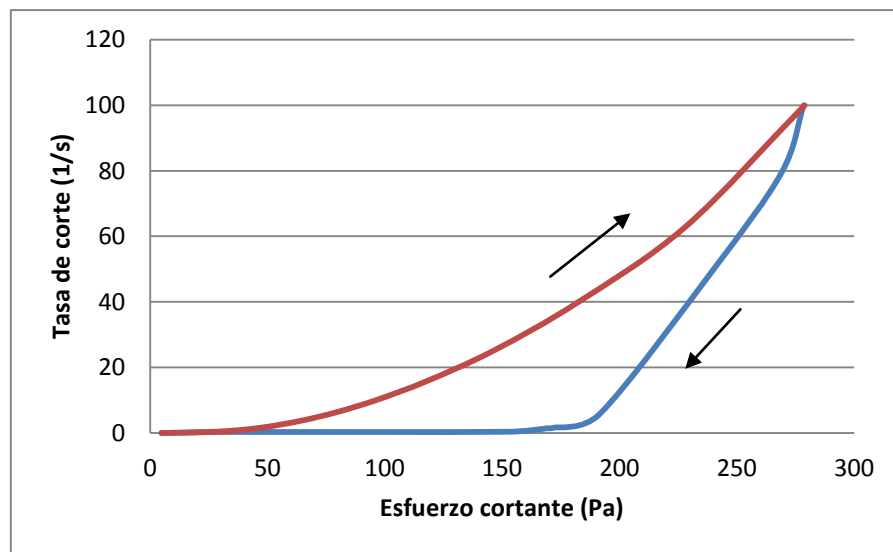


Figura 66. Curva tixotrópica de la muestra P1

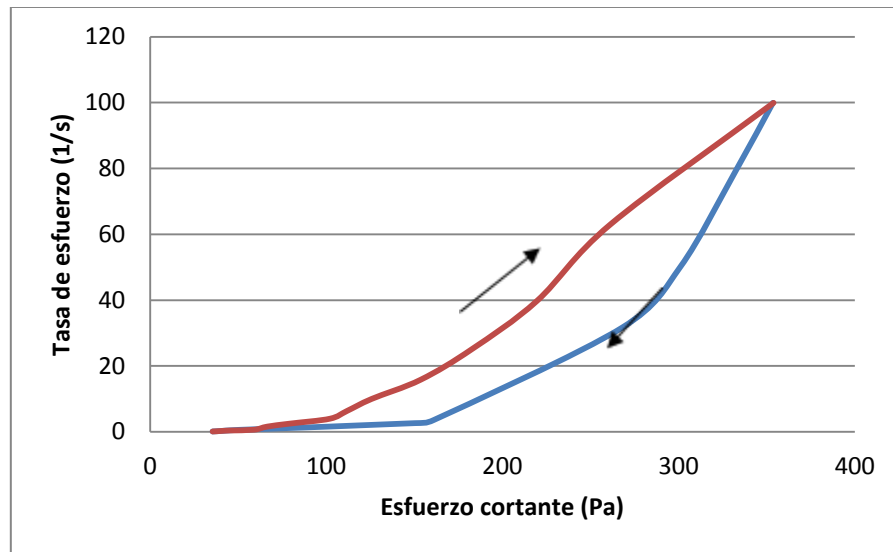


Figura 67. Curva tixotrópica de las muestra P2

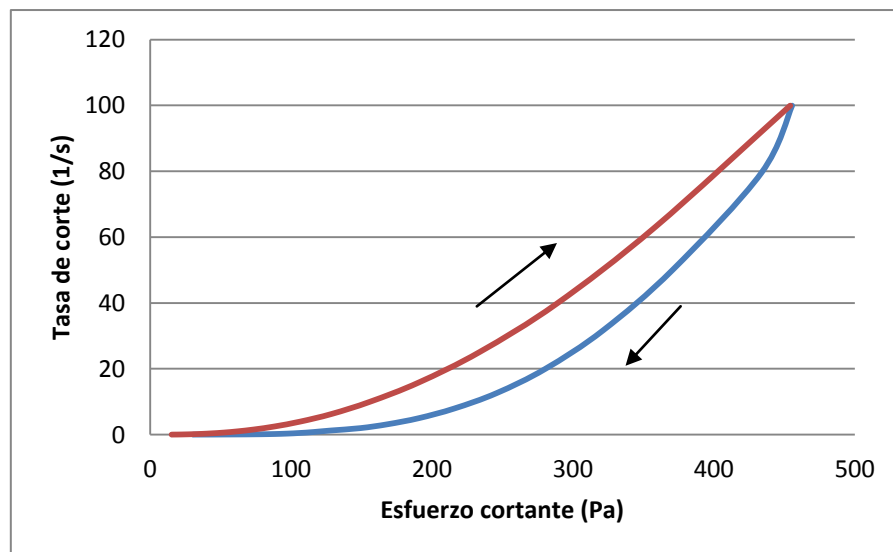


Figura 68. Curva tixotrópica de las muestra P3

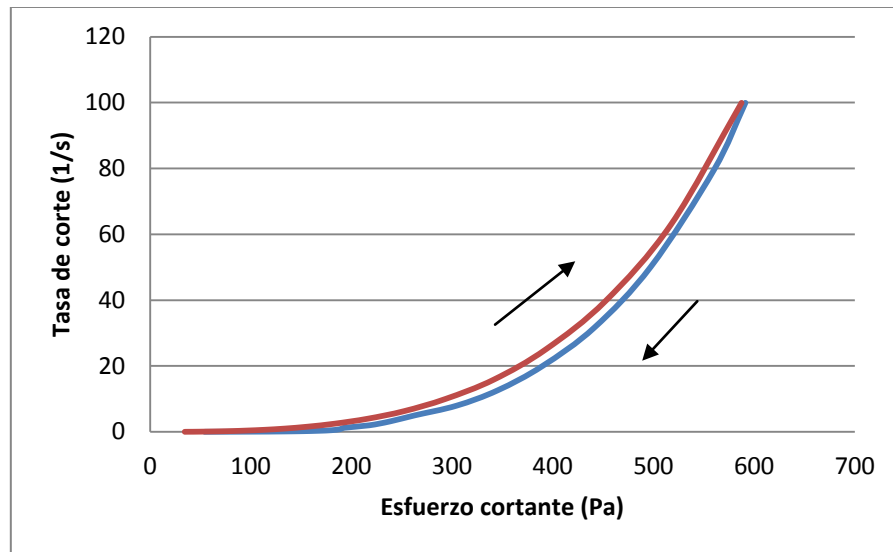


Figura 69. Curva tixotrópica de la muestra P5

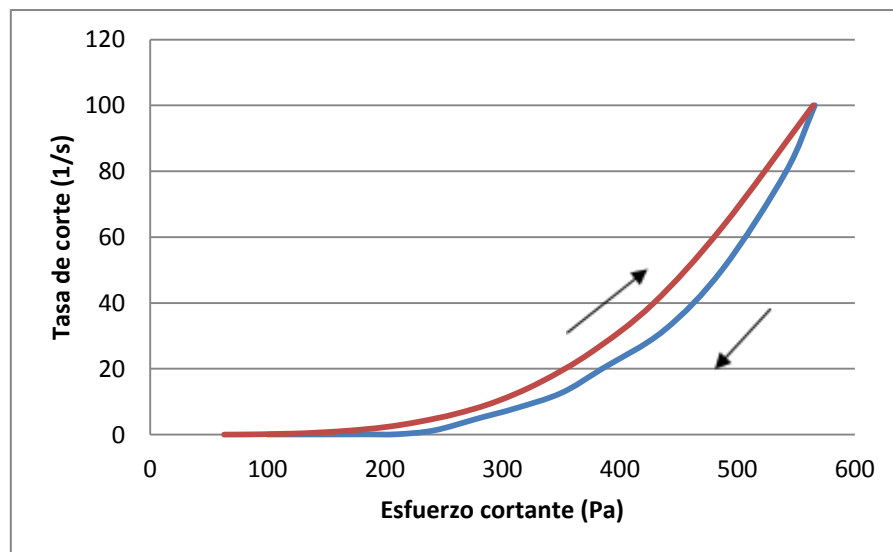


Figura 70. Curva tixotrópica de la muestra P6

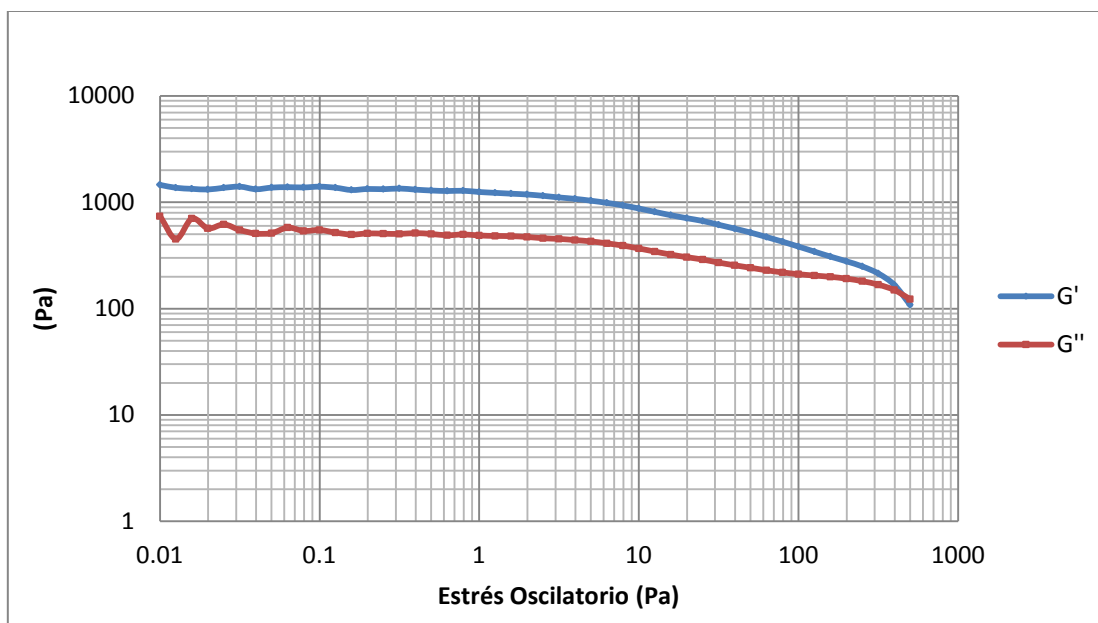


Figura 71 Curva de oscilación de la muestra C2

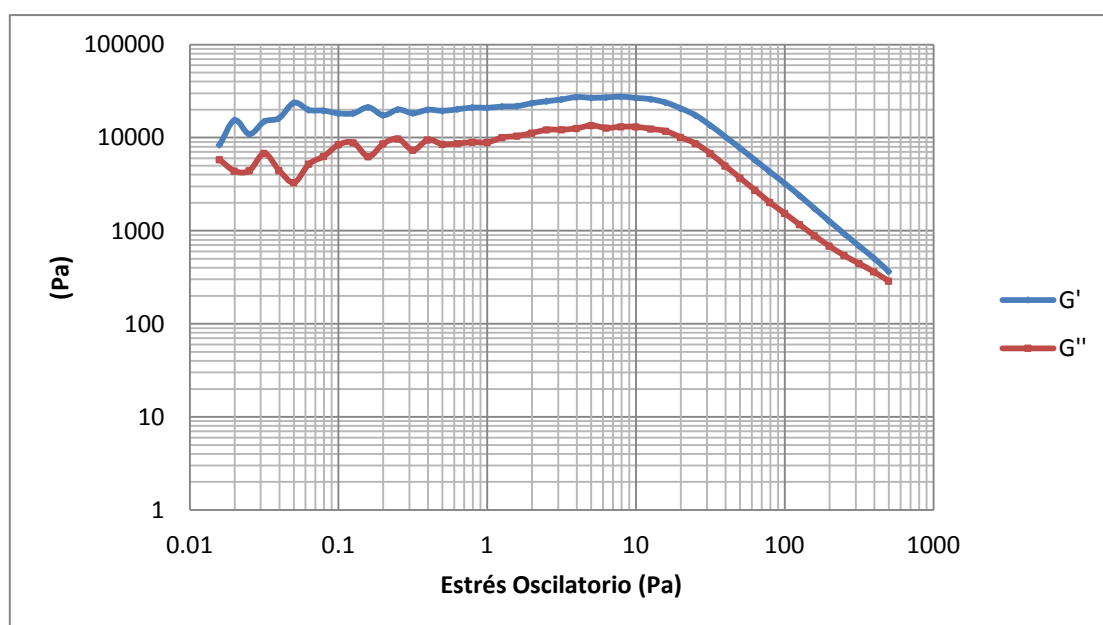


Figura 72. Curva de Oscilación de la muestra P1

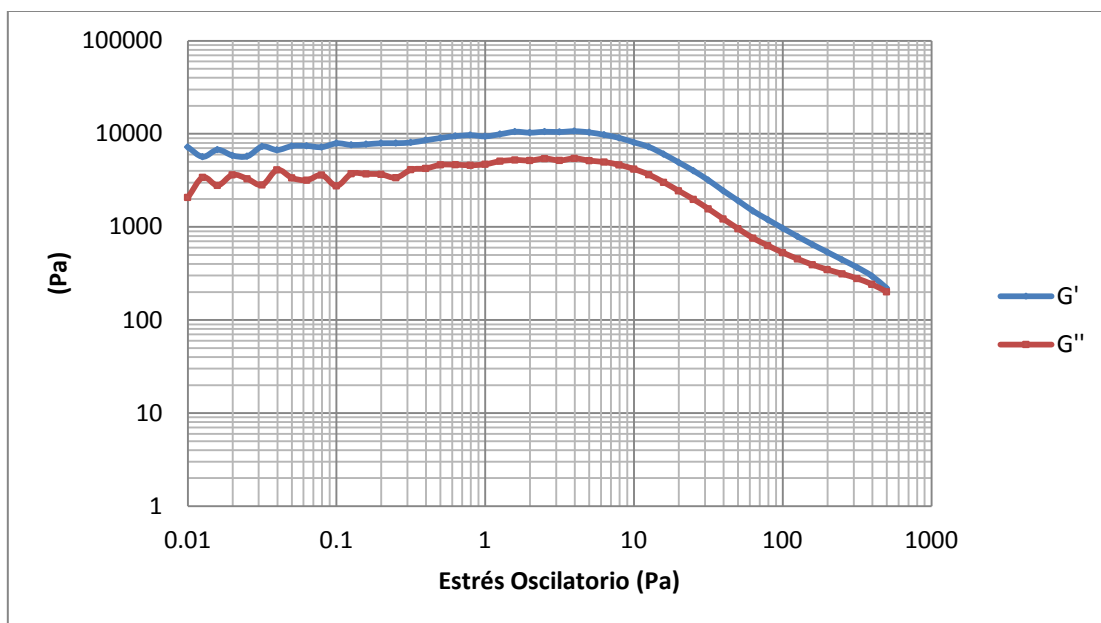


Figura 73. Curva de Oscilación de la muestra P2

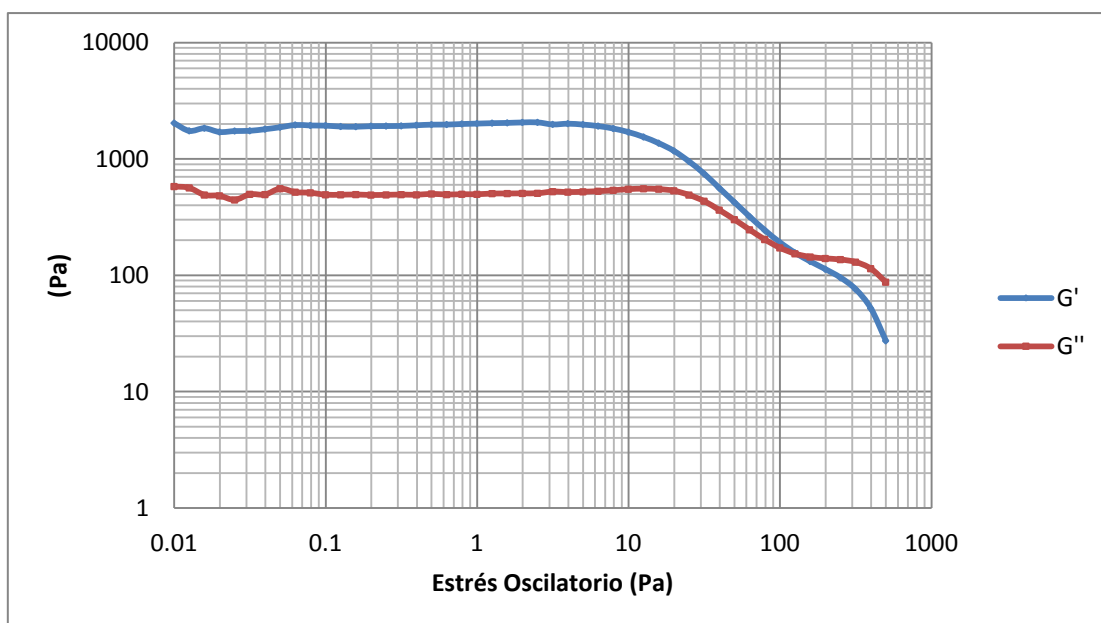


Figura 74. Curva de oscilación de la muestra P3

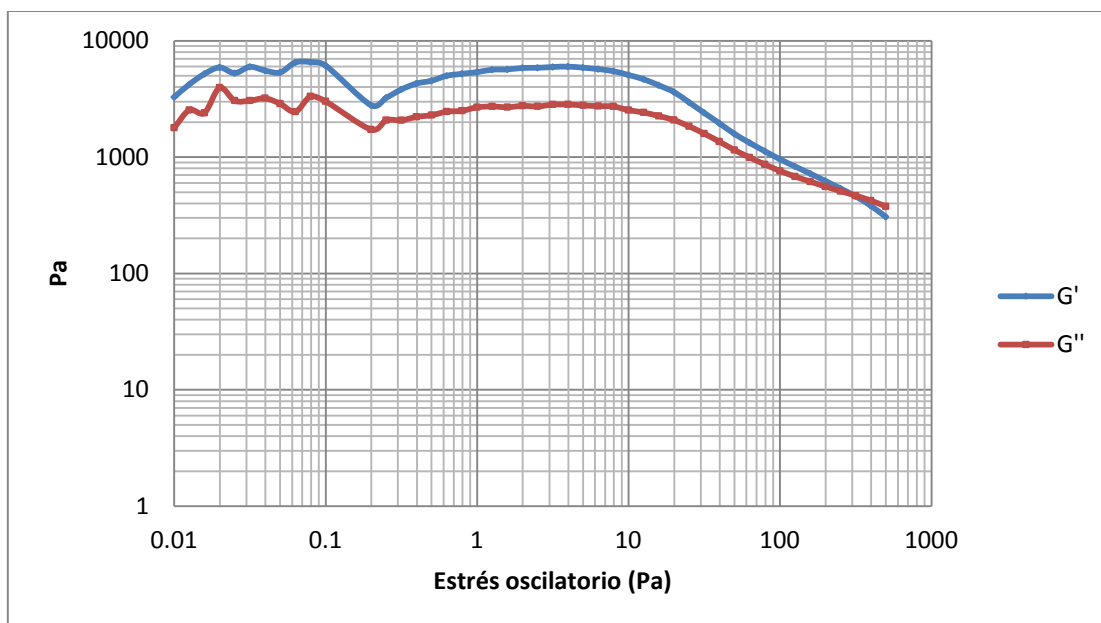


Figura 75. Curva de oscilación de la muestra P4

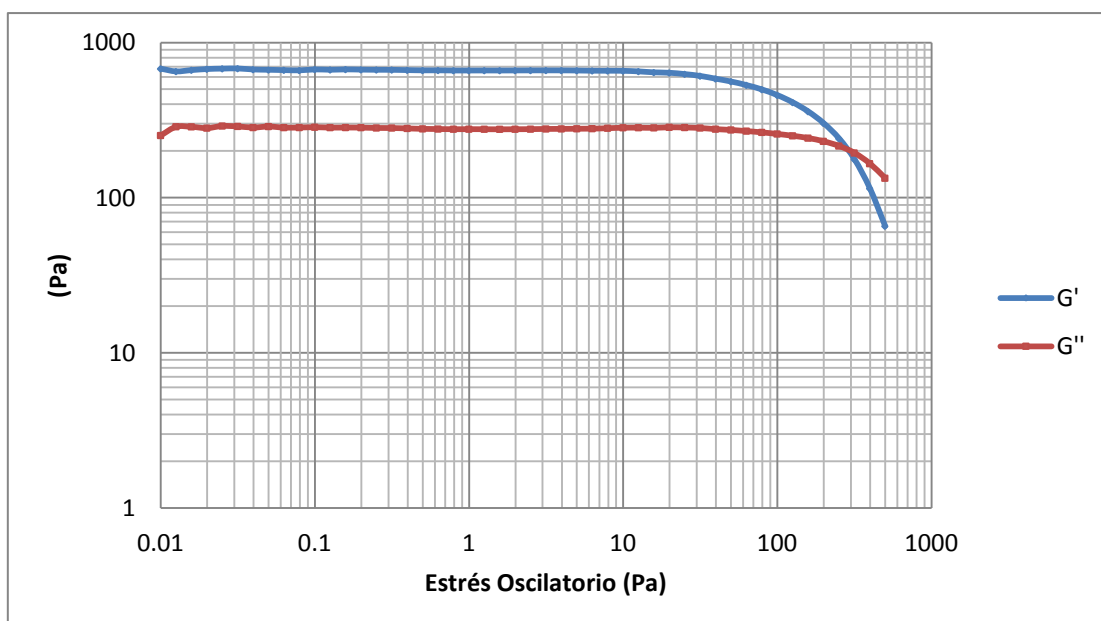


Figura 76. Curva de oscilación de la muestra P5

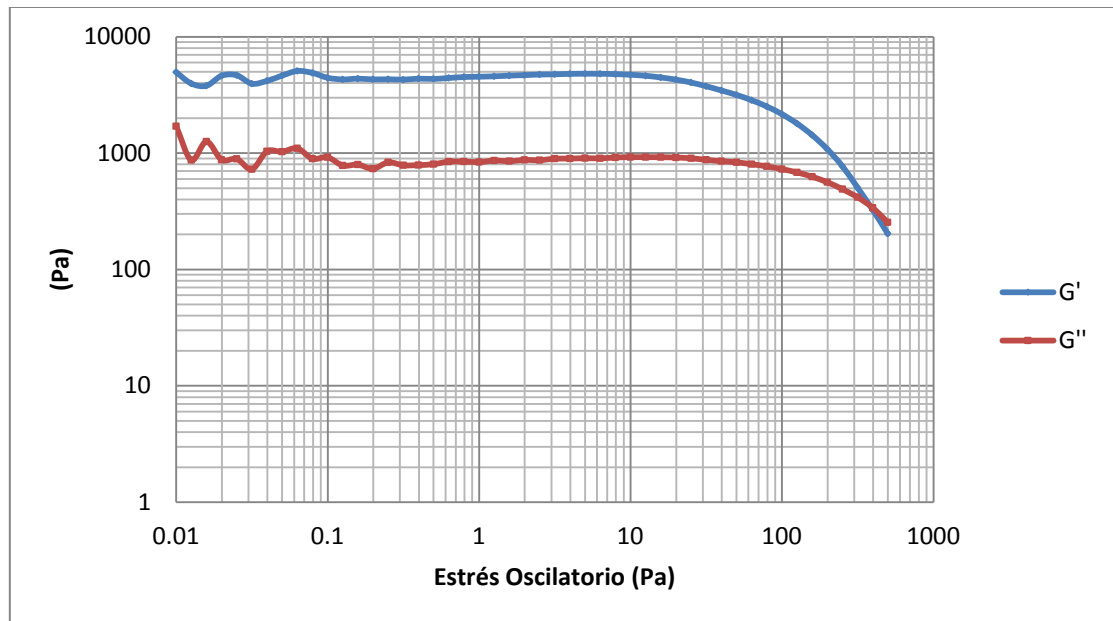


Figura 77. Curva de oscilación de la muestra P6

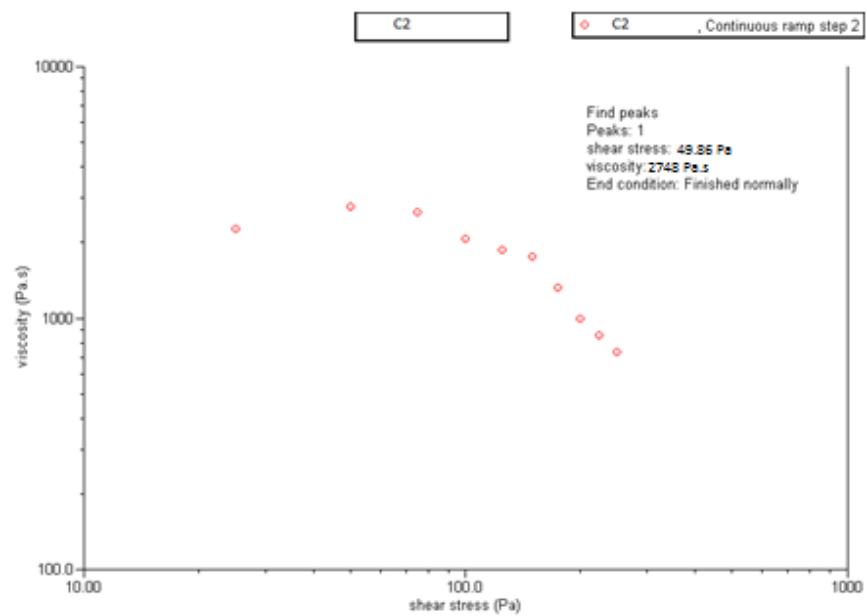


Figura 78. Esfuerzo de cedencia de la muestra C2

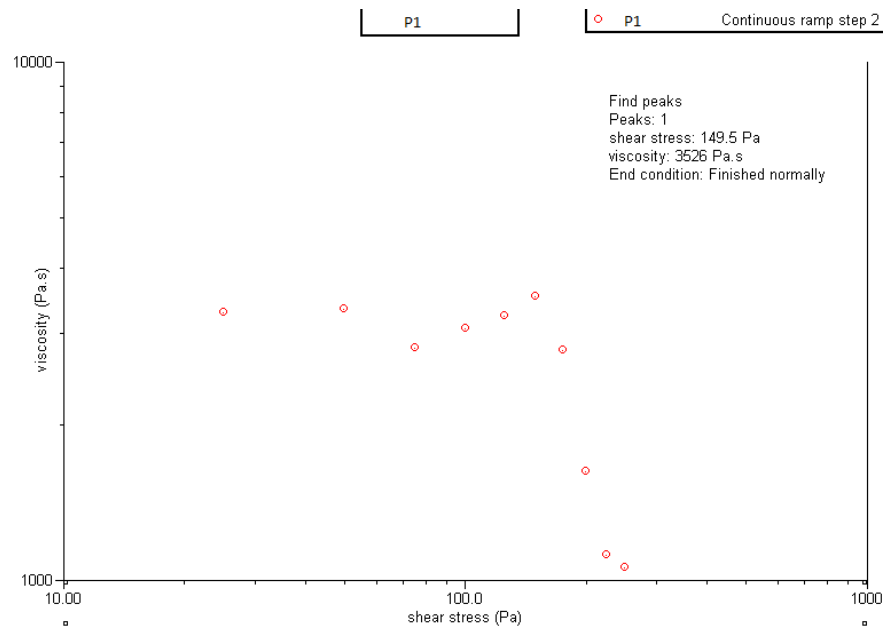


Figura 79. Esfuerzo de cedencia de la muestra P1

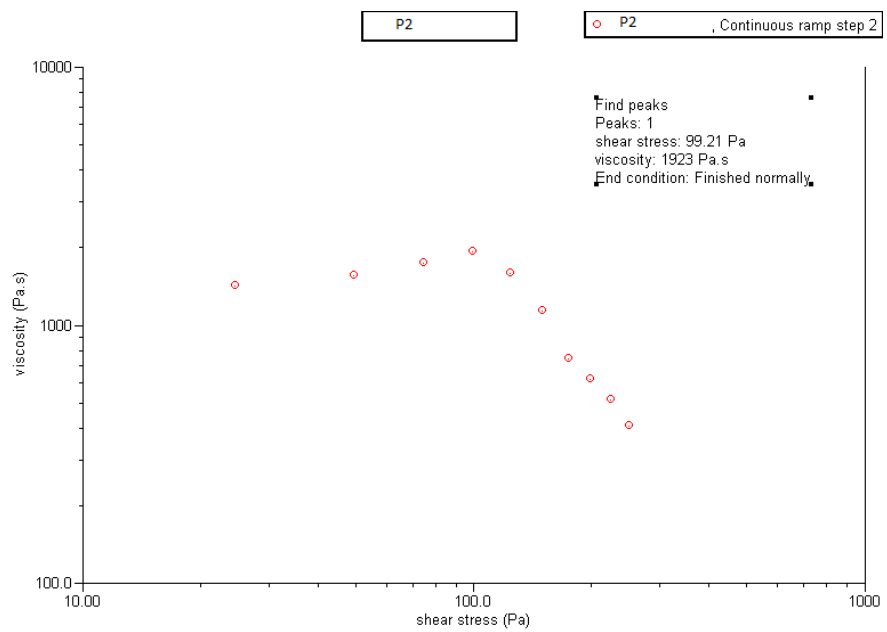


Figura 80. Esfuerzo de cedencia de la muestra P2

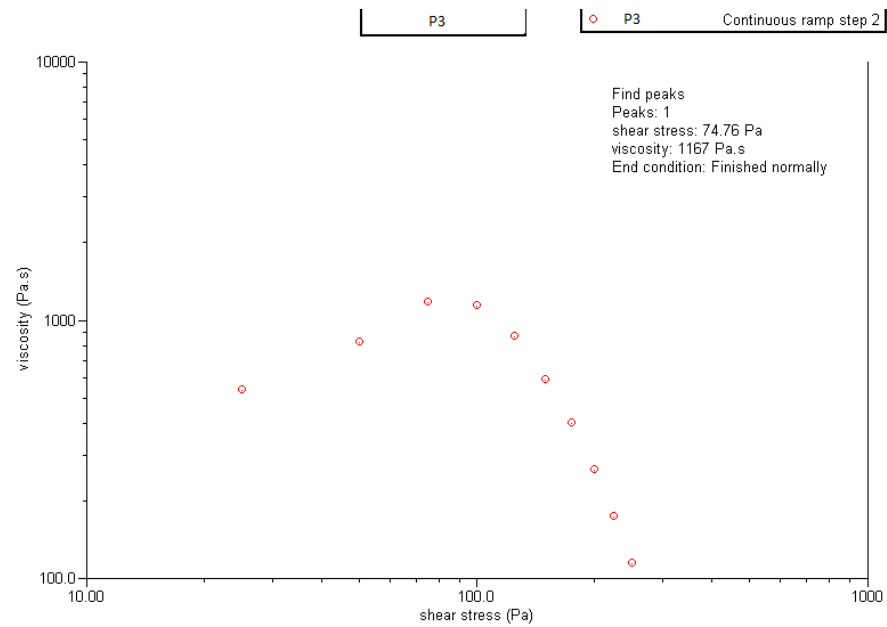


Figura 81. Esfuerzo de cedencia de la muestra P3

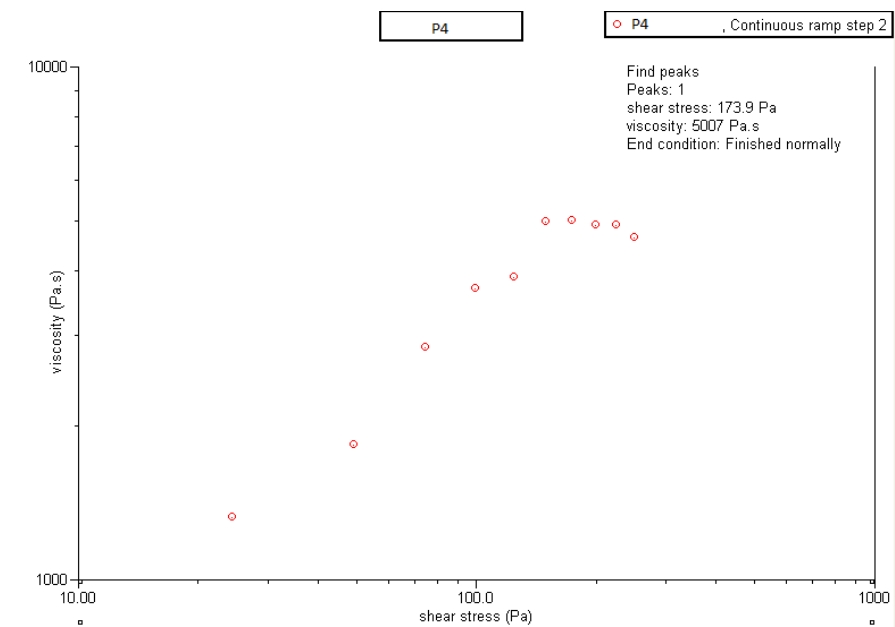


Figura 82. Esfuerzo de cedencia de la muestra P4

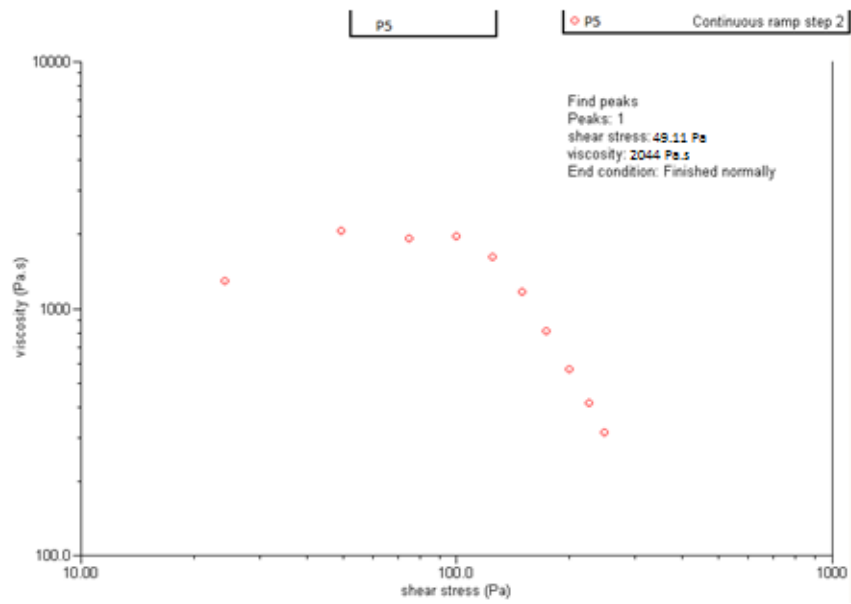


Figura 83. Esfuerzo de cedencia de la muestra P5

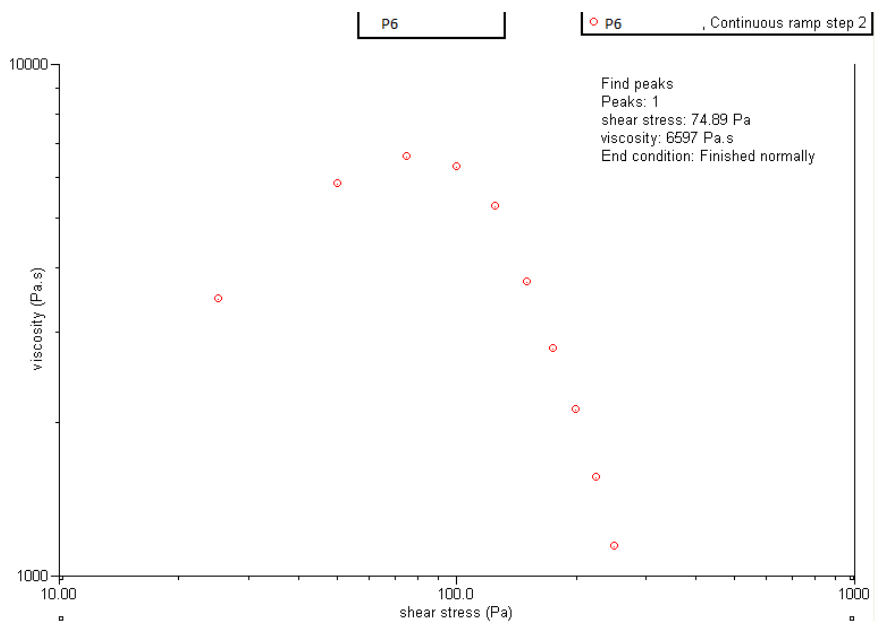


Figura 84. Esfuerzo de cedencia de la muestra P6

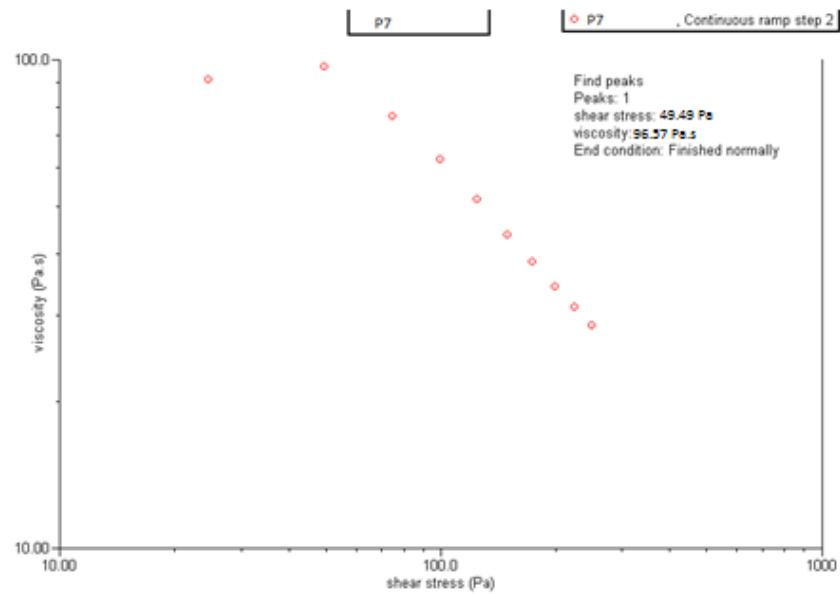


Figura 85. Esfuerzo de cedencia de la muestra P7



Figura 86. Imagen de la espuma (Muestra C2)

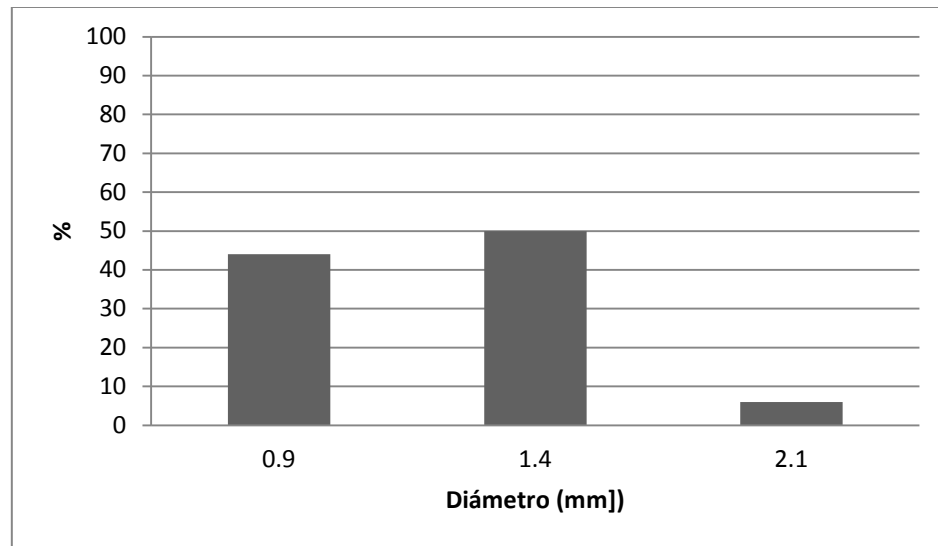


Figura 87. Diámetro promedio de burbujas (Muestra C2)

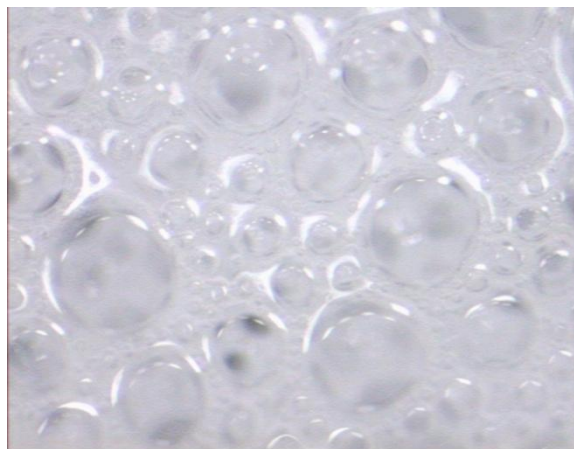


Figura 88. Imagen de la espuma (Muestra P1)

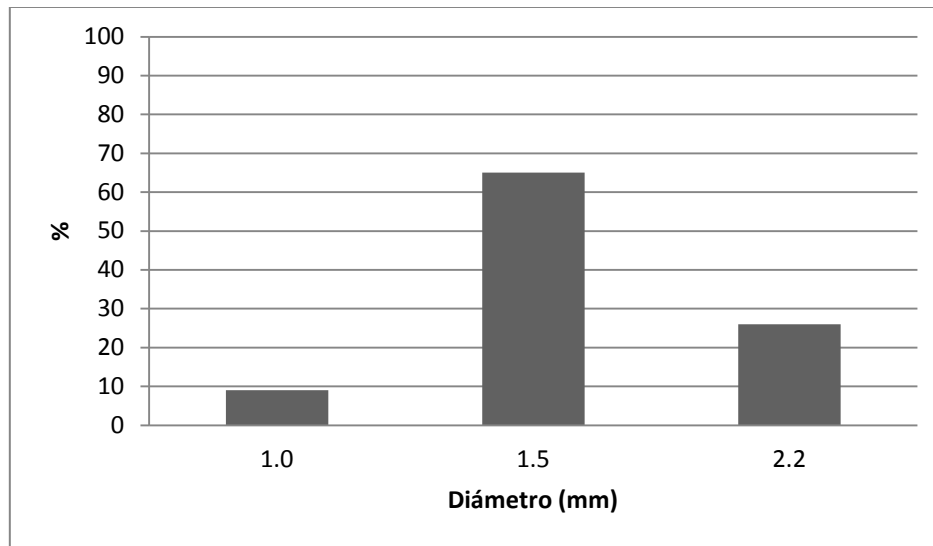


Figura 89. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P1)

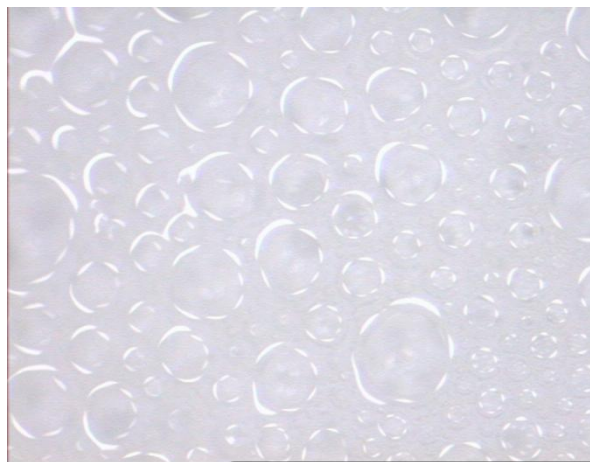


Figura 90. Imagen de la espuma (Muestra P2)

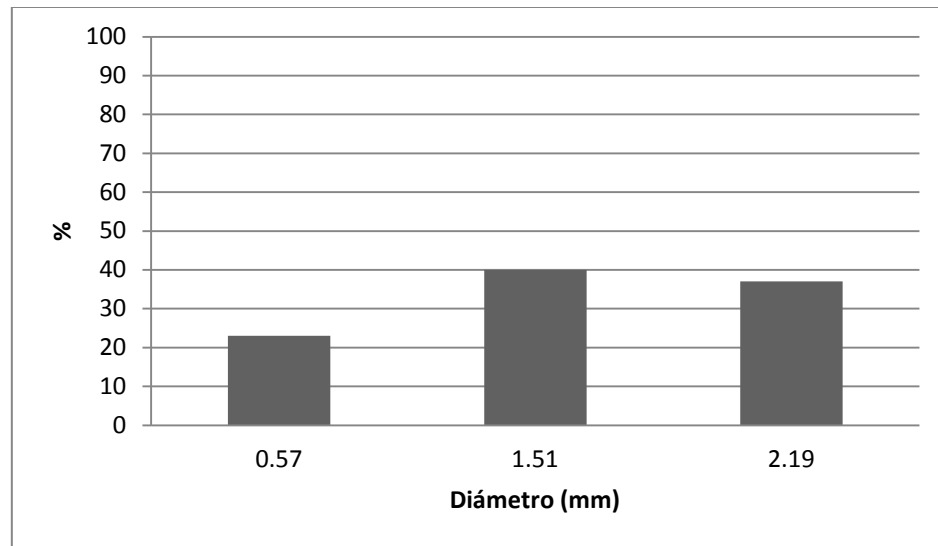


Figura 91. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P2)



Figura 92. Imagen de la espuma (Muestra P3)

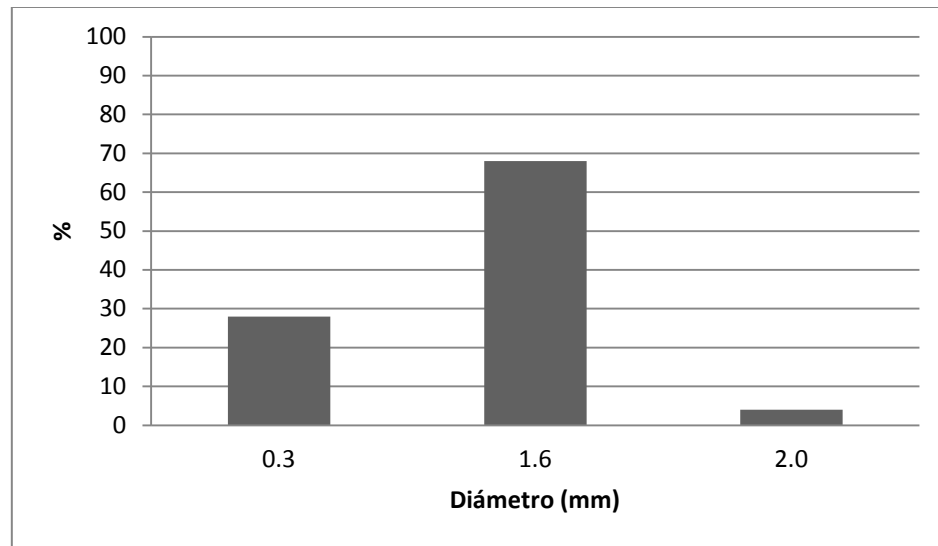


Figura 93. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P3)

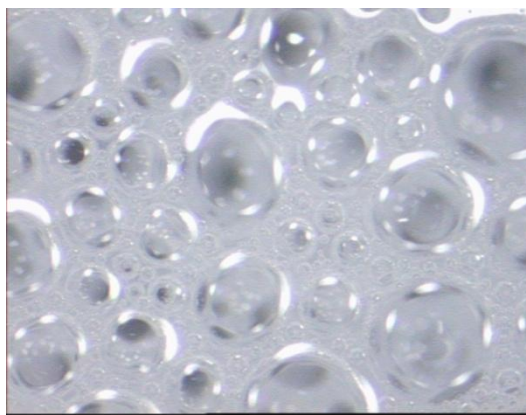


Figura 94. Imagen de la espuma (Muestra P4)

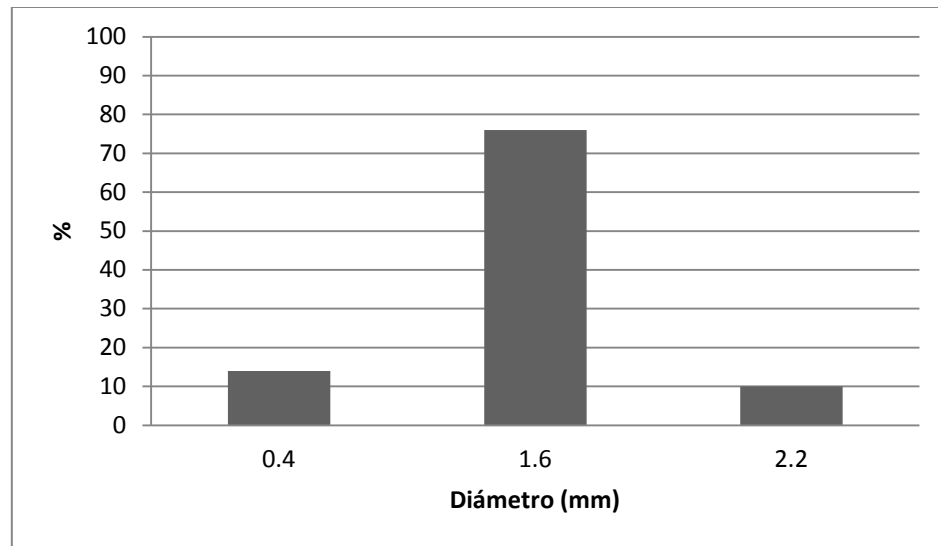


Figura 95. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P4)

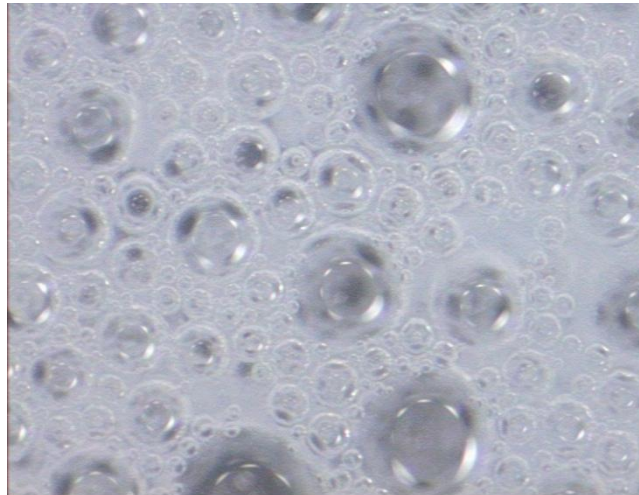


Figura 96. Imagen de la espuma (Muestra P5)

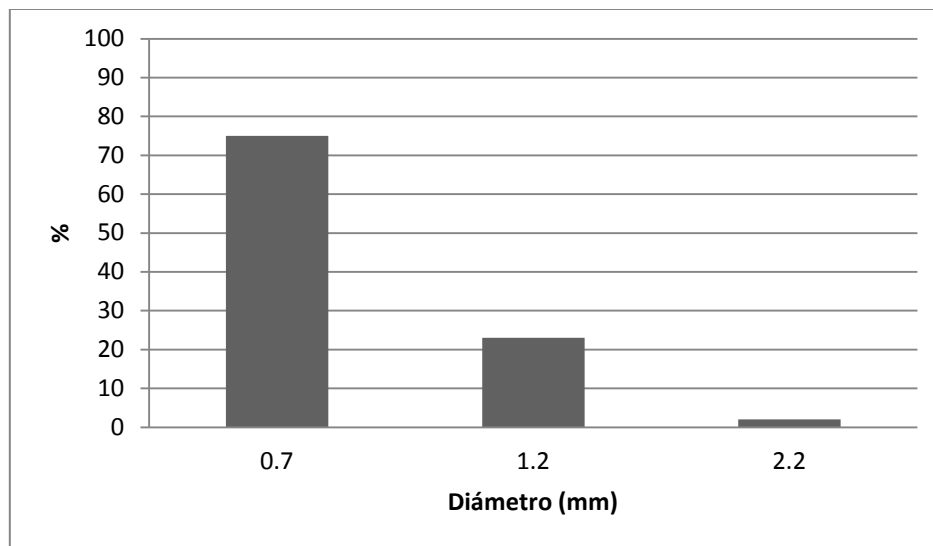


Figura 97. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P5)

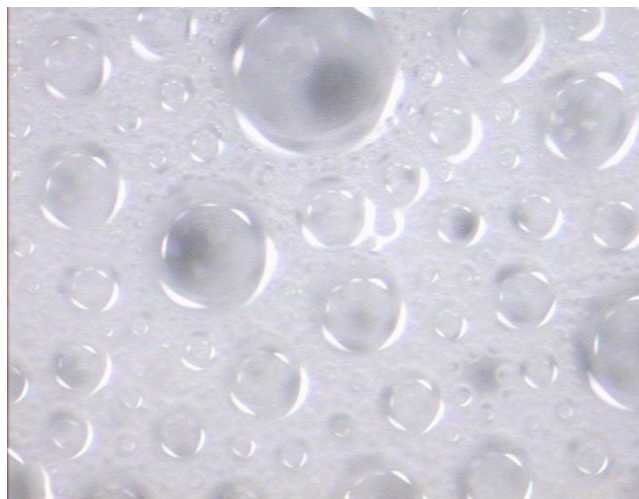


Figura 98. Imagen la espuma (Muestra P6)

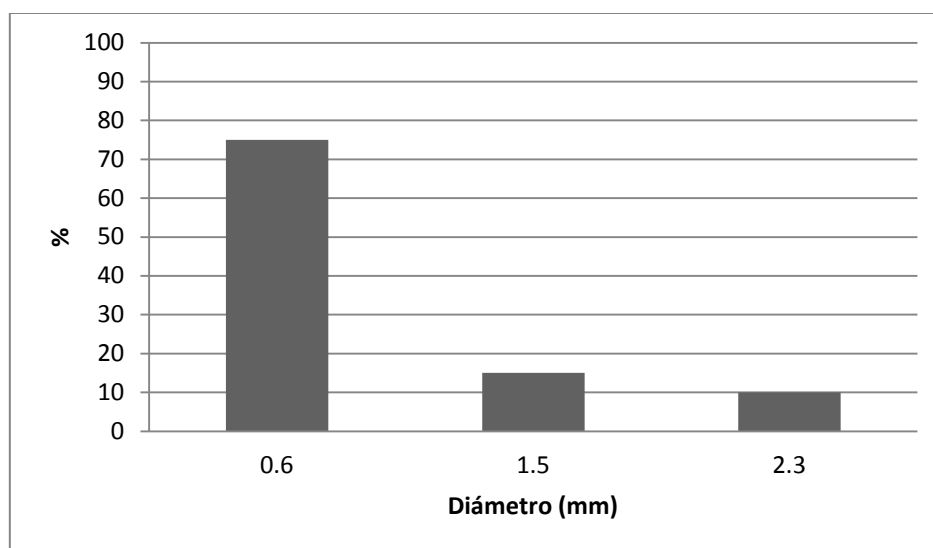


Figura 99. Diámetro promedio de burbujas (Muestra P6)



Figura 100. Imagen de la espuma envejecida (Muestra C2)

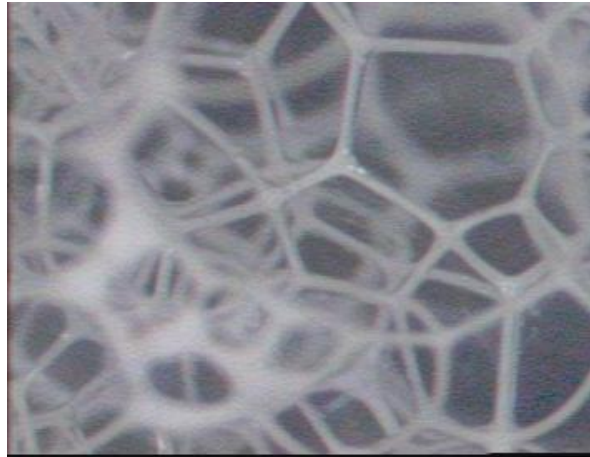


Figura 101. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P1)

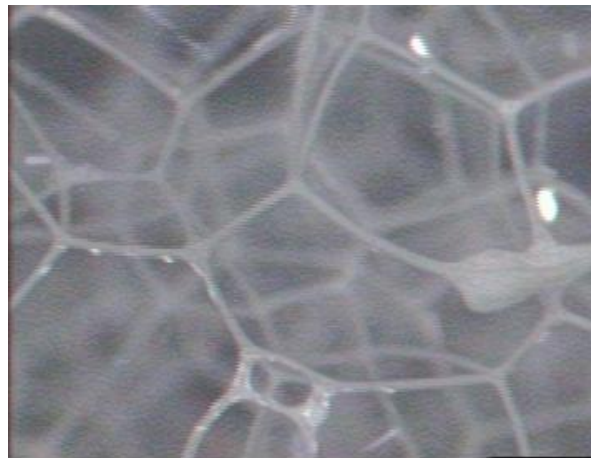


Figura 102. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P2)

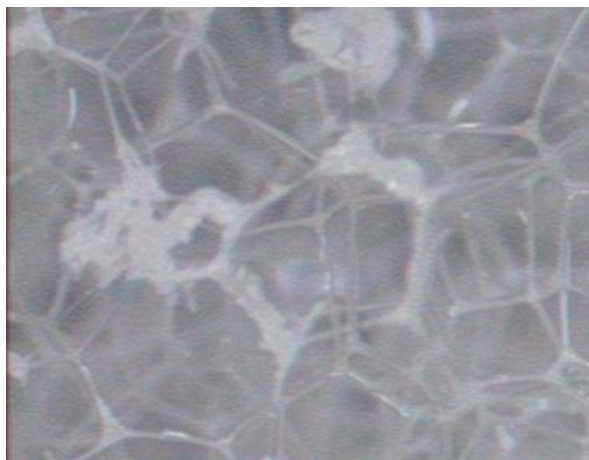


Figura 103. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P3)

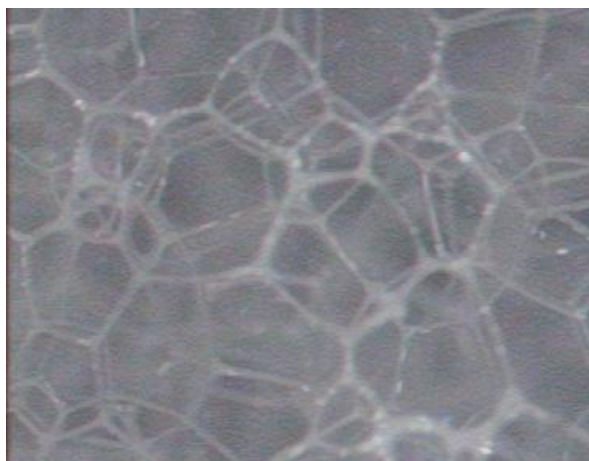


Figura 104. Imagen de la espuma envejecida (Muestra P4)

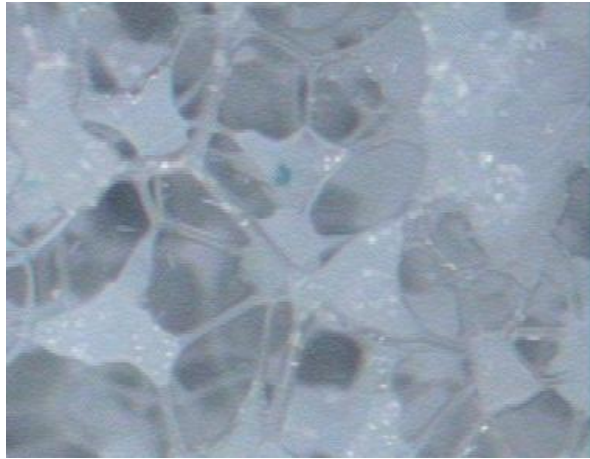


Figura 105. Imagen de espuma envejecida (Muestra P5)

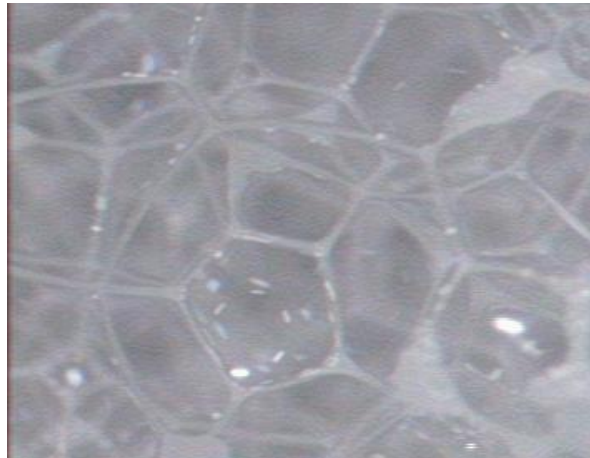


Figura 106. Imagen de espuma envejecida (Muestra P6)

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Alexander M. *Rheology Concepts, Methods and Applications*. New York: Novel, 2008, pp 5-6.
- [2] Rudiger B. *Rheology Essentials of Cosmetics and food Emulsion*. New York: Springer, 2006, pp 7-9.
- [3] Deepak D. *The origins of rheology: A Short Historical Excursion*, 1980, pp 1-7. Disponible en: www.rheology.org.
- [4] Juan N. *Introducción a la reología de los alimentos*. Universidad del Valle Cali Colombia, 2006, pp 12-14.
- [5] Storehagen S. *Dentifrice and Mouthwashes Ingredients ad their use* Universidad de Ohio, 2003, pp 4-7.
- [6] Barry B y Warbutton B. *Some rheological aspects of cosmetics*. Society of Cosmetic Chemists of Great Britain, 23, 1968, pp 725- 726.
- [7] *Fluidos Newtonianos* [en línea]. Facultad de Ingeniería de la Universidad de la Plata. Recuperado el 22 de octubre de 2011, de www.ing.unlp.edu.ar
- [8] Tadros Th. *Fundamentals principles of emulsion rheology and their applications*. ZENECA Agrochemicals, Inglaterra, 1993, pp 39-55.
- [9] Seese W y Daub W. *Química*. Séptima Edición. Editorial Interamericana McGraw Hill, Mexico, 1996, pp 368.
- [10] Rieger M y Rhein *Surfactants in Cosmetics*. Segunda Edición. Voumen 68.. New York, 1997, pp 83-139.
- [11] Wilson Aj. *Foams: Physic, Chemistry and Structures*. New York, 1989, pp 30-89.
- [12] Yoshimura A. *Foam and Emulsion rheology* .PhD thesis. Universidad de Princeton. EUA, 1988, pp 102-105.

- [13] Hansen R y Derderian S. *Problems in foam origin, drainage and rupture*. Proceeding of a ymposium organized by the society of chemical industry. Universidad de Brunel. Londres, 1976, pp 117.
- [14] Laurier S. *Emulsions, Foams and Suspensions*, Fundamentals and aplicaciones". Editorial Wiley-VCH. Canadá, 2005, pp 7-44.
- [15] Jean-Louis S, José María A, Ana F. *Influencia de la formulación sobre las espumas*. Facultad de ingeniería de la Universidad de la ULA, laboratorio de FIRP. Recuperado el 24 de Octubre de 2011 en http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263_Espumas.pdf.
- [16] Sally S. *Toothpaste Dispersión Rate Study*. Documento extraído de la red interna de Procter & Gamble Oral Care. Formulación y Tecnología. China, 2005.
- [17] Hesam A., Evan M y Hatzikiriakos G. *Thixotropic flow of toothpaste through extrusion dies*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2011, 166 (21-22), pp 1262-1271.
- [18] Ki-Wong S, Hoa- Youn K y Gap-Shik C. *Rheology of concentrated xanthan gun solution: Oscillatory shear flow behavior*. Journal of Rheology. Vol 18, No.2, Korea-Australia, 2006, pp 67-81.
- [19] Mainkar A y Jolly C. *Evaluation of commercial herbal shampoos*. International Journal of Cosmetic Science, 22, India, 2000,pp 385-391.
- [20] Alfonso R. *Famarcia, Remington*. 20^a Edición. Tomo 1. Editorial Médica Panamericana. Philadelphia, 2000, pp 386.
- [21] Carlos D, Roberto N. *Introducción a la mecánica de fluidos*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Unidad académica hidráulica. Colombia, 2004, pp 1-7.
- [22] Juan S. *Introducción a la reología de los alimentos*. Universidad del Valle. Editado por Recitela. Cali- Colombia, 2006, pp 21-22.
- [23] Howard E. *Toothpaste Ingredients Make a Difference*. Universidad de Mariland Dental School. Balimore, 2000, pp 104-106.

- [24] Patel P y Stripp A. *Whipping test for the determination of foaming capacity of protein: a collaborative study*. International Journal of food Science & Technology. Volumen 23, 1988, pp 57-63.
- [25] Anvisa, Resolución RDC N°79, del 28 de agosto de 2000. Recuperado el 11/11/11 en: www.anvisa.gov.br/esp/cosmeticos/rdc_79_00.pdf
- [26] Dr. Buch J. *Pharmacology Recap for Bachelor of dentistry students*. PDM Medical College. Volumen 2, 2010.
- [27] Davies RM, Ellwood RP, Davies GM. *The effectiveness of a toothpaste containing triclosan and polyvinyl-methyl ether maleic acid copolymer in improving plaque control and gingival health: a systematic review*. J Clin Periodontol 2004, pp 1029–1033
- [28] COVENIN. Norma Venezolana en Dentífricos. 2002-2007. Publicado por FONDONORMA. Caracas
- [29] *Métodos de análisis reológicos*. Documento extraído de la red interna de Procter & Gamble Oral Care. Formulación y Tecnología. 2005.
- [31] *Conductivity test* .Documento extraído de la red interna de Procter & Gamble Oral Care. Formulación y Tecnología. Extraído el 29/11/11
- [32] *Foaming test*. Documento extraído de la red interna de Procter & Gamble Oral Care. Formulación y tecnología. 2000. Extraído el 29/11/11
- [33] *Flavor by GC*. Documento extraído de la red interna de Procter & Gamble Oral Care. Formulación y Tecnología. 2006. Extraído el 29/11/11
- [34] Ken S. *Quantitative determination of menthol and carvone levels in spearmint flavor (toothpaste flavor oil)*. RJR Inter- Office 1988.
- [35] Douglas A Skoog. *Principios de análisis instrumental*. RJR McGraw-Hill New York, 2001, pp 759-760.
- [36] Tye R.J. *Industrial and non-food uses for carrageenan*. Carbohydrate Polymer, Volume 10, Issue 4, 1989, pp 259-280.
- [37] Cosmetic Science and technology series. *Rheological Properties of cosmetics and Toiletries*. New York: Dennis Laba,1993, pp 247

- [38] Prof. Maria Isabel B. *Reología de sistemas dispersos*. Sistemas Dispersos. Propiedades, formulación y manejo. Universidad de los Andes, 2009, pp 10-22.
- [39] Thomas G. "The Rheology Handbook". Segunda Edición.. Coatings Compendia. Vincetz. Alemania, 2006, pp 31-32
- [40] Pamela A y Eddie Owen. Journal of Food and Bioproducts Processing. *Comparison of cleaning of toothpaste from surfaces and pilot scale pipework*. Departamento de ingeniería química, Universidad de Birmingham. 2010
- [41] José Miguel R y Rafael M, *Fisicoquímicas de aguas*. editorial Diaz de Santos. Madrid,1999, pp 27.