

# **MÓDULO III**

## **SECCIÓN V**

### **EMULSIONES**

**Mercedes Fernández Arévalo**

# EMULSIONES

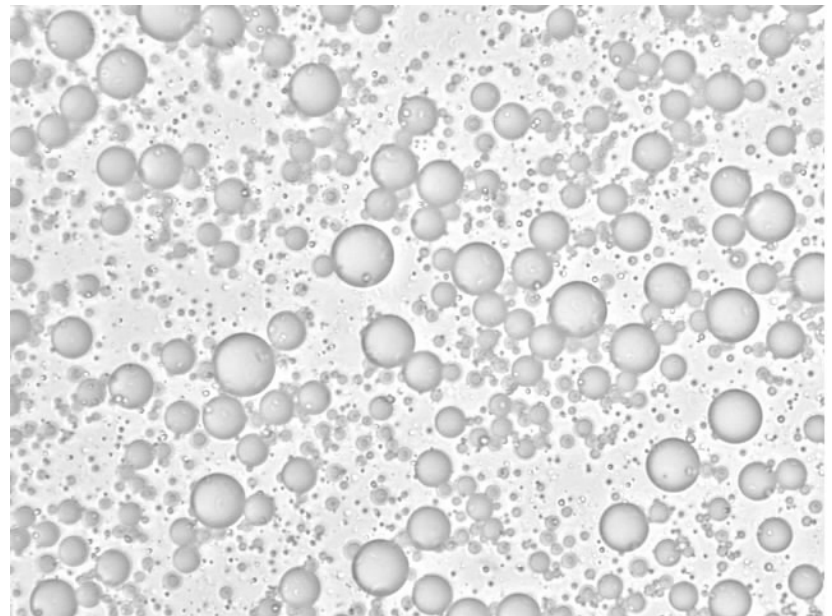
Sistema disperso heterogéneo

Dispersión de dos líquidos inmiscibles

FI: Líquido1 (gotas)

FE: Líquido2

Suspensión



# **EMULSIONES**

## **Sistema disperso heterogéneo**

**Dispersión de dos líquidos inmiscibles**

- **FI: Líquido1 (gotas)**
- **FE: Líquido2**
- **Agente emulsificante**
- **Interfase**
- **...**

# EMULSIONES

## Sistema disperso heterogéneo

Dispersión de dos líquidos inmiscibles:

- FI: Líquido1 (gotas)
- FE: Líquido2

**¿QUÉ SIGNO DE EMULSIÓN QUEREMOS?**

# Tipos de emulsiones

- Basada en la naturaleza de la fase dispersa (FI):
  - Aceite en agua (O/W)
  - Agua en aceite (W/O)

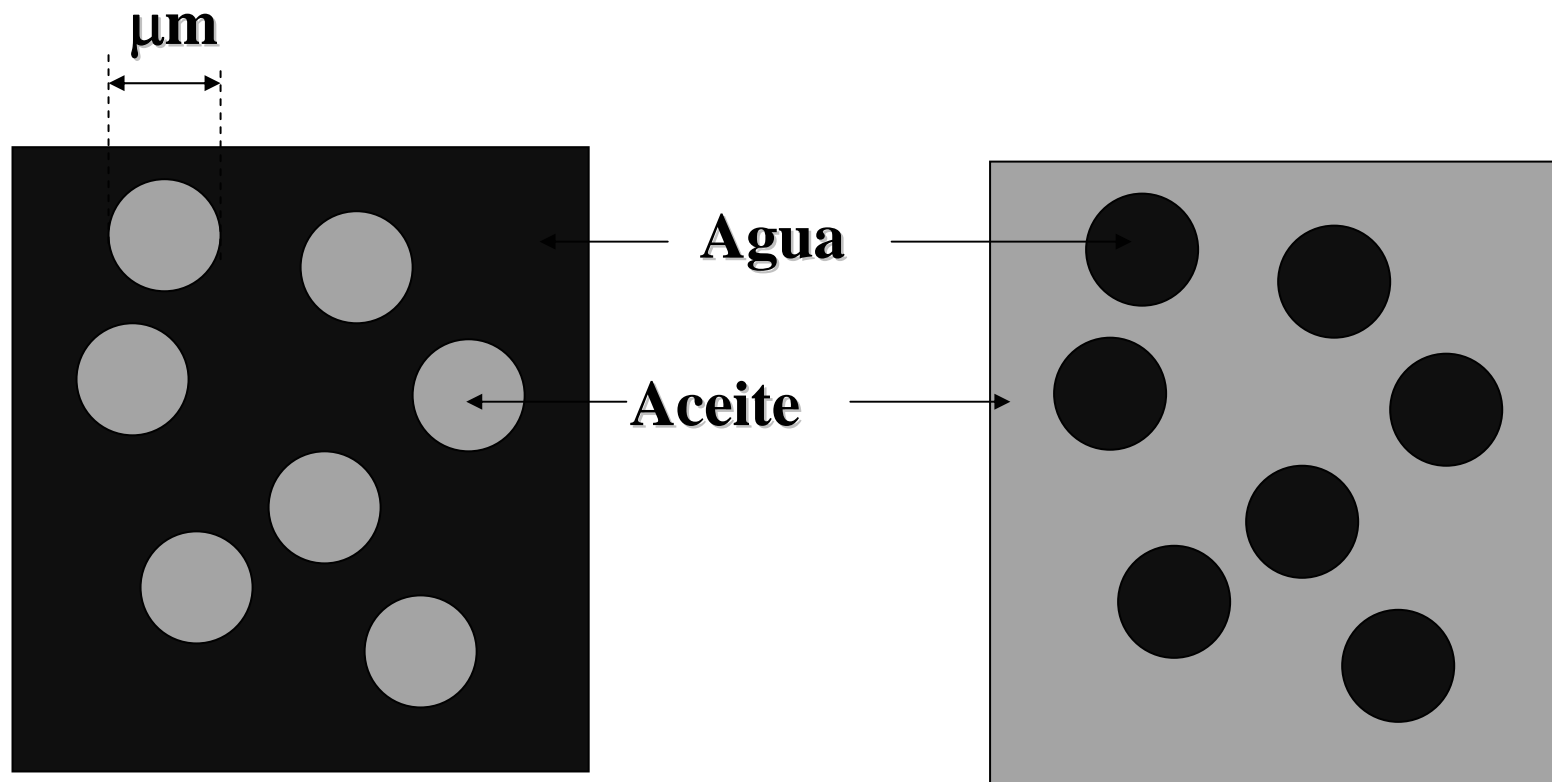
O/W – dispersión de un líquido inmiscible en agua (siempre llamado aceite) en una fase acuosa. El aceite es la FI o discontinua y el agua la FE o continua.

W/O – dispersión de agua o de una solución acuosa en un líquido inmiscible en agua.

**Emulsiones simples**

**Emulsiones múltiples**

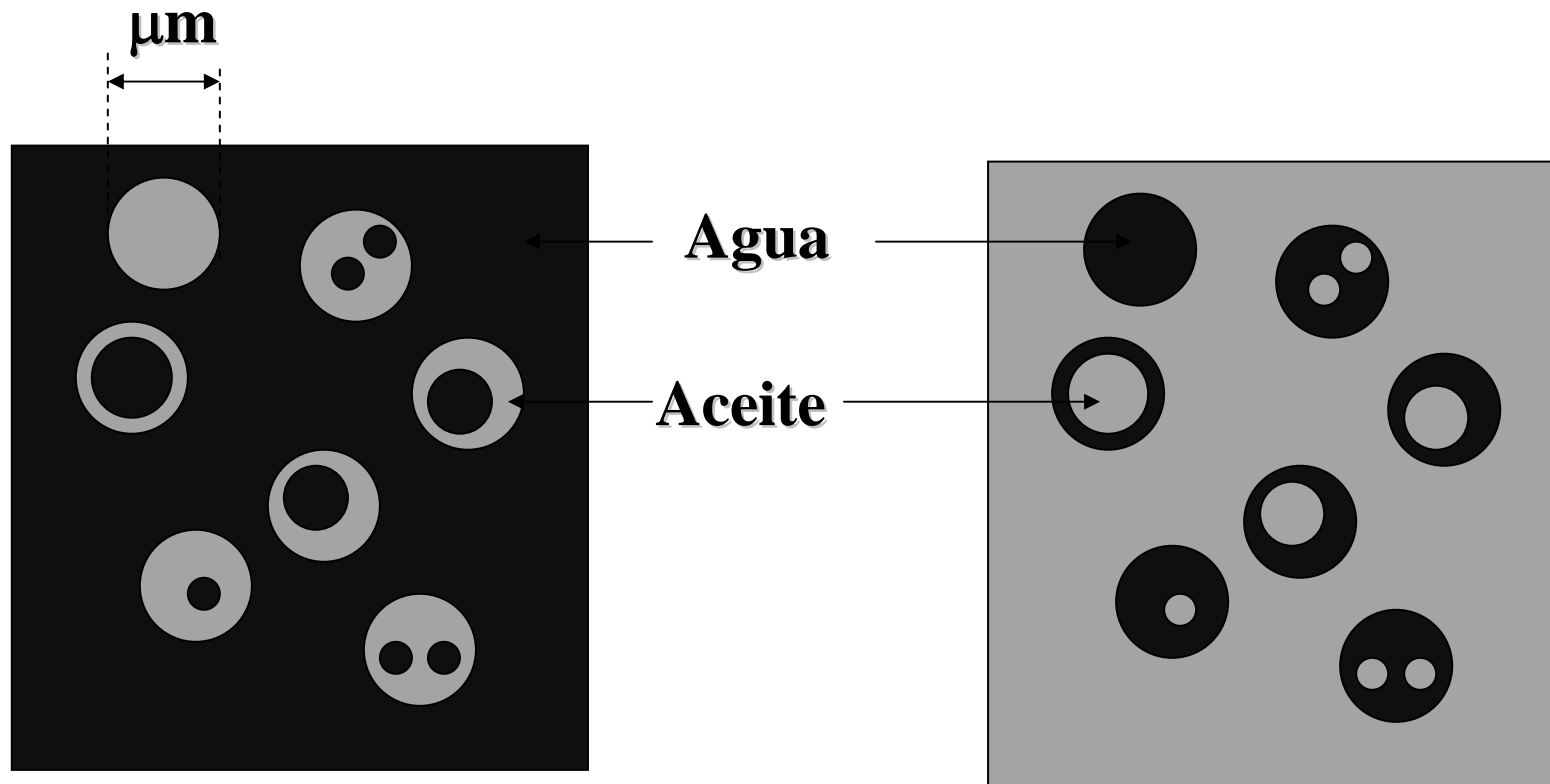
# Emulsiones simples



**Emulsión O/A**

**Emulsión A/O**

# Emulsiones múltiples



**Emulsión A/O/A**

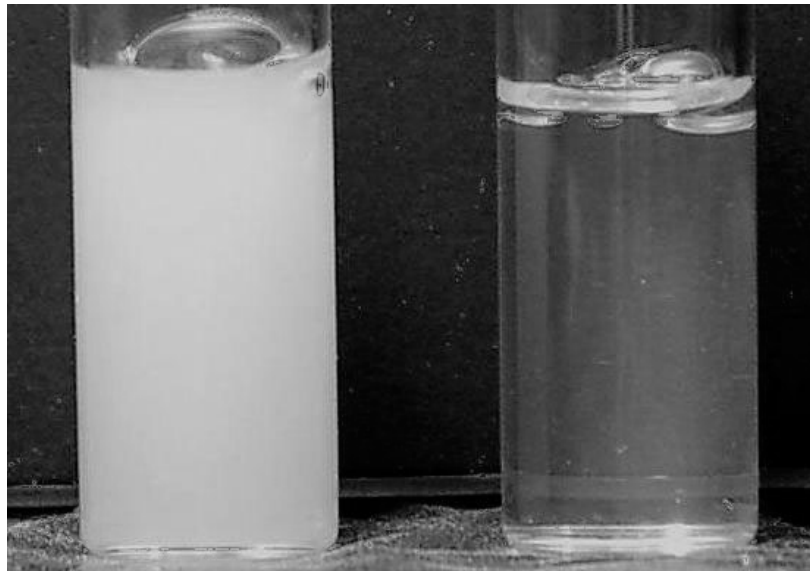
**Emulsión O/A/O**

# Tipos de emulsiones

- Basada en el tamaño de las gotas de la FI:

**0.2 – 50 mm: Macroemulsiones**

**0.01 – 0.2 mm: Microemulsiones**



# Calidad de las emulsiones

## PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

## ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

## PROP. ÓPTICAS

Brillo, color, ...

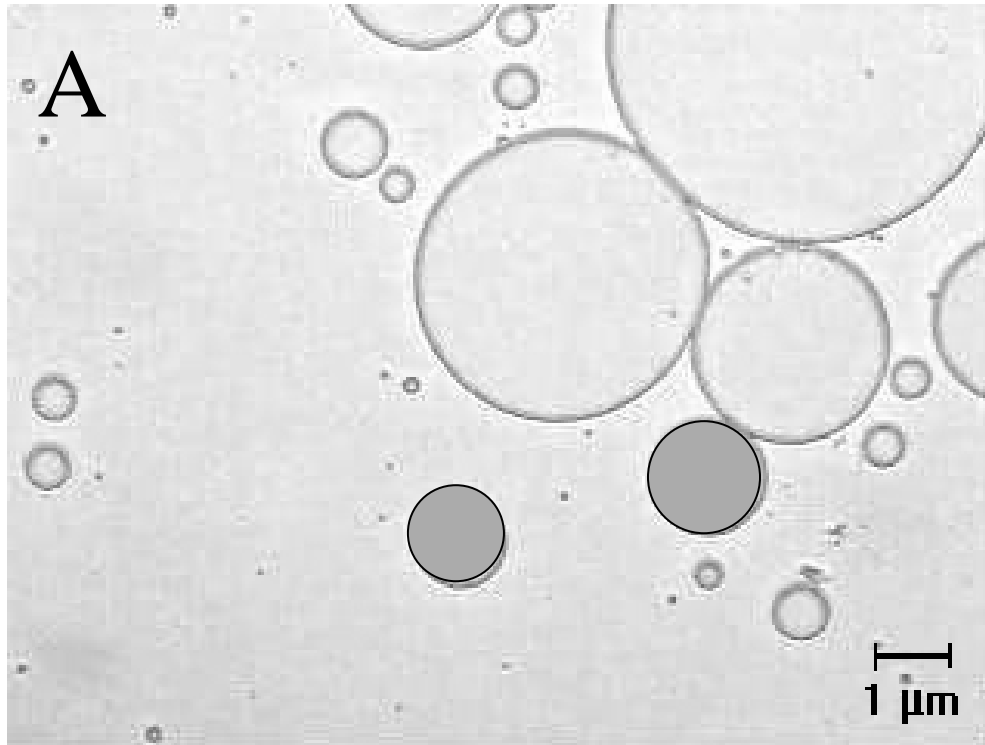


Disribución de  
ingredientes  
sólidos

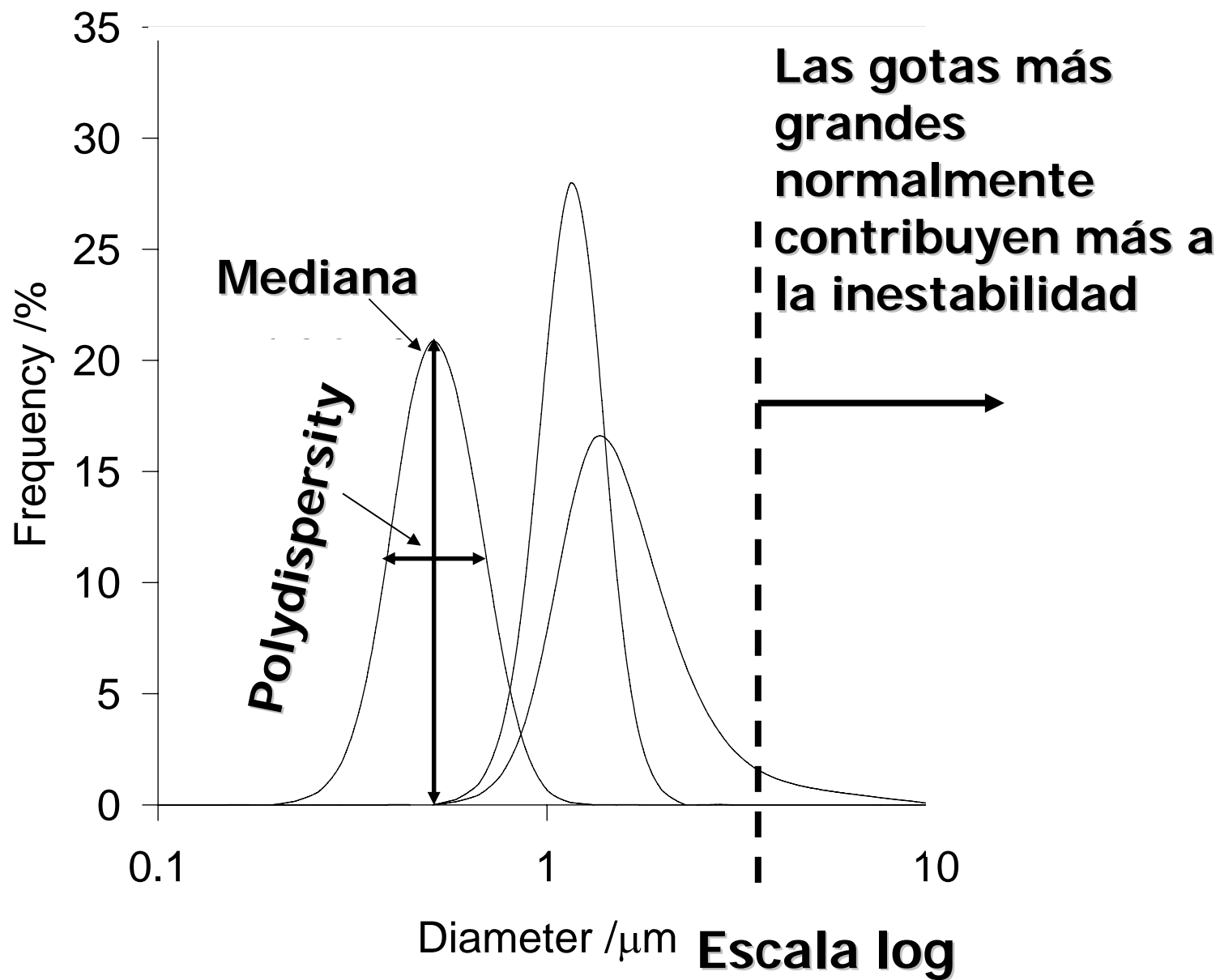
## ESTABILIDAD QUÍMICA

## ESTABILIDAD MICROBIOLÓGICA

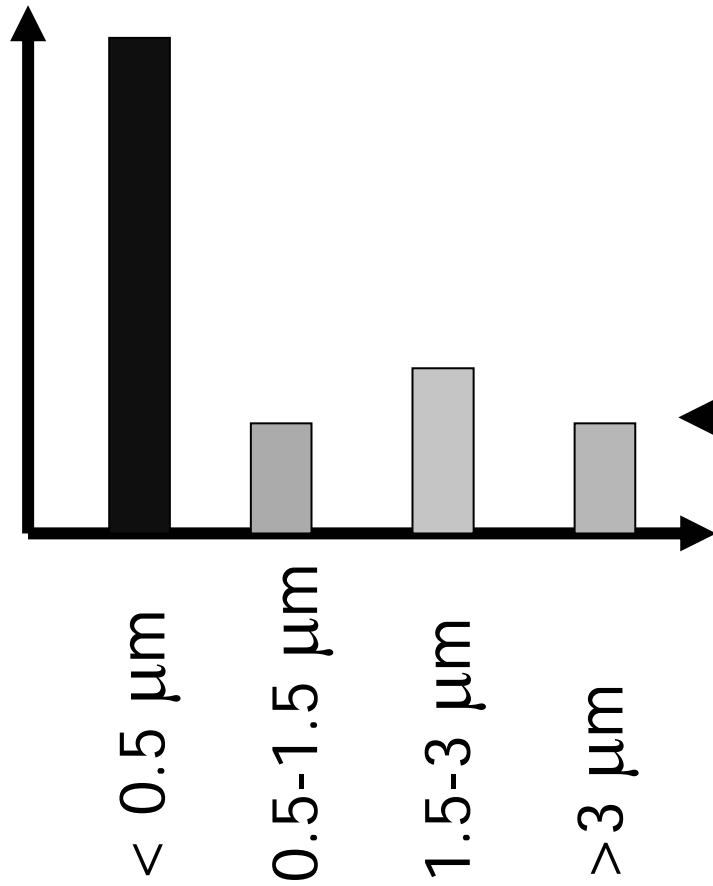
# Tamaño de la emulsión



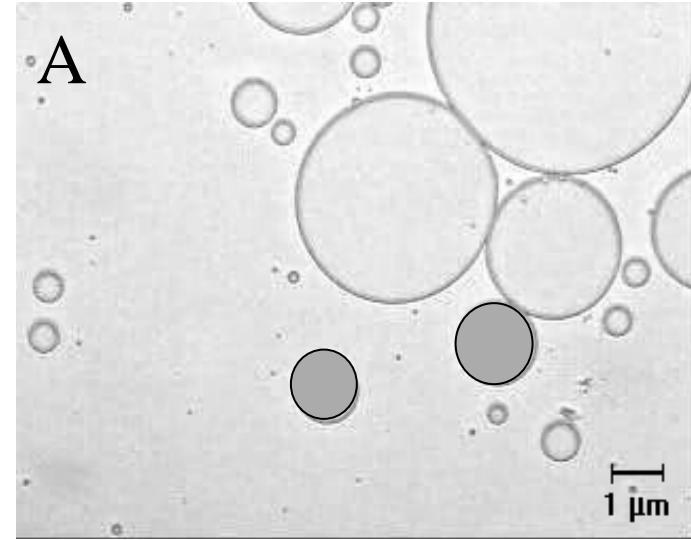
- $< 0.5 \mu\text{m}$
- $0.5-1.5 \mu\text{m}$
- $1.5-3 \mu\text{m}$
- $> 3 \mu\text{m}$



# Distribución



Muy pocas partículas grandes contienen la mayor parte del aceite



# Calidad de las emulsiones



## PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

## ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

PROP. ÓPTICAS  
Brillo, color, ...



**TAMAÑO DE  
GOTA**

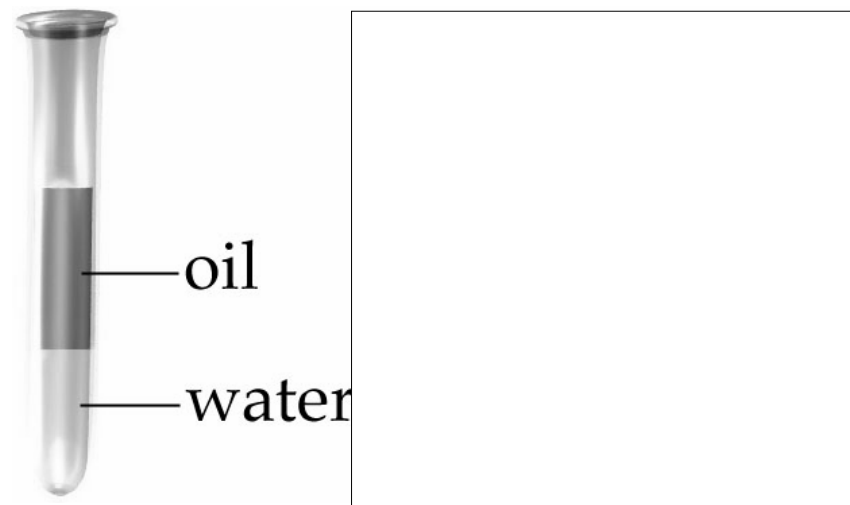
Disribución de  
ingredientes  
sólidos

ESTABILIDAD  
QUÍMICA

ESTABILIDAD  
MICROBIOLÓGICA

# Estabilidad de emulsiones

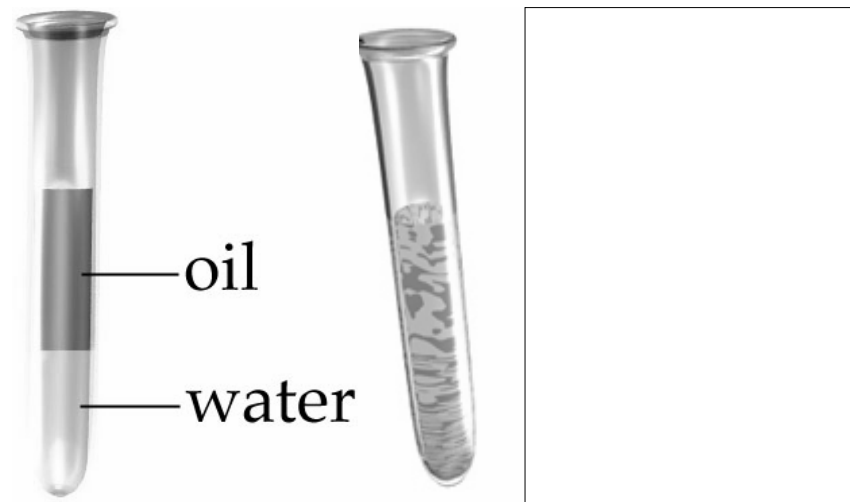
## ■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Qué pasa con el tiempo?

# Estabilidad de emulsiones

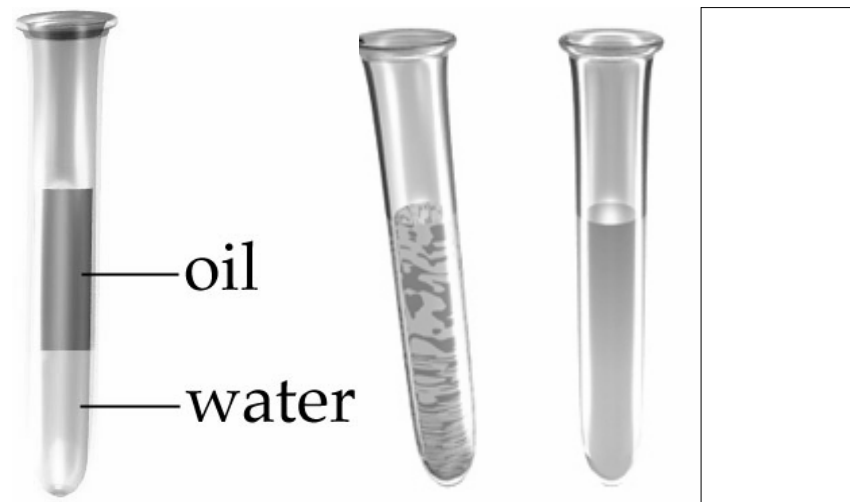
## ■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Y si sigue pasando el tiempo?

# Estabilidad de emulsiones

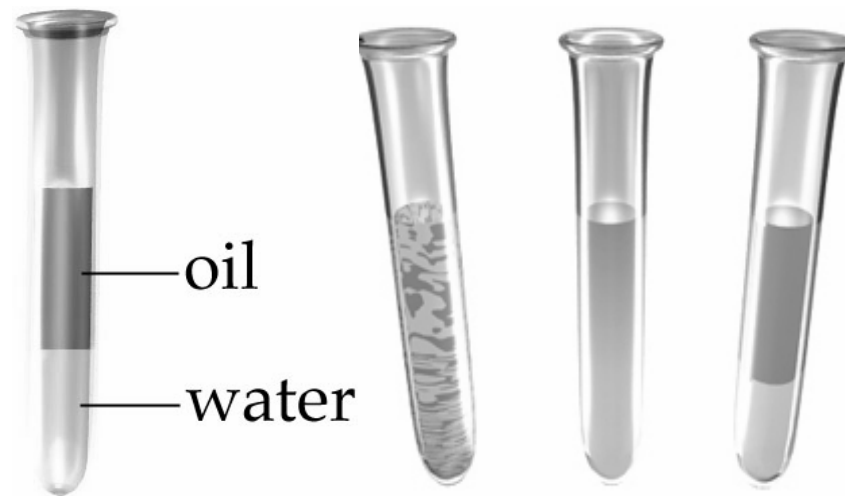
## ■ Pensemos en una emulsión O/A



¿Y después de más tiempo aún?

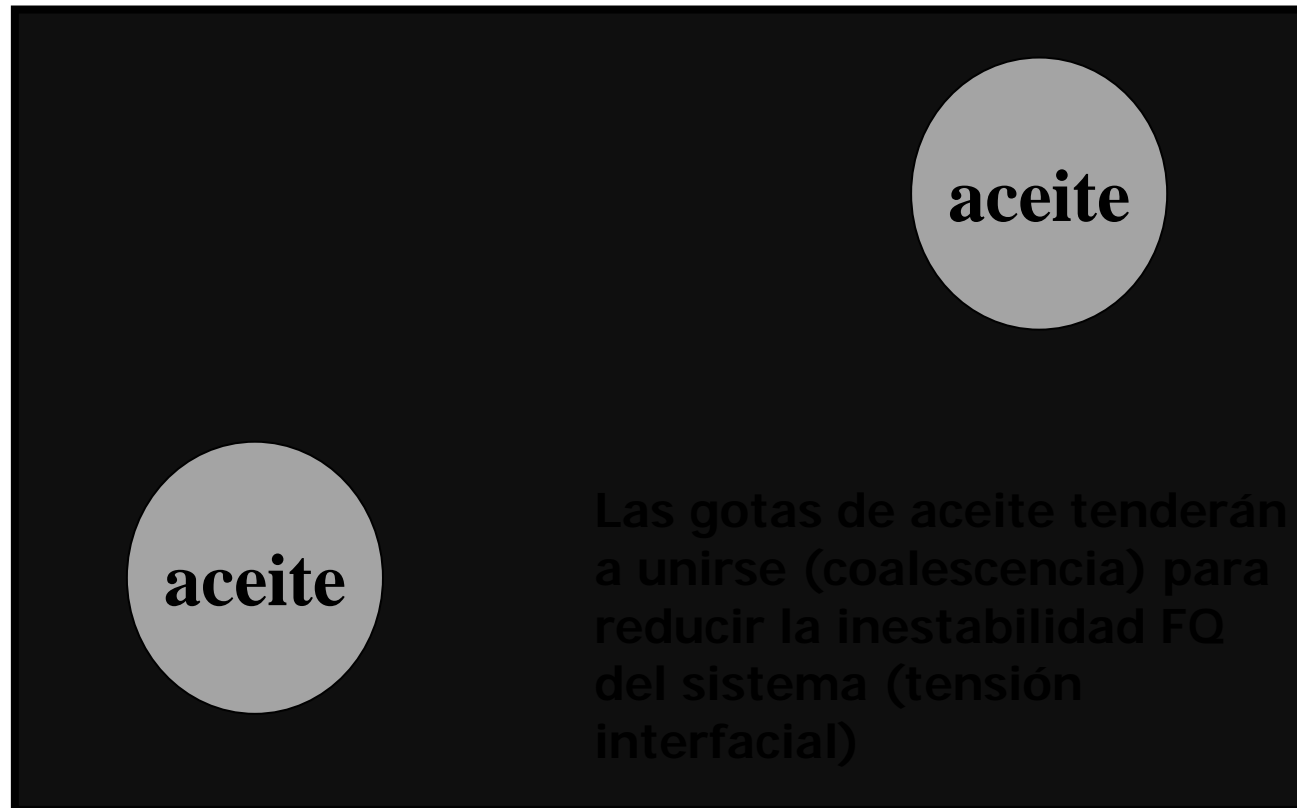
# Estabilidad de emulsiones

- Pensemos en una emulsión O/A



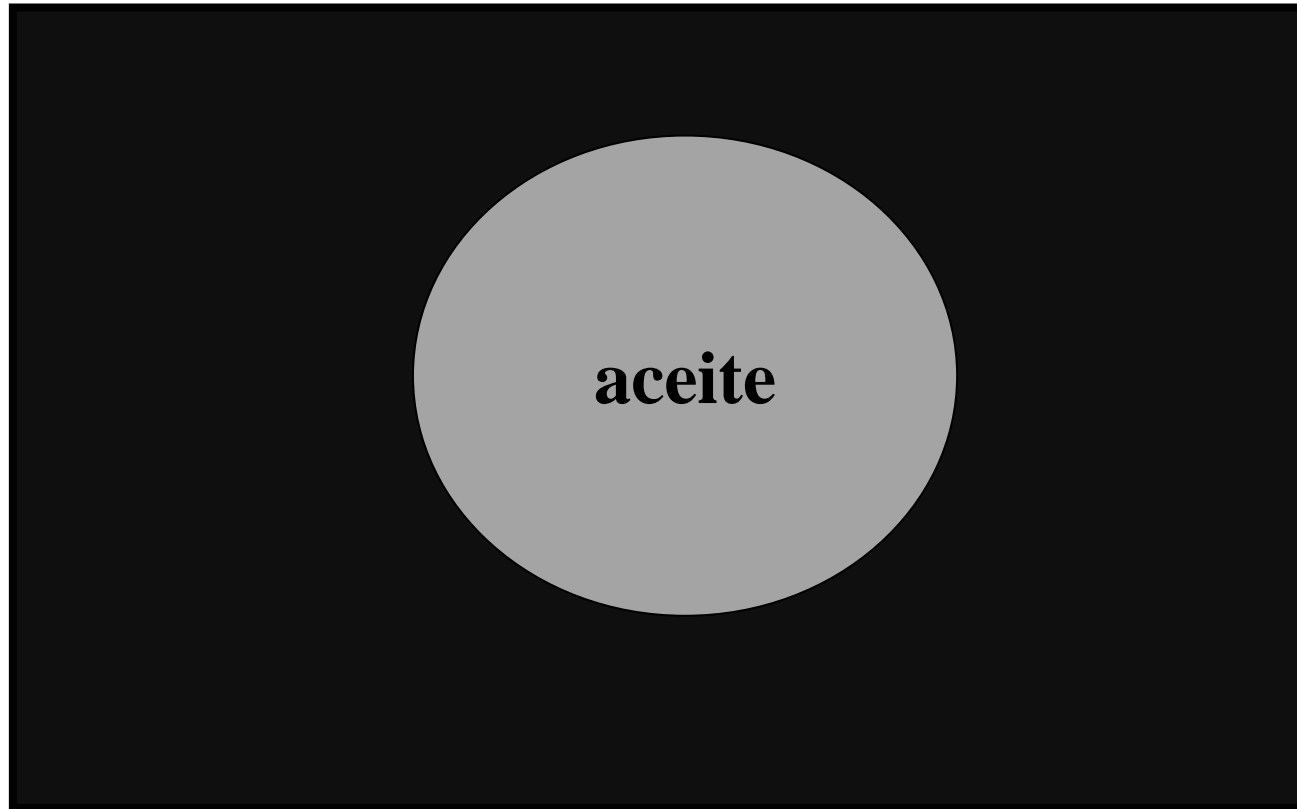
- Pensemos en un sistema prototipo de 2 gotas de aceite dispersadas en agua

# Estabilidad de emulsiones



¿Cuál es el resultado?

# Estabilidad de emulsiones



¿Y el final?

# Estabilidad de emulsiones

aceite

SEPARACIÓN DE FASES<sub>iiii</sub>

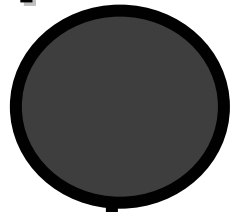
El aceite se separa y flota sobre la superficie del sistema porque es menos denso que el agua

# Estabilidad de emulsiones



# Emulgentes

- Los emulgentes son moléculas anfipáticas



Cabeza polar (HIDRÓFILA)

Cola apolar (LIPÓFILA)

# Emulsión (O/W)

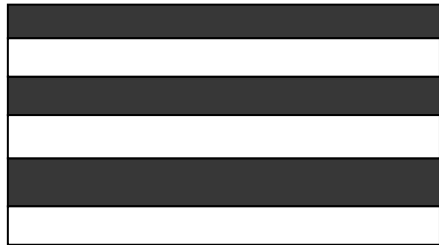


# Emulsión (O/W)

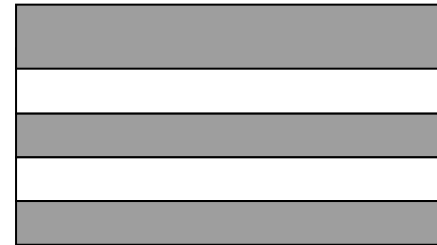


# ANALOGÍA DEL PROCESO

- Juegan los equipos de futbol A y B en el campo de A



**A: FE**



**B: FI**

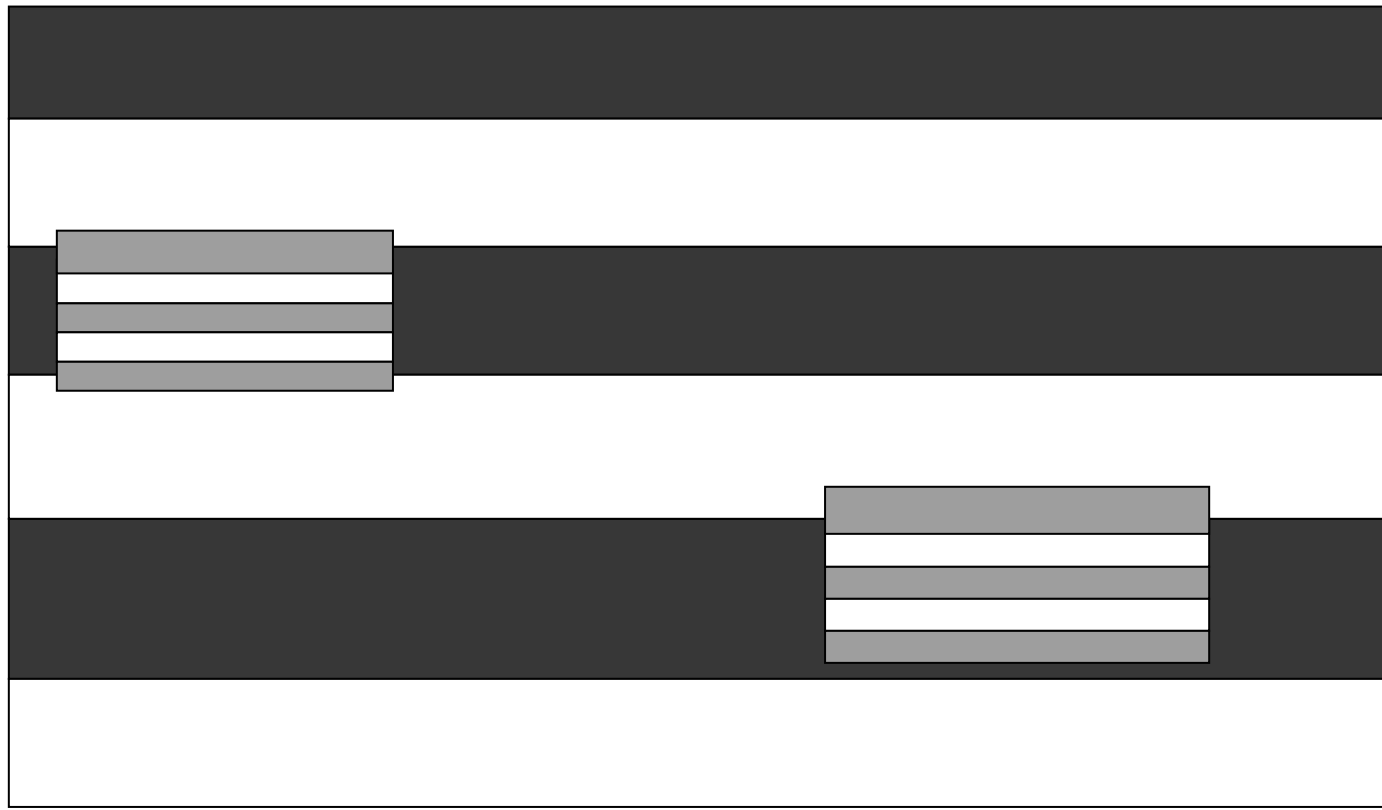
- Los seguidores del equipo A hacen que el sistema parezca así:



# ANALOGÍA DEL PROCESO

- Para hacer las cosas lo menos confortable posible, los seguidores del equipo B se sitúan juntos, en pequeños grupos separados

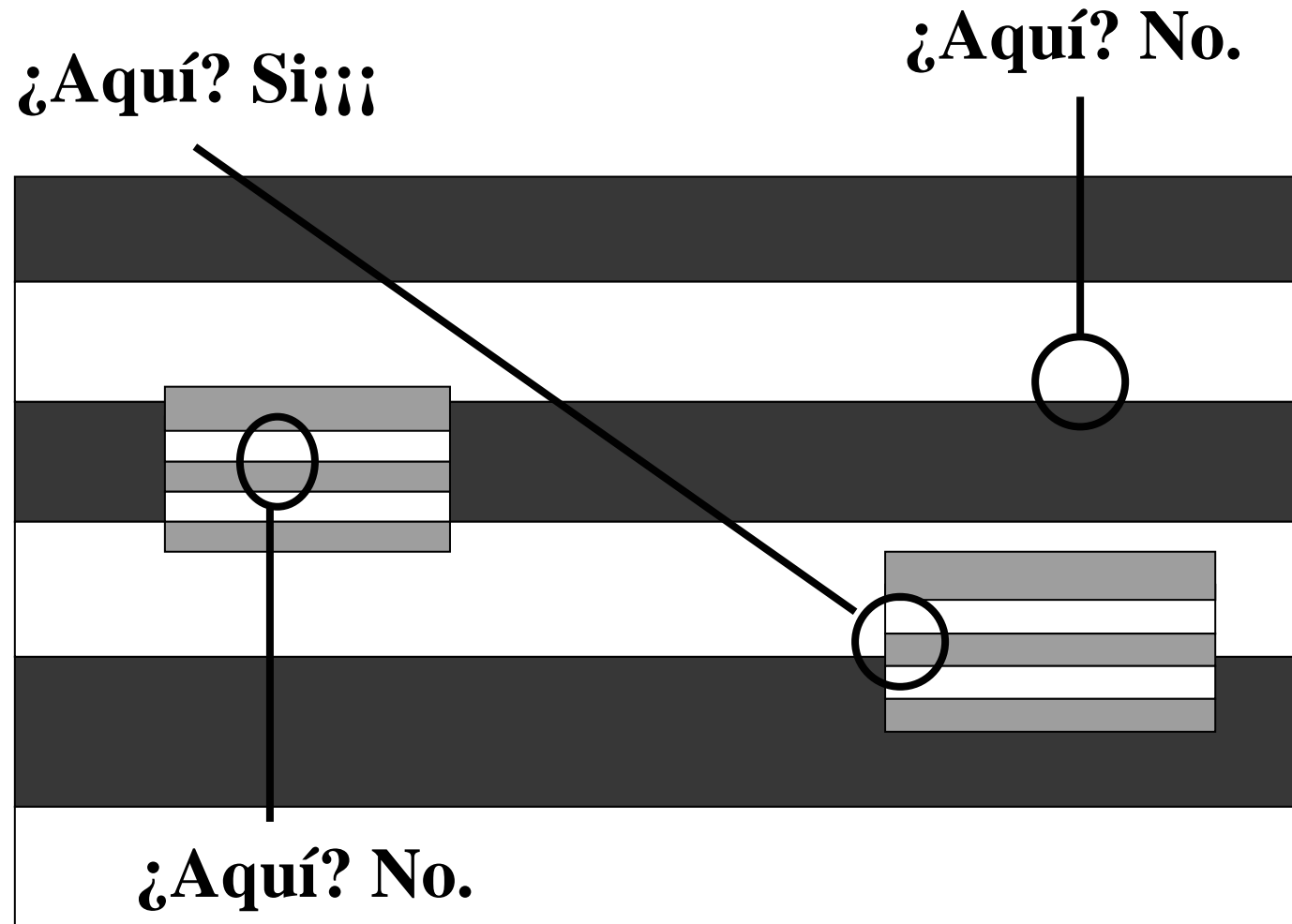
# ANALOGÍA DEL PROCESO



# ANALOGÍA DEL PROCESO

- En este estado de cosas, ¿dónde ocurrirán los problemas?
- ¿Podemos imaginarlo?

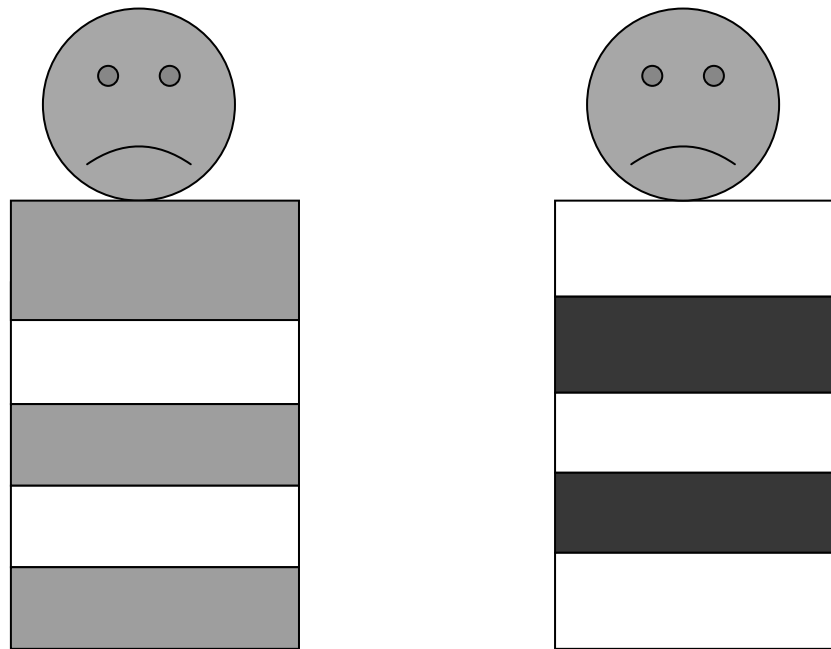
# ANALOGÍA DEL PROCESO



# ANALOGÍA DEL PROCESO

- ¿Cómo podemos disminuir este problema potencial (alta tensión) en la interfase entre los seguidores de ambos equipos?
- Miremos la interfase más de cerca

# ANALOGÍA DEL PROCESO



# ANALOGÍA DEL PROCESO

- Lo que necesitamos en este punto es un aficionado muy especial
- Este aficionado debe sentir pasión por ambos equipos
- No puede decidir a cuál de los dos equipos va a animar

# ANALOGÍA DEL PROCESO

- De hecho, es tan fanático que tiene una equipación especial para cuando va a ver jugar a sus dos equipos
- Una mitad es blanca
- La otra mitad es verdiblanca
- ¿Nos lo imaginamos?



# ANALOGÍA DEL PROCESO

- Ahora, cada seguir de uno de los equipos ve otro seguidor de su mismo equipo
- La tensión interfacial se ha reducido
- El problema se ha resuelto
- Aupa el equipo rojo y blancoiiii

**VOLVAMOS A LA SERIEDAD**

# Calidad de las emulsiones

## PROP. REOLÓGICAS

1. Textura
2. Extensibilidad
3. Prop. de flujo

## ESTABILIDAD FÍSICA

1. Coalescencia
2. Sedimentación
3. Agregación
4. Inversión de fases

## PROP. ÓPTICAS

Brillo, color, ...



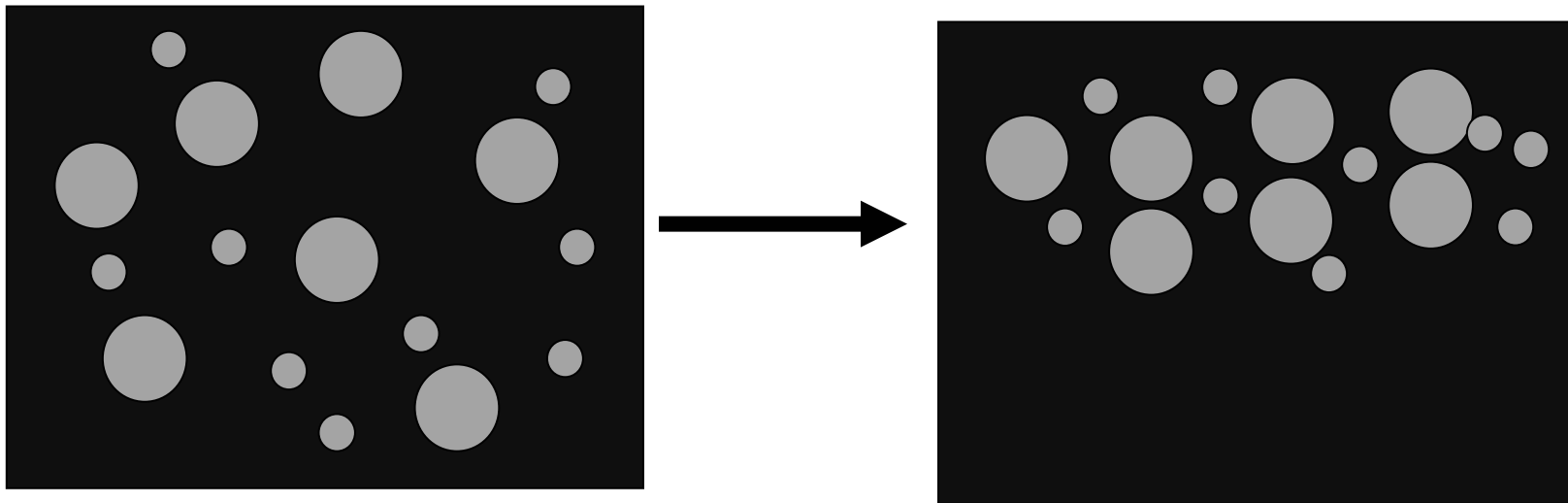
Disribución de  
ingredientes  
sólidos

## ESTABILIDAD QUÍMICA

## ESTABILIDAD MICROBIOLÓGICA

# Estabilidad física de emulsiones

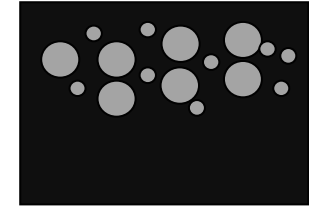
## SEDIMENTACIÓN - CREMADO



$$\frac{Dx}{dt} = \frac{2 r^2 (\delta_{FI} - \delta_{FE}) g}{\eta}$$

# Estabilidad física de emulsiones

## SEDIMENTACIÓN - CREMADO



- Se origina como consecuencia de la diferencia de densidades entre ambas fases.
- La distribución de tamaño de gota cambia sólo localmente.

$$\frac{Dx}{dt} = \frac{2 r^2 (\delta_{FI} - \delta_{FE}) g}{\eta}$$

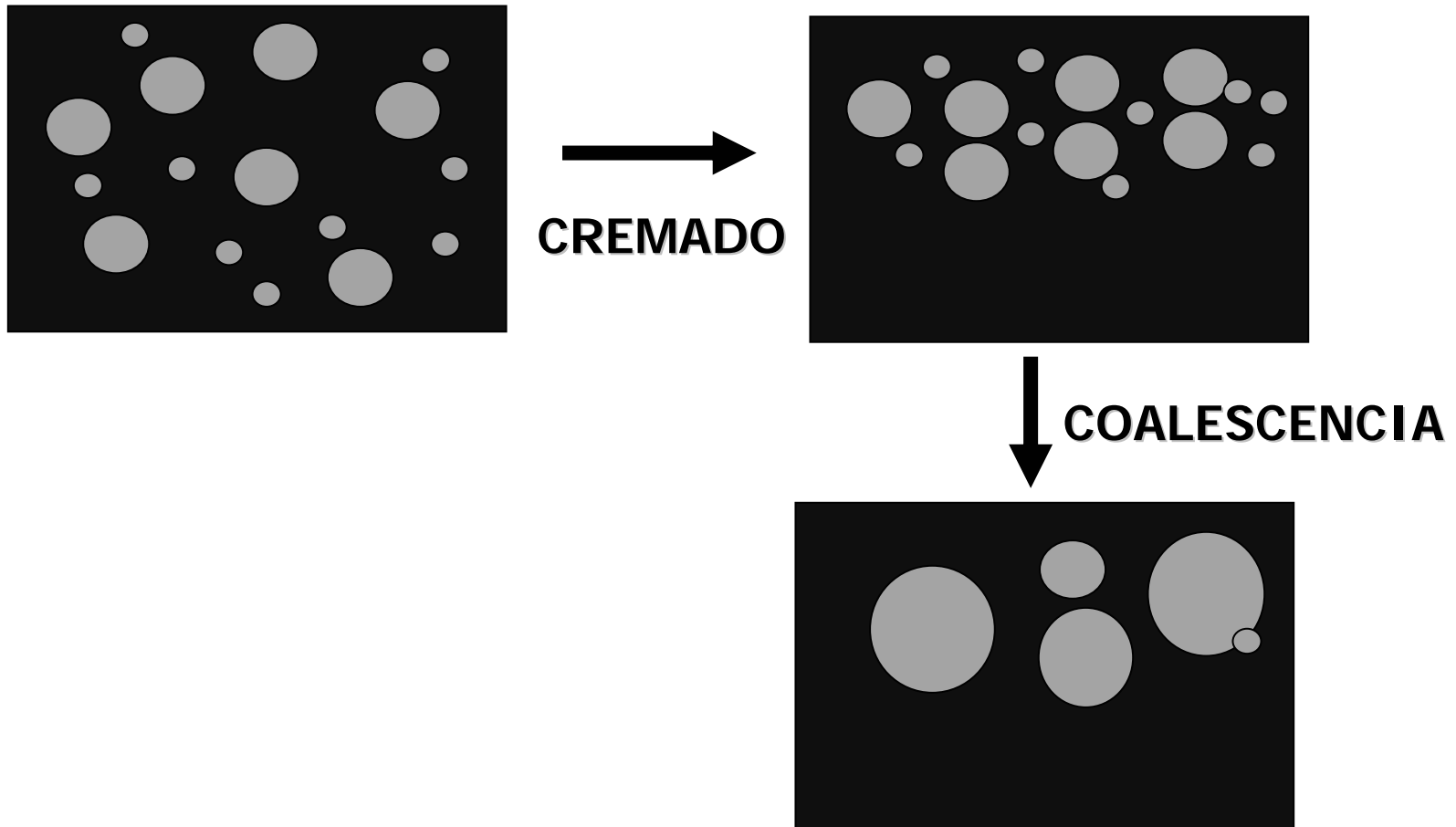
Arrows point from the variables in the equation to their definitions:  $\delta_{FI}$  and  $\delta_{FE}$  are pointed to by arrows from above, and  $\eta$  is pointed to by an arrow from below.

- Temperatura
- Emulgentes estabilizadores

Los estabilizadores se disuelven en la fase continua y aumentan su viscosidad o crean puntos de conexión, lo que restringe la movilidad de las gotas y las colisiones entre ellas y, por tanto, reduce el riesgo de coalescencia. (Ej.: polisacáridos).

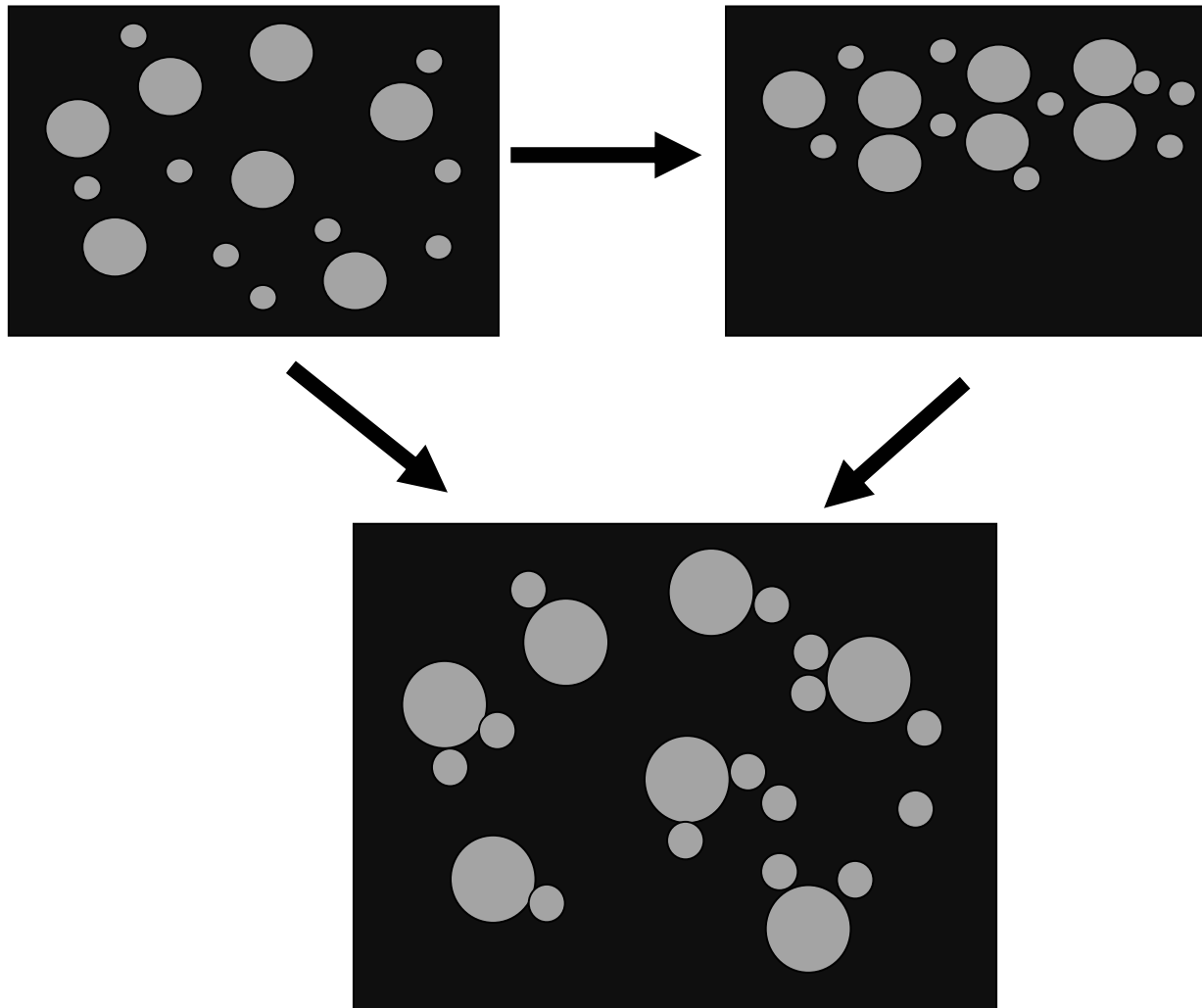
# Estabilidad física de emulsiones

## SEDIMENTACIÓN - CREMADO



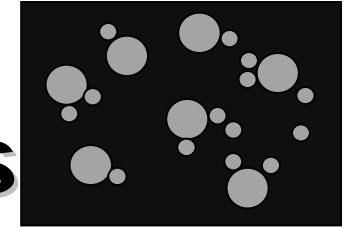
# Estabilidad física de emulsiones

## AGREGACIÓN



# Estabilidad física de emulsiones

## AGREGACIÓN



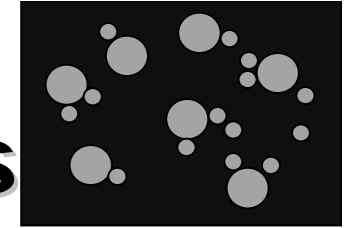
- Se origina como consecuencia de las fuerzas de atracción interparticulares.
- El tamaño de gota permanece constante y la distribución inicial se puede conseguir por agitación



Teoría de  
DLVO

# Estabilidad física de emulsiones

## AGREGACIÓN



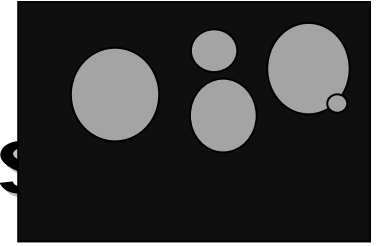
### Teoría de DLVO:

- Si caen en un mínimo secundario, dentro de los agregados las gotas permanecen separadas por una película delgada de FE. Podrá regenerarse el sistema.
- Si caen en un mínimo primario, se forman coagulos que no se podrán separar (no se regenerará la distribución de tamaño inicial).

**ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA Y ESTÉRICA**

# Estabilidad física de emulsiones

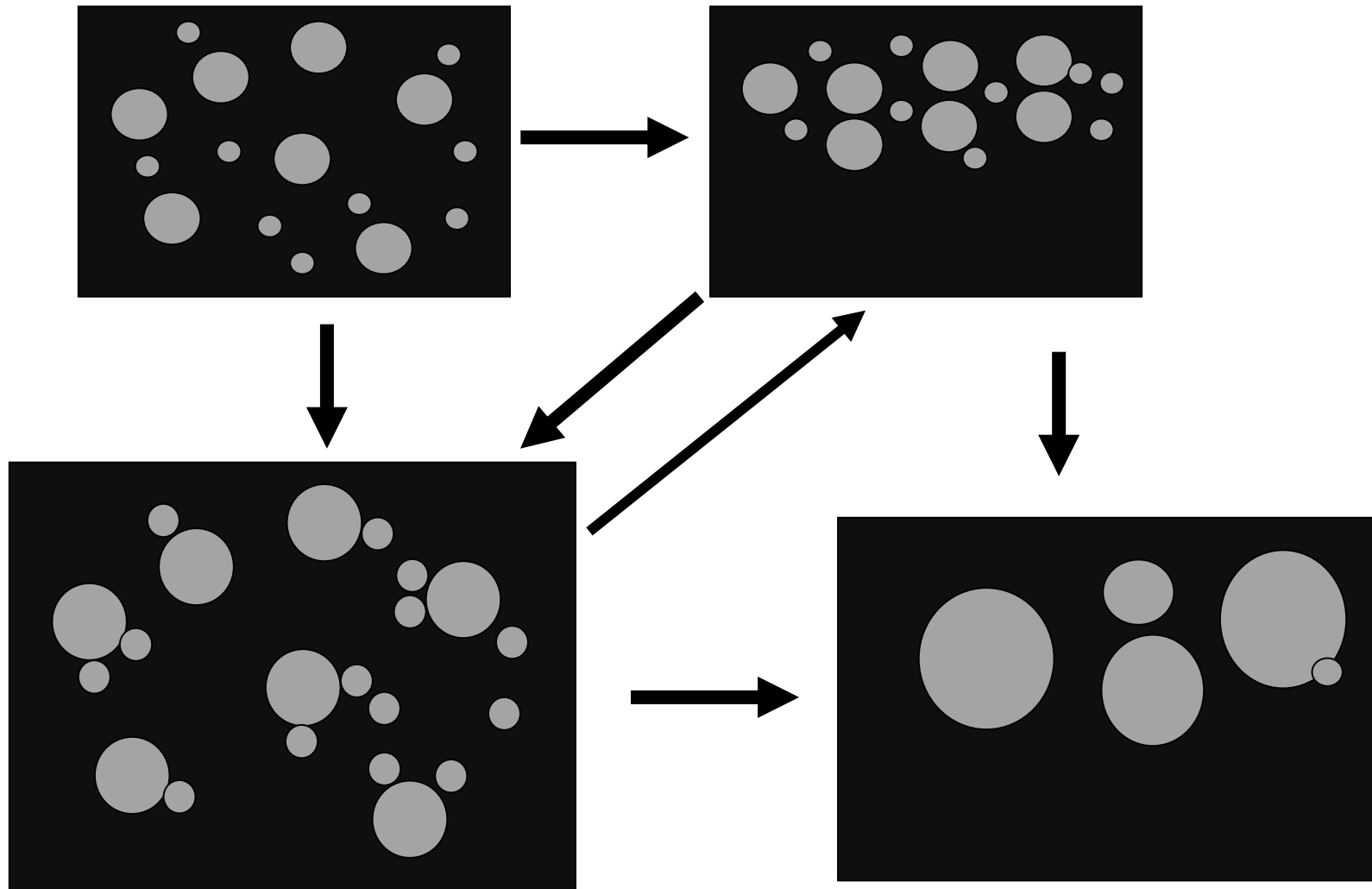
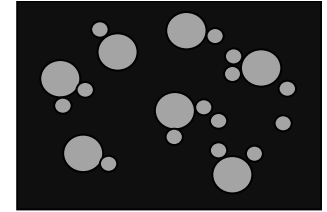
## COALESCENCIA



- COALESCENCIA de las gotas de FI:  
Se origina como consecuencia de las **TENSIÓN INTERFACIAL**.
- Causa un cambio real en la distribución de tamaño de gota,
- de forma que el tamaño inicial sólo se podrá conseguir mediante otro proceso de emulsificación.

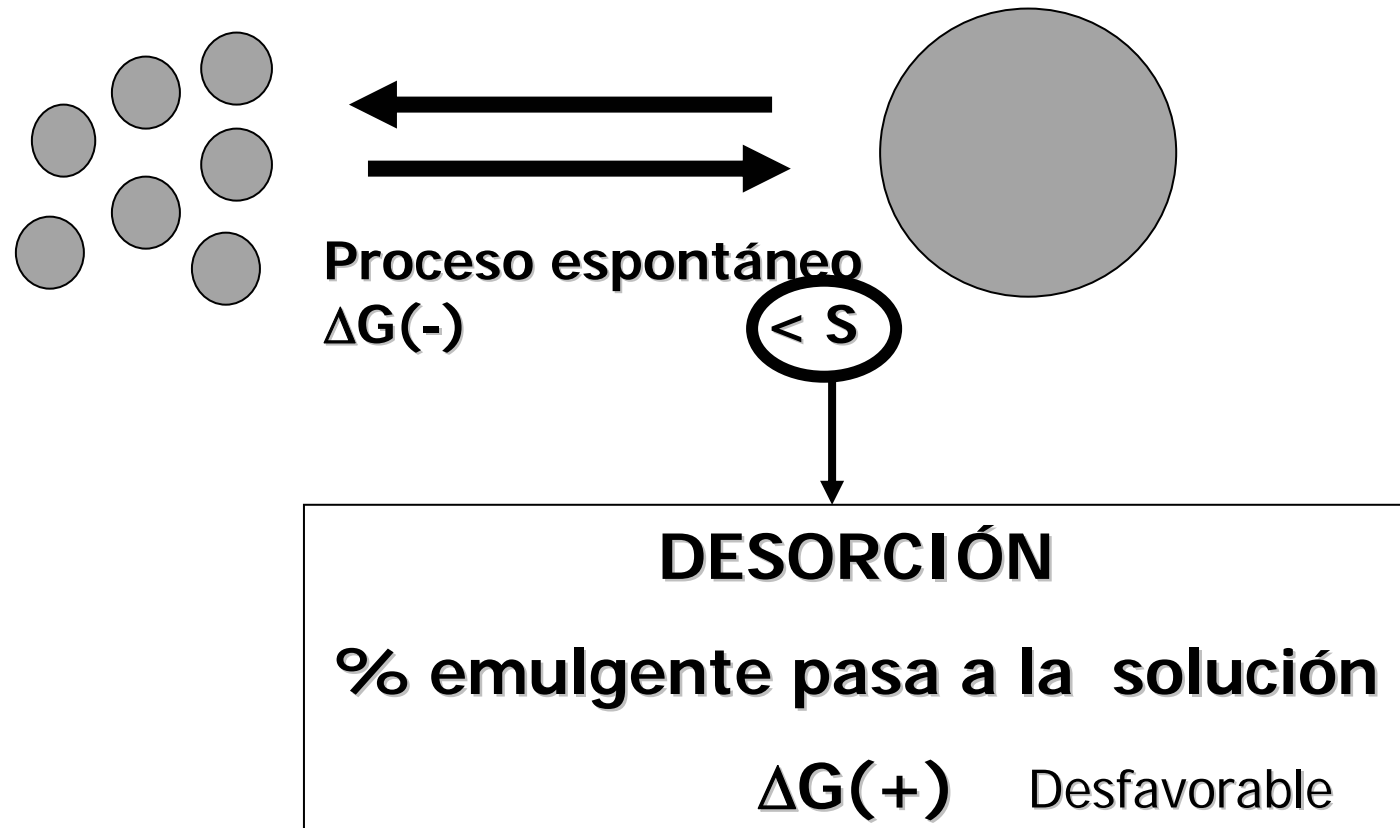
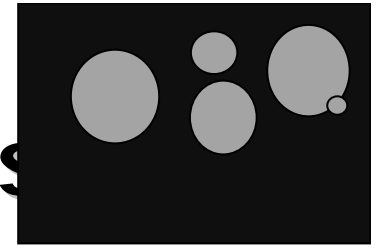
# Estabilidad física de emulsiones

## AGREGACIÓN



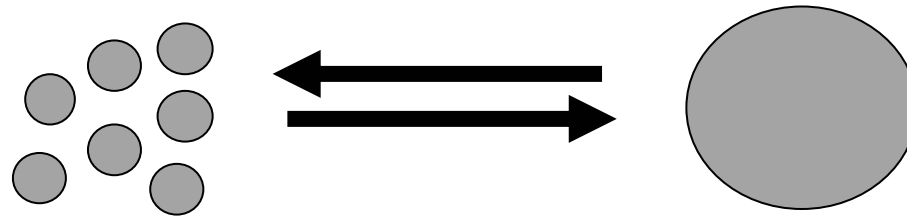
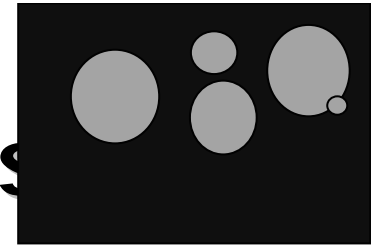
# Estabilidad física de emulsiones

## COALESCENCIA



# Estabilidad física de emulsiones

## COALESCENCIA



- Los tensioactivos se adsorben en la interfase formando una película densa alrededor de las gotas de FI. Esta película previene la coalescencia de las gotas.
- La coalescencia implica desorción de tensioactivo
- Emplear emulgentes con  $\Delta G$  adsorción  $\gg (-)$

# ¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

**CREANDO UNA  
INTERFAZ DE CALIDAD**

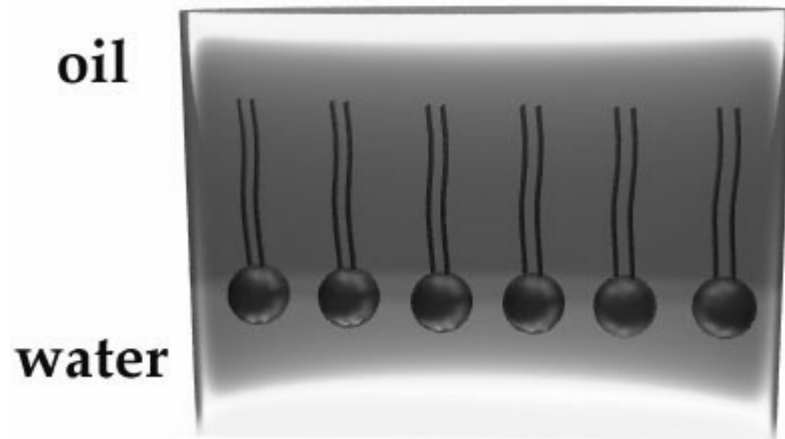
**DIFERENTES MECANISMOS DE  
AGENTES EMULSIFICANTES**



- **Impiden el acercamiento de las gotas de FI**
- **Impiden la rotura de la película interfacial**

# ¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

## 1. ESTABILIZACIÓN TERMODINÁMICA USO DE TENSIOACTIVOS



- Reducción de  $\gamma_{12}$
- Adsorción del tensioactivo en la interfaz [ $\gg \Delta G(-)$ ]
  - Gran aumento del área interfacial
  - Gran aumento de la consistencia y de la elasticidad de la interfase

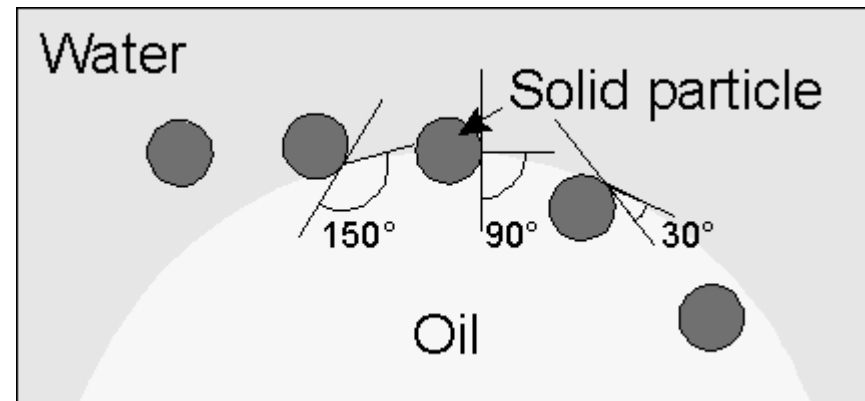
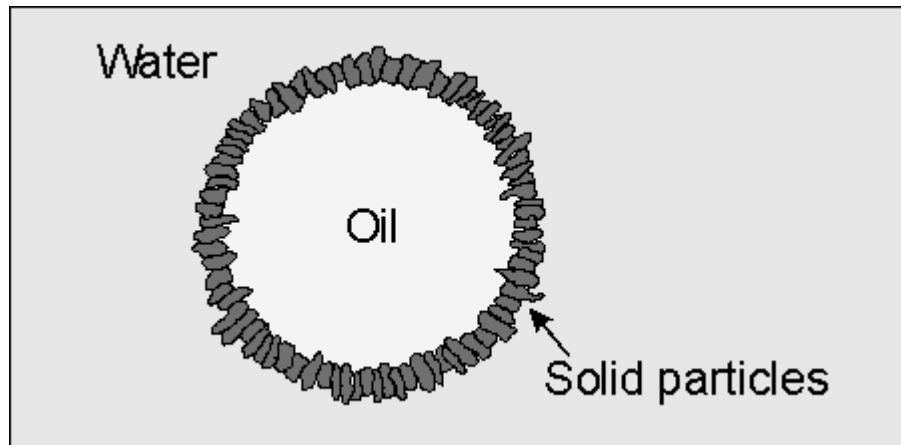
# ¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

## 2. INTERFASE FUERTE Y ELÁSTICA

- Proteínas adsorbidas en la interfaz
- Sólidos insolubles anfipáticos muy finos adsorbidos en la interfaz
- Mejor usar mezclas de tensioactivos:
  - Hidros. + Lipos.  $\longrightarrow$  Película muy densa
  - + R-OH grasos  $\longrightarrow$  Película muy flexible
- Estabilizan sin modificar  $\gamma_{12}$

# ¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

## 2. INTERFASE FUERTE Y ELÁSTICA



¿FE? Líquido en donde el sólido se humecte mejor

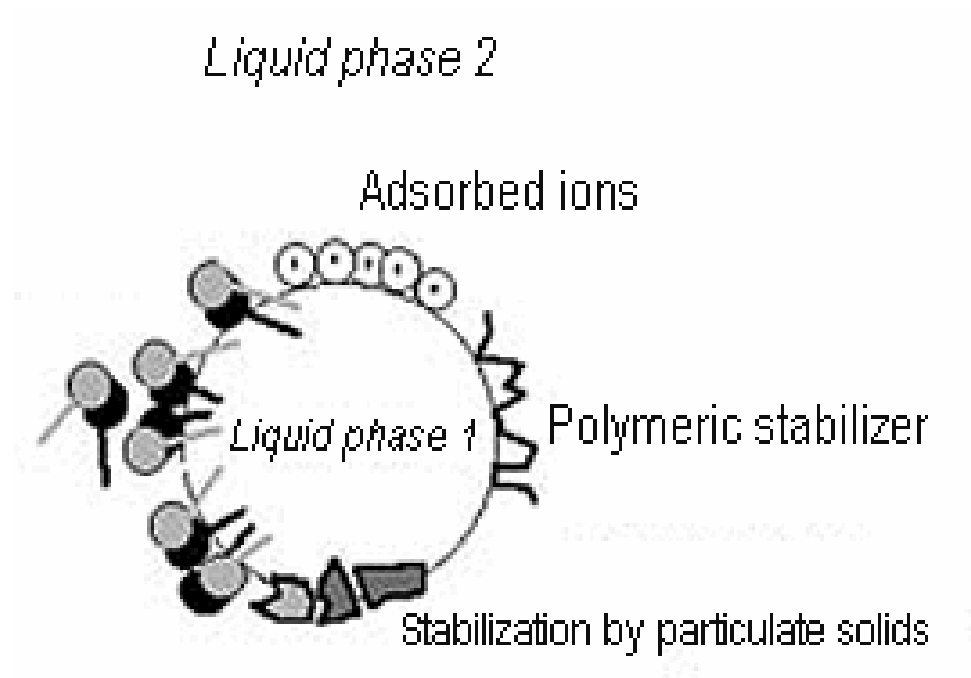
Ej.: Sales inorgánicas (hidrofilia) → O/W  
Talco (lipofilia) → W/A

# ¿CÓMO CONSEGUIR UNA EMULSIFICACIÓN CORRECTA?

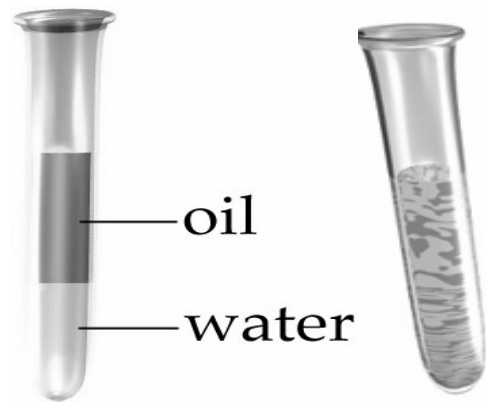
3. ESTABILIDAD ELECTROSTÁTICA  
(tensoactivos iónicos)

4. ESTABILIDAD ESTÉRICA  
(tensoactivos no iónicos)

5. CAMBIO DE PROPIEDADES REOLÓGICAS:  $\eta$



# SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO



¿FE?

La fase en la que la coalescencia se produzca a mayor velocidad

• Fase con  $> \% V \longrightarrow > n^\circ \text{ gotas} \longrightarrow > \text{colisión}$

• Existen O ( $> 50\%$ ) / W

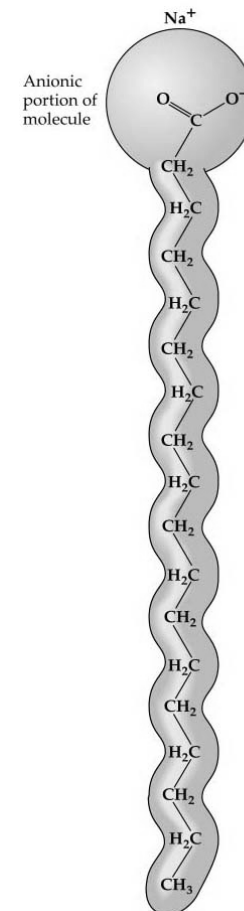


AGENTE EMULSIFICANTE

# SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

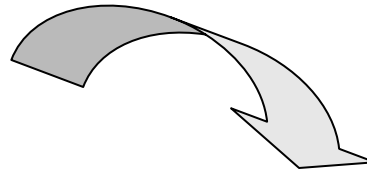
## Regla de Bancroft (empirica)

- El signo de la emulsión depende más del tensioactivo empleado que de las proporciones relativas de las fases oleosas y acuosas o de la metodología de preparación de la emulsión.
- O/W: Tensioactivo más soluble en agua que en aceite
- W/O: Tensioactivo más soluble en aceite que en agua



# SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

## Regla de Bancroft



La FE será la fase en donde el tensioactivo sea más soluble

Ej.: oleato Na (hidros.)  $\longrightarrow$  O/W  
oleato Ca (lipos.)  $\longrightarrow$  W/O

¿Existen O (> 50 %)/W?  $\longleftrightarrow$  Los grupos polares son más efectivos que los apolares



# SIGNO DE LA EMULSIÓN Y TENSIOACTIVO

Solubilidad = f(T)  $\rightarrow$  HLB = f(T)

HLB

Tensioact. no iónicos:

$A < T \rightarrow > S_{acuosa} \rightarrow O/A$

$A > T \rightarrow > S_{oleosa} \rightarrow A/O$

Determinación experimental.

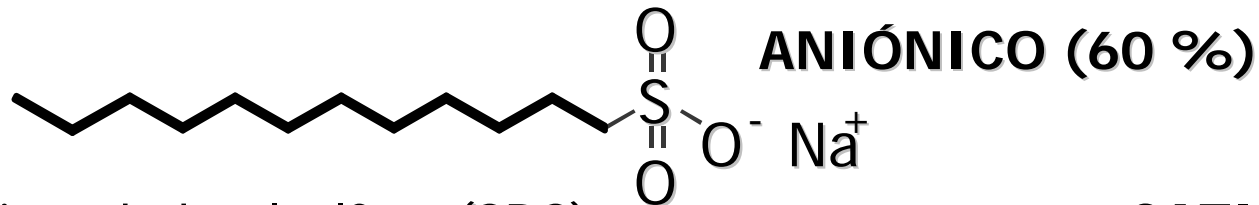
**TIP: Temperatura de Inversión de Fases**

Se determina usando cantidades iguales de fases acuosa y oleosa + 3-5% tensioactivo

O/W: tensioactivo: TIP 20 - 60 °C > que la T ambiental.

W/O: tensioactivo: TIP 10 - 40 °C < que la T ambiental.

# Clasificación de Tensioactivos

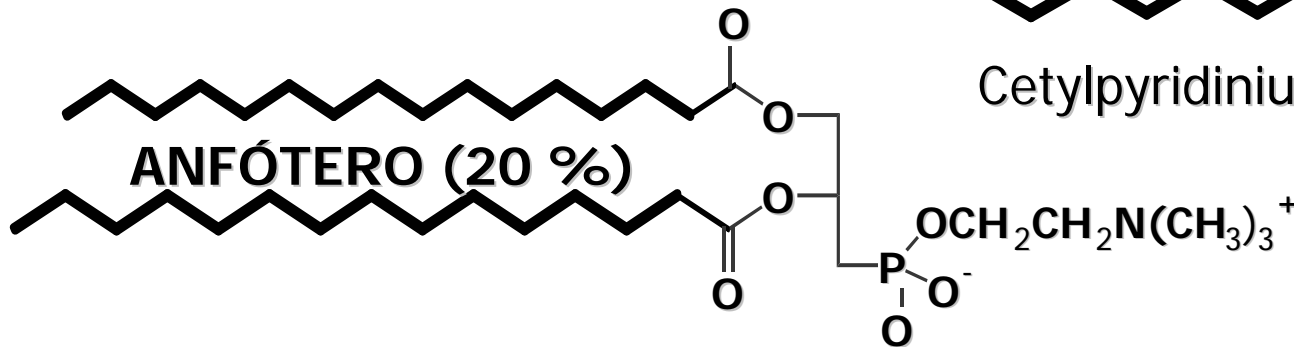


Sodium dodecylsulfate (SDS)

**CATIÓNICO (10 %)**

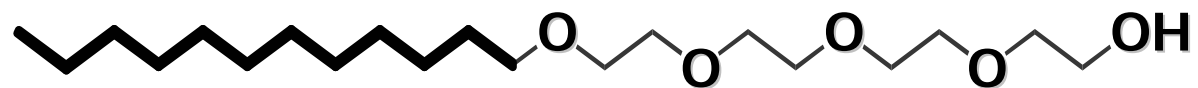


Cetylpyridinium bromide



Dipalmitoylphosphatidylcholine (lecithin)

**NO IÓNICO (10 %)**



Polyoxyethylene(4) lauryl ether (Brij 30)

# HLB

**REFERIDO AL  
TENSIOACTIVO**

HLB	USO
1 - 3.5	antiespumantes
4- 6	emulsiones W/O
7 - 9	agentes humectantes
8 - 18	emulsiones O/W
13 - 15	detergentes
15 - 40	solubilizantes

Un valor de HLB = 10 representa un punto intermedio.

**Los valores de HLB son aditivos**

# HLB

**Los valores de HLB son aditivos**

**Ejemplo:**

- **Calcular el HLB de una mezcla a partes iguales de Polisorbate 80 (HLB 15.0) y Sorbitan monoceate 80 (HLB 4.3)**

$$= 15 (1/2) + 4.3 (1/2)$$

$$= 9.65$$

# HLB - Aplicaciones

REFERIDO A LA  
FASE OLEOSA



HLB CRÍTICO

HLB del tensioactivo o mezcla de tensioactivos que implica la máxima estabilidad de una emulsión de un signo concreto, cuando se emplea determinada fase oleosa.

	HLB crítico	
	w/o	o/w
Acid, Stearic	6	15
Alcohol, Cetyl	—	15
Alcohol, Stearyl	—	14
Lanolin, Anhydrous	8	10
Oil, Cottonseed	5	10
Oil, Mineral	5	12
Petrolatum	5	12
Wax, Beeswax	4	12

# HLB

## REFERIDO A LA FASE OLEOSA

### Ejemplo:

- Calcular el HLB crítico para la fase oleosa de la siguiente emulsión O/W

Alcohol cetílico 15 g

Cera blanca 1 g

Lanolina 2 g

Tensioactivos c.s.

Glicerina 5 g

Agua 100 g

Fraction			Required HLB	
		(from reference)		
Cetyl alcohol	15	x	15/18	12.5
White wax	12	x	1/18	0.7
Lanolin	10	x	2/18	1.1

Total required HLB 14.3

# HLB

## Ejemplos:

- ¿Que HLB presenta una mezcla al 40 % de Span 60 (HLB = 4.7) y 60 % de Tween 60 (HLB = 14.9)?

- HLB de la mezcla:

$$4.7 \times 0.4 + 14.9 \times 0.6 = 10.8$$

- ¿En qué proporción se deben mezclar Span 80 (HLB = 4.3) y Tween 80 (HLB = 15.0) para obtener un valor de HLB requerido de 12.0?

$$4.3 \cdot (1-x) + 15 \cdot x = 12 \quad x = 0.72$$

72 % Tween 80 y 28 % Span 80