

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE I P H

AREA INGENIERIA QUIMICA

ESTUDIO DE LOS CAMBIOS REOLOGICOS Y MORFOLOGICOS DE
EMULSIONES MULTIPLES DEL TIPO AGUA - ACEITE - AGUA (W/O/W)
EN EL TIEMPO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN ING. QUIMICA

P R E S E N T A

GABRIEL MARTINEZ ESCAMILLA

Director de Tesis: Dr. E. Jaime Vernon Carter

México, D.F. Agosto de 2002.

INDICE GENERAL

Agradecimientos	i	
Resumen	ii	
1	Introducción	1
1.1	Emulsión sencilla	1
1.2	Emulsiones múltiples	3
1.3	Estabilidad de emulsiones	3
1.4	Uso de polímeros como agentes estabilizantes	4
1.4.1(a)	Polímeros de cadena lineal	7
1.4.1(b)	Polímeros de cadena ramificada	7
1.4.2	Goma arábica y de mezquite (usos y perspectivas)	8
1.5	Agentes tensoactivos	8
1.5.1	Clasificación de los tensoactivos	9
2	Justificación	11
3	Objetivos	12
4	Metodología	13
4.1	Materiales	13
4.2	Formulación de las emulsiones múltiples	13
4.3	Elaboración de las emulsiones múltiples	14
4.4	Evaluación de las emulsiones múltiples	15
4.4.1	Método de dilución	15
4.4.2	Tamaño de partícula	15
4.4.3	Comportamiento de flujo en las emulsiones múltiples	15
4.4.4	Determinación del módulo elástico instantáneo de las emulsiones múltiples	16
4.4.5	Morfología de las emulsiones múltiples	17
4.4.6	Determinación de la cinética de coalescencia de las emulsiones múltiples e internas	17

5	Resultados	18
	Discusión	32
6	Conclusiones	61
7	Bibliografía	63
8	Anexos	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de emulsiones	3
Tabla 2. Emulsificantes de origen natural	9
Tabla 3. Emulsificantes de origen sintético	9
Tabla 4. Composición de las emulsiones múltiples	14
Tabla 5. Crecimiento del tamaño de gota con el tiempo de añejamiento de las emulsiones múltiples de tipo agua en aceite en agua.	18
Tabla 6. Crecimiento del tamaño de gota de las emulsiones primarias o sencillas con el tiempo de añejamiento	20
Tabla 7. Cinética de coalescencia de las emulsiones múltiples	21
Tabla 8. Cinética de coalescencia de las emulsiones primarias	21
Tabla 9. Cinéticas de coalescencia de las emulsiones primaria y múltiple	55
Tabla 10. Relación de las tasas de coalescencia global e interna de emulsiones múltiples.	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Representación esquemática de emulsiones sencillas	1
Fig. 2. Representación esquemática de emulsiones múltiples	3
Fig. 3. Polímero en solución cadena lineal	7
Fig. 4. Polímero en solución cadena ramificada	7
Fig. 5. Representación esquemática del aparato experimental	16
Fig. 6. Crecimiento del tamaño externo de gota con el tiempo de añejamiento	19
Fig. 7. Crecimiento del tamaño de gota de las emulsiones primarias o sencillas con el tiempo de añejamiento	20
Fig. 8-30. Microfotografías para emulsiones múltiples GAB, GAA, GMB Y GMA.	22

Fig. 31. Comportamiento de la viscosidad aparente de emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite a $t = 0$ días de preparadas	28
Fig. 32. Comportamiento de la viscosidad aparente de emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite a $t = 24$ días de preparadas	29
Fig. 33. Comportamiento de la viscosidad aparente de emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite a $t = 43$ días de preparadas	29
Fig. 34. Comportamiento de la viscosidad aparente de emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite a una tasa de corte constante 5 r.p.m.	30
Fig. 35. Módulo elástico instantáneo de emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite	31
Fig. 36. Representación esquemática de emulsiones múltiples de tipo agua-aceite-agua	32
Fig. 37. Microfotografías de emulsiones w/o/w tomada de James A. Omotosho	38
Fig. 38. Microfotografías de emulsiones w/o/w tomada de Garti ,N. 1993	38
Fig. 39. Cinética de coalescencia global de las emulsiones múltiples	50
Fig. 40. Cinética de coalescencia de las emulsiones primarias o internas	51
Fig. 41. Representación esquemática de la goma de mezquite	67
Fig. 42. Representación esquemática de la goma de arábica	68

Agradecimientos

El autor desea agradecer el apoyo económico recibido para el desarrollo de este trabajo: Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado y por el financiamiento parcial recibido a través del convenio G 33565-B.

Al Doctor E. Jaime Vernon Carter.

Agradezco el apoyo y la orientación recibida, pero sobre todo por la paciencia y el trato de amigo que obtuve del Doctor Jaime Vernon, que con sus consejos guió el desarrollo del presente trabajo de investigación, con todo respeto a quien considero un buen amigo.

A mis maestros:

Agradezco profundamente a todos y cada uno de mis profesores, que de una u otra forma lograron forjar en mi el espíritu de lucha y de superación a cada uno de ellos gracias.

RESUMEN

En este trabajo se formularon cuatro emulsiones múltiples de tipo agua-aceite-agua con el fin de aportar conocimientos que lleven a un mejor entendimiento acerca del comportamiento de estos sistemas dispersos complejos: Todas las emulsiones estaban compuestas por 30% (p/p) de fase interna o emulsión primaria y 70% (p/p) de fase externa. La fase interna de la emulsión múltiple era una emulsión sencilla de tipo agua en aceite y la fase externa era una solución de agua con polímero (goma arábica y goma de mezquite).

En la presente investigación se formularon cuatro emulsiones múltiples con los mismos porcentajes (p/p) de fase interna fase externa y aparentemente no hay diferencia entre ellas; sin embargo, la diferencia se establece en la formulación de la fase interna o emulsión sencilla. Dos de las emulsiones internas o primarias se prepararon con una relación de 29 % (p/p) de fase dispersa en 71 % (p/p) de fase externa (emulsión primaria con fase interna baja) y dos con una relación de 49 % (p/p) fase dispersa en 51 % (p/p) de fase externa (emulsión primaria con fase interna alta).

Para preparar dos de las emulsiones múltiples, se eligieron dos emulsiones primarias, una con fase interna alta, otra con fase interna baja y se añadieron cada una de ellas a una fase acuosa externa en la cual se había incorporando goma arábica para dar origen a las emulsiones múltiples denominadas: goma arábica alta (GAA) y goma arábica baja (GAB).

De igual forma, las otras dos emulsiones primarias una con fase interna alta y otra con fase interna baja, se añadieron a una fase externa acuosa en la cual se había incorporando goma de mezquite, dando origen a las emulsiones múltiples denominadas: goma de mezquite alta (GMA) y goma de mezquite baja (GMB).

A todas las emulsiones múltiples formuladas se les determinó el tamaño volumétrico-superficial medio o Sauter de gota, con un analizador de partícula Malvern mod. 2600 (Malvern Instruments, Inglaterra); el comportamiento de flujo a distintas tasas de corte, con un viscosímetro Brookfield LVT; el modulo elástico instantáneo se realizó con un aparato diseñado en el laboratorio de la UAM-I, basado en el equipo desarrollado por Komatsu y Sherman (1974) y finalmente la morfología de las gotas por seguimiento fotográfico con el tiempo de añejamiento, este seguimiento se realizó con un microscopio óptico Nikon 104 con dispositivo HFX-35 DX, para con ello establecer la relación que existe entre el tamaño de gota, la viscosidad y el módulo elástico instantáneo y así observar cómo estas propiedades se reflejan en su aspecto físico (microfotografías).

En términos generales, los tamaños volumétricos-superficiales medios de gota fueron: (GMA) $2.97\mu\text{m}$; (GMB) $3.0\mu\text{m}$; (GAA) $5.76\mu\text{m}$ y (GAB) $4.1\mu\text{m}$. Las curvas de flujo mostraron que las emulsiones múltiples se comportan como fluidos reoadelgazantes y que con el tiempo de añejamiento la viscosidad aparente disminuye; siendo más marcado este comportamiento en las emulsiones con fase interna baja en la emulsión primaria.

El cambio en el valor relativo del módulo de elasticidad instantáneo con el tiempo de añejamiento, mostró en todos los casos, una disminución durante los primeros 10 días, después de los cuales la emulsión múltiple se estabilizaba aparentemente y después seguía un aumento a periodos de añejamiento de 20 días o más largos. Este comportamiento se asocia a los siguientes fenómenos, durante los primeros días prevalece la tasa de floculación de los glóbulos de la emulsión sobre el de coalescencia, revirtiéndose éste proceso conforme el tiempo de añejamiento transcurre.

En las emulsiones con baja concentración en la emulsión primaria, las magnitudes de los cambios reológicos (tasa de flujo y elasticidad instantánea) son mucho más marcados que en las emulsiones con alta concentración en la emulsión primaria, todos estos fenómenos se ven más marcados en los primeros 5 días y a periodos de añejamiento mas largos tienden a disminuir.

Aparentemente, la configuración de los polímeros que rodean a la emulsión, amortiguan los efectos de la presión hidrostática hacia el interior de la gota y regulan la transferencia de masa por potencial químico hacia el interior y establecen un mecanismo de pseudo equilibrio entre estos dos fenómenos que tienden a romper la emulsión.

Por último, se cuantificó la cinética de coalescencia de las emulsiones múltiples globales, mediante la tasa de cambio en la concentración numérica de gotas por mL (N_t) utilizando la ecuación de primer orden $N_t = N_0 \exp(-C t)$ Van den Tempel (1958), Omotosho (1986).

Los resultados obtenidos fueron: $10^{-6}(\text{s}^{-1})$ para GAB; $10^{-7}(\text{s}^{-1})$ para GAA; $10^{-8}(\text{s}^{-1})$ para GMB y $10^{-8}(\text{s}^{-1})$ para GMA, lo cual demuestra que las emulsiones múltiples preparadas con goma de mezquite son mucho más estables, que las emulsiones preparadas con goma arábica. Se calculó una cinética de coalescencia de las emulsiones internas a partir de un análisis de las microfotografías, y de esta forma se estableció una relación entre el comportamiento reológico de la emulsión múltiple, con la estabilidad interna y estabilidad global de la emulsión.

De lo anterior se propone que si la relación de las cinéticas de coalescencia para ambos casos (Coalescencia global / Coalescencia interna, como la Coalescencia interna / Coalescencia global), se aproxima a 1.0, la emulsión es estable; esta situación es aplicable cuando las

cinéticas de coalescencia evaluadas por separado rebasen la estabilidad de las emulsiones sencillas que es de 10^{-7} s^{-1} . Por supuesto que entre más pequeño sea el orden por separado para cada emulsión, la estabilidad aumenta considerablemente, y si la relación tiende a uno, esto garantiza estabilidad para cualquier sistema disperso complejo.

Sí la relación es igual a 1, se ha establecido un equilibrio entre las tasas internas y externas de coalescencia, este equilibrio se dió entre la presión hidrostática hacia el interior de la emulsión sencilla y el potencial químico de componentes hacia el seno de la emulsión múltiple, aquí se pide únicamente que las cinéticas por separado sean 10^{-7} s^{-1} o menores.

1 INTRODUCCIÓN

Definición y clasificación de emulsiones.

En la naturaleza existen dispersiones coloidales que están constituidas por dos fases que son inmiscibles, éstas pueden ser de dos tipos líquido-líquido o líquido-sólido, las primeras se denominan emulsiones y las segundas suspensiones.

1.1 EMULSIÓN SENCILLA

Al agitar energicamente dos líquidos inmiscibles, por ejemplo aceite (O) y agua (W) se obtiene la dispersión de uno de ellos en forma de pequeñas gotas distribuidas en el seno del otro, a este tipo de sistemas líquidos se les denomina emulsión. Estos sistemas pueden presentar dos tipos de emulsión uno denominado aceite en agua (O/W) y otro agua en aceite (W/O) (Fig. 1); donde, la fase dispersa está constituida por el primero de los líquidos que se nombran. A este tipo de emulsión se le denomina emulsión sencilla.



Fig. 1. Representación esquemática de emulsiones sencillas

En la actualidad existe otro tipo de emulsión, denominada múltiple, que ha llamado la atención de fabricantes e investigadores de estos sistemas, el interés reciente de su estudio radica, en que dichas emulsiones pueden ser empleadas en procesos de separación de hidrocarburos, tratamiento de agua, inmovilización de enzimas, entre otros procesos.

Las emulsiones múltiples o dobles están formadas por tres fases cuyas combinaciones pueden ser agua en aceite en agua (W/O/W) y aceite en agua en aceite (O/W/O), la primera combinación se considera como emulsión de tipo aceite en agua, la segunda es de tipo agua en aceite; en cada una de ellas la fase dispersa contiene a su vez pequeñas gotas de fase continua, dispersas en su interior. Dichos sistemas han sido observados desde principios del siglo pasado; sin embargo, el

problema al que se han enfrentado estas dispersiones es que las fases que componen la dispersión tienden a separarse espontáneamente después de un tiempo de reposo, por lo cual se dice que son inestables. Por tal motivo los estudios que se realizan recientemente se encuentran enfocados a determinar, los factores que provocan la inestabilidad de estos sistemas dispersos complejos. Entre los mecanismos de inestabilidad que se han estudiado para las emulsiones múltiples de tipo W/O/W, se encuentran los siguientes:

- a).- coalescencia de las gotas acuosas en la fase interna
- b).- coalescencia de las gotas de aceite
- c).- ruptura de la película de aceite que separa a las fases acuosas interna y externa.

Los mecanismos de inestabilidad antes mencionados pueden ocurrir en forma simultánea o en forma consecutiva. Para determinar la estabilidad de emulsiones múltiples se han desarrollado varias técnicas como son: ataque de electrón libre, distribución de tamaño de gota y cambios en viscosidad, entre otros. Sin embargo, no se ha reportado un método absoluto para poder determinar la estabilidad de las emulsiones múltiples, como es el caso de la tasa de coalescencia ó la cinética de coalescencia de la dispersión. Las técnicas antes mencionadas solo dan una aproximación de estabilidad en estos sistemas dispersos complejos.

Los datos informados en la literatura^(1, 2, 3), solo se refieren a emulsiones múltiples que emplean como agentes emulsificantes y estabilizantes a mezclas de agentes tensoactivos sintéticos de bajo peso molecular; en estas emulsiones los mecanismos de inestabilidad han sido atribuidos a la relación entre el tamaño de gotas de la fase interna y de la emulsión total, también a los gradientes de presión osmótica que causan una disminución en el grosor de la fase continua y un hinchamiento de las gotas de la emulsión interna, ocasionando con ello la coalescencia de las gotas de la emulsión interna^(4, 5). Muy pocos de estos estudios se refieren a la estabilidad de emulsiones múltiples que incorporan como agentes emulsificantes y estabilizantes a biopolímeros⁽⁶⁾ y agentes tensoactivos de bajo peso molecular, que es el caso de productos elaborados a nivel comercial; no obstante, ninguno de los estudios propone un método para evaluar la estabilidad de la emulsión múltiple.

1.2 EMULSIONES MÚLTIPLES

Las emulsiones múltiples están constituidas por tres fases que pueden ser: agua en aceite en agua (W/O/W), o aceite en agua en aceite (O/W/O) (Fig. 2) (Tabla 1).



Fig. 2. Representación esquemática de emulsiones múltiples.

Tabla 1. CLASIFICACIÓN DE EMULSIONES

Tipo de emulsión	Fase dispersa	Fase continua	Denominación
Emulsión sencilla	aceite	agua	aceite-en-agua (O/W)
	agua	aceite	agua-en-aceite (W/O)
Emulsión múltiple	W/O	agua	agua-en-aceite-en-agua (W/O/W)
	O/W	aceite	aceite-en-agua-en-aceite(O/W/O)

1.3 ESTABILIDAD DE EMULSIONES

Una emulsión es una dispersión y como tal tiene una alta energía libre, la cual se asocia con el número de gotas en la dispersión; a mayor número de gotas mayor es la energía libre del sistema, lo que significa que el número de gotas en la emulsión es directamente proporcional al área interfacial entre los líquidos inmiscibles que forman la emulsión, y como todo sistema termodinámico energéticamente tiende al equilibrio el cual se encuentra cuando el sistema se encuentra en un estado de mínima energía; en las emulsiones esto se logra cuando las dos fases están totalmente separadas, es decir cuando el área interfacial o de contacto es mínima, en tal caso en una emulsión donde existe un número considerable de gotas estas tienden a juntarse y disminuir con esto el área interfacial y de forma simultanea la energía libre de la emulsión. La fuerza que origina la reducción del área interfacial se llama tensión superficial se ha observado que la tensión superficial o interfacial entre dos líquidos inmiscibles disminuye cuando las densidades de los dos líquidos tiende a ser igual; con lo anterior puedo decir que si la tensión interfacial entre los dos líquidos disminuye entonces el sistema permanece como dispersión. El

término de tensión superficial se utiliza ampliamente para identificar el esfuerzo aparente en la capa superficial de un líquido, la cual actúa como una membrana sometida a tracción y puede dar origen a una diferencia de presión a través de la superficie del líquido; la tensión superficial es una energía asociada con cualquier interfase fluido - fluido. Cuando se preparan emulsiones, donde se desea mantener la dispersión de una fase dentro de otra durante largo tiempo, es necesario introducir dentro del sistema un tercer componente, denominado agente tensoactivo, que es un componente que reduce la tensión interfacial, actúa como estabilizante y neutraliza las distintas fuerzas de naturaleza química o mecánica que tienden a desestabilizar la emulsión⁽⁷⁾.

Existe una teoría de estabilidad de coloides desarrollada por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek⁽⁸⁾, denominada teoría D.L.V.O, que es muy importante para el estudio de estabilidad de emulsiones. La teoría antes mencionada señala que la estabilidad de dispersiones liofóbicas coloidales contra la floculación, depende de las fuerzas de interacción entre las gotas de una emulsión; es decir, de la repulsión electrostática entre dobles capas eléctricas de signos iguales y de las fuerzas de atracción de London-Van der Waals. Estas fuerzas pueden influir en la probabilidad de acercamiento entre dos partículas, actuando bajo la influencia del movimiento browniano. Además, la teoría señala que estas fuerzas son independientes en su origen, por lo que se les puede evaluar por separado. Sin embargo, la teoría D.L.V.O. fue desarrollada para dispersiones *inorgánicas* sencillas, y por tanto puede ser que no sea aplicable a dispersiones orgánicas, como lo son las gotas de aceite estabilizadas con agentes poliméricos. Otra situación importante es que la teoría D.L.V.O. explica la estabilidad de dispersiones inorgánicas estabilizadas con agentes sintéticos de bajo peso molecular; mientras que las dispersiones de agua y aceite son estabilizadas con agentes poliméricos de alto peso molecular, lo cual puede alterar el mecanismo de estabilidad. Con base en lo antes expuesto, la teoría D.L.V.O, no es recomendable utilizarla en un estudio completo de estabilidad de emulsiones múltiples.

1.4 USO DE POLÍMEROS COMO AGENTES ESTABILIZANTES

Investigaciones realizadas por Vernon-Carter y Sherman^(9, 10), muestran que la estabilidad de emulsiones sencillas de tipo O/W, no puede ser explicada únicamente por efectos de viscosidad; en tal caso un mecanismo básico para la estabilización es el estérico, el cual es creado por una capa de polímero adsorbido en la interfase^(11, 12, 13, 14). En ese sentido las emulsiones múltiples estabilizadas con biopolímeros como lo son la goma arábica y la goma de mezquite, pueden ser

estables desde un punto de vista de agregación y algunos factores que contribuyen a dicha estabilidad, son la barrera energética y la barrera mecánica:

La barrera energética de origen eléctrico, tiene influencia en la tasa a la cual las gotas individuales de la emulsión se juntan formando redes tridimensionales y provocando con esta situación el fenómeno de floculación que es una forma de destrucción de la dispersión.

La barrera mecánica que se genera por el polímero (goma guar, xantana entre otras) adsorbido alrededor de las gotas de la fase dispersa el cual fortalece la resistencia a la ruptura y consecuentemente, disminuye la tasa a la cual, las gotas adyacentes se unen al romperse la película de emulsificante alrededor de ellas, para formar una gota de mayor tamaño (coalescencia); con el uso de polímeros en la elaboración de emulsiones, el sistema está gobernada por las propiedades del polímero en solución, lo cual puede ser una alternativa importante para favorecer la estabilidad de las emulsiones múltiple. Cuando se utilizan estos polímeros en dispersiones acuosas, la estabilidad se ve afectada por el grado de ionización de la cadena macromolecular, originando un aumento en su carga neta y así, las cargas vecinas del mismo tipo se rechazan, obligando a la cadena a extenderse, provocando con ello un mayor volumen hidrodinámico de la emulsión y un aumento de viscosidad, adicionalmente se deben tomar en cuenta las causas de las interacciones adicionales^(15, 16, 17), ya que las partículas coloidales envueltas en polímeros no-iónicos, presentan estabilidad, debido a una barrera de energía potencial de repulsión formada entre las partículas, la cual equilibra las fuerzas de van der Waals entre los núcleos de las mismas, del mismo modo, una carga de macromoléculas adsorbidas en la superficie de las gotas previene el acercamiento de éstas en pares, en las cuales sus fuerzas de atracción van der Waals sería suficiente para que apareciera la coagulación. Esta barrera mecánico estructural o estérica⁽⁸⁾, es un factor de estabilización, relacionado con la adsorción de sustancias tensoactivas macromoleculares y de bajo peso molecular, que reducen la tensión interfacial en la superficie de la gota al adherirse a ella; así, la estructura y las propiedades mecánicas de tales capas son capaces de asegurar la estabilidad entre las partículas de la fase dispersa. Dicha barrera aparece durante la adsorción de las moléculas de sustancias tensoactivas, las cuales para el límite dado de separación de las fases, pueden acusar una actividad superficial débil, pero son capaces de formar una capa estructural geliforme en la interfase, cuya estructura tridimensional similar a la de un gel, la capa geliforme puede formarse en disoluciones cuando la concentración de sustancias macromoleculares con estructuras complejas es suficiente.

La barrera mecánico estructural tiene las siguientes características:

- 1.- La capa macromolecular adsorbida en la superficie de la gota reduce la tensión interfacial entre el medio de dispersión y la gota, con lo cual permite mayor estabilidad a la dispersión.
- 2.- Resistencia mecánica y viscosidad elevadas, en otras palabras, capacidad para oponerse a la deformación y destrucción de la interfase, así como la suficiente movilidad de la gota, que asegure la reparación de los defectos de la capa macromolecular que aparecen casualmente.

Un rasgo importante de la barrera mecánico estructural lo representan las propiedades reológicas de las capas interfaciales que condicionan los efectos termodinámicos (aparición de la elasticidad) e hidrodinámicos (viscosidad elevada), durante la estabilización. Para que la capa interfacial pueda proteger a las partículas dispersas y prevenir su cohesión, debe ser capaz de resistir y de desalojar la acción de aquellas tensiones en las zonas de contacto de la interfase entre las partículas, durante las colisiones. Lo anterior significa que para asegurar la estabilización debe existir en la dispersión una buena adsorción en la superficie de la gota y formar una estructura que posea viscosidad y resistencia mecánica elevadas, y que al mismo tiempo sea capaz de recuperarse con suficiente rapidez; es decir, que pueda relajarse rápidamente.

Las características antes mencionadas pueden ser proporcionadas por polímeros de alto peso molecular (gomas); sin embargo, estas gomas modifican las propiedades reológicas de los fluidos a los que se añaden, debido a que sus dispersiones acuosas son muy viscosas. Cabe mencionar que cuando las moléculas de los polímeros presentan grandes ramificaciones, se hacen más compactos y las dimensiones promedio de la macromolécula son inferiores a las que tendría una macromolécula lineal del mismo peso molecular. Lo anterior provoca una disminución en la viscosidad y propicia mayor estabilidad, debido a que las gotas de la dispersión no se encuentran en estado de contacto permanente que provocaría floculación y más tarde coalescencia de la dispersión.

Entre los polímeros con mayores ramificaciones y alto peso molecular se encuentran las gomas de mezquite y arábica, las cuales en disolución acuosa, presentan viscosidades bajas con respecto de otros polímeros^(18, 19, 20).

1.4.1 a).- POLÍMEROS DE CADENA LINEAL.

El polisacárido o polímero de cadena lineal que se utiliza en la preparación de la dispersión, se encuentra en la disolución en una forma extendida (Fig. 3), con escasa tendencia a enrollarse, por lo cual las moléculas se mantienen rígidas y giran en el disolvente barriendo eficazmente un gran volumen esférico. La viscosidad aparente de este tipo de disoluciones de polímeros es relativamente grande, en relación con su peso molecular, y esta viscosidad aumenta rápidamente con la concentración de polímero. Si los polisacáridos son neutros, la viscosidad aparente de la dispersión apenas se ve afectada por el pH o las sales, a menos que las moléculas de polisacáridos lineales giren, entren en colisión, y desprendan cierta cantidad de agua que provoque la aglomeración de las moléculas y un aumento de tamaño en las gotas dispersas para finalmente acabar precipitando^(21, 22).

1.4.1 b).- POLÍMEROS DE CADENA RAMIFICADA.

Los polisacáridos neutros ramificados, diluidos en fase acuosa (Fig. 4), muestran viscosidad aparente, inferior a la que exhiben los polímeros de cadena lineal de igual peso molecular. Lo anterior se debe a que los polisacáridos ramificados ocupan mucho menos volumen que los lineales; cuando estos polímeros ramificados entran en colisión pueden engancharse y si la concentración es suficientemente alta, forman un gel. Como las moléculas en este tipo de polímero no encajan suficientemente bien, la asociación no es excesiva y raras veces precipitan de un modo espontáneo, como sucede a los polímeros lineales^(21, 22).

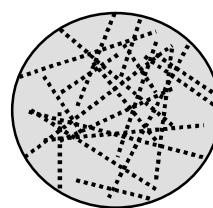
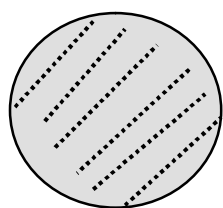


Fig. 3. Polímero en dispersión cadena lineal. Fig. 4. Polímeros en dispersión cadena ramificada

1.4.2 GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE (USOS Y PERSPECTIVAS)

La goma arábiga es el hidrocoloide natural más extensamente utilizado en el mundo por sus propiedades como agente emulsificante; su aplicación es muy versátil y frecuente en la industria alimentaria y farmacéutica, entre otras. La mayor cantidad de goma arábiga que se comercializa en el mundo proviene de la *Acacia senegal* la cual crece principalmente en Sudán por lo que su importación resulta costosa. Debido a esta situación, investigaciones recientes están enfocadas a sustituir a la goma arábiga por otros polímeros.

Estudios realizados por Vemon-Carter et al^(13, 23, 24, 25), muestran que la goma de mezquite puede sustituir aceptablemente a la goma arábiga; además, este polímero se obtiene de un arbusto que crece con abundancia en el territorio nacional, por lo que su uso en la industria puede traer beneficios económicos importantes.

Los análisis químicos practicados a la goma de mezquite (*Prosopis juliflora*), indican que ésta es una sal de un polisacárido ácido altamente ramificado, constituido principalmente por residuos de L-arabinosa, D-galactosa, ácido 4-O-metil-D-glucorónico y L-ramnosa^(26, 27) (Anexo A); mientras que la goma arábiga (*Acacia senegal*) se encuentra constituida por los mismos grupos que integran a la goma de mezquite, pero en otras relaciones molares^(10, 11) (Anexo B). Ambas gomas tienen una pequeña fracción proteínica (2-7%) asociada covalentemente a la fracción polisacárida^(11, 12, 14, 20), que les confiere alta capacidad emulsificante^(14, 28, 29, 30). Dado que la goma de mezquite difiere de la arábiga en su estructura molecular y no es utilizada frecuentemente en la industria como lo es la goma arábiga; es necesario que se realicen pruebas reológicas que permitan describir las propiedades químicas y mecánicas que la goma de mezquite proporciona a los productos con él elaborados y permita ver su posible aplicación; en este caso se utilizó para preparar emulsiones múltiples.

Los estudios de esta tesis se realizaron para comprender mejor los mecanismos por los cuales la goma arábiga y la goma de mezquite estabilizan a las emulsiones múltiples; para tratar de establecer un parámetro empírico de estabilidad, y finalmente pensar en la posibilidad de utilizar a la goma de mezquite como aditivo en sustitución de la goma arábiga en la industria.

1.5. AGENTES TENSOACTIVOS

Los agentes tensoactivos son aditivos de origen natural o sintético. Cuando estos aditivos se utilizan en la preparación de emulsiones reciben el nombre de emulsificantes, las características

de estos compuestos es que constan de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, estas dos características permiten al tensoactivo mantener unidos a dos o más compuestos inmiscibles (agua, aceite, etc.)^(31, 32, 33).

Cuando se adiciona un emulsificante a una de las fases de una emulsión se formara una película de emulsificante alrededor de cada gota. La naturaleza química y la concentración tienen gran influencia sobre la viscosidad aparente; una viscosidad elevada son el resultado de una concentración de emulsificante relativamente alta^(31, 32).

1.5.1 Clasificación de los tensoactivos

Existen varios criterios para clasificar un agente tensoactivo: 1) Por su carga, 2) Por su solubilidad, 3) Por su grupo químico; por la cantidad tan importante que existen de estos compuestos solo se revisara el primero de ellos⁽³¹⁾.

1) Por su carga los emulsificantes se clasifican en a) iónicos y b) no iónicos

- a) Los iónicos se subdividen en aniónicos y catiónicos dependiendo de la naturaleza iónica de la parte activa del emulsificante (Tabla 2 y 3). Los catiónicos no se usan en alimentos, por lo que solo se revisaron los aniónicos.
- b) Los no iónicos son completamente covalentes, no muestran tendencia a la ionización y presentan un comportamiento muy estable a diferentes pH y a la variación en el contenido de electrolitos no les afecta (Tabla 2 y 3).

Tabla 2. EMULSIFICANTES DE ORIGEN NATURAL

Iónicos	Lecitina Sales biliares
no iónicos	Saponinas Monoglicéridos

Tabla 3. EMULSIFICANTES DE ORIGEN SINTÉTICO

Iónicos	Acil lactatos Jabones Dioctil sulfonato de sodio
No iónicos	Monoestearato de propilenglicol Mono y diglicéridos Esteres de sorbitan Esteres de poliglicerol Esteres etoxilados

Los emulsificantes pueden ser dispersados en agua debido a que una parte de su molécula esta constituida por un grupo polar, pero también es posible dispersarlo en aceite, debido a que la parte covalente de la molécula es un grupo no polar. La medida en que un emulsificante es mas hidrofílico o lipofílico se puede determinar por el método HLB (balance hidrofílico-lipofílico). El valor del HLB se reporta entre 0-20, en donde cero representa un producto 100% soluble en aceite y veinte un producto 100% soluble en agua, un valor de 10 representa a un grupo 50% soluble en agua y 50% soluble en aceite. Al respecto una mezcla de emulsificantes, uno lipofílico y otro hidrofílico se reporta como más eficaz para la estabilización de una emulsión ya que esta mezcla de agentes reduce la tensión superficial entre los dos compuestos⁽³¹⁾.

2 JUSTIFICACION

Día a día las emulsiones múltiples son usadas cada vez con mayor frecuencia, sobre todo en la industria alimenticia y farmacéutica; sin embargo existe escasa información acerca de sus propiedades funcionales y estabilidad. Las investigaciones que existen sobre emulsiones múltiples^(34, 35, 36, 37, 38), reportan que las sustancias utilizadas para su estabilización son en unos casos mezclas de tensoactivos sintéticos de bajo peso molecular y en otros polímeros de alto peso molecular. No obstante, dichas investigaciones no se refieren a mezclas de polímeros con agentes tensoactivos de bajo peso molecular que en la práctica son usados en la industria mencionada; dichas investigaciones tampoco proponen un método para evaluar la estabilidad de emulsiones múltiples en el cual se utilice a las cinéticas de coalescencia, como método importante para determinar la estabilidad de las emulsiones múltiples. En general las investigaciones en este rubro solo reportan estudios de estabilidad utilizando como parámetros a los cambios en la viscosidad y el tamaño de gota en el tiempo.

Por lo tanto, si deseamos mayor información acerca de las condiciones en las cuales las emulsiones de tipo múltiple, presentan o garantizan estabilidad, es importante seguir investigando en este tema de tal manera que se pueda potenciar la producción conservación y comercialización de las emulsiones múltiples. En este sentido el objetivo de la presente investigación radica en estudiar la posibilidad de sustituir a la goma arábica que es utilizada en productos alimenticios o farmacéuticos por la goma de mezquite; ya que la primera es importada y resulta costosa en cambio la goma de mezquite es un producto mexicano obtenido de una planta que crece en abundancia en el territorio nacional y que su precio en el mercado no es excesivo en comparación con el de la goma arábica. El resultado de usar a la goma de mezquite como sustituto de la goma arábica traería consigo una disminución de costos en la elaboración de productos en los cuales se utiliza a ésta goma. Además se obtendría información valiosa como lo es saber de las propiedades reológicas y morfológicas que presentan las emulsiones múltiples, al ser elaboradas con goma de mezquite y como estas propiedades favorecerían o no, la estabilidad de dichas emulsiones. Para lo cual se utilizaría a la cinética de coalescencia como método para determinar su estabilidad, método que no ha sido usado para el estudio de estabilidad. Cuyo resultado sería una fuente de información importante en futuras investigaciones, además se proyectaría el empleo de la goma de mezquite en otros campos de la industria.

3 OBJETIVO GENERAL

Determinar los cambios reológicos, morfológicos y algunos factores que intervienen en la estabilidad de las emulsiones múltiples, utilizando como agentes emulsificantes a mezclas de tensoactivos con goma de mezquite o goma arábica.

Objetivos particulares:

- * Formular emulsiones múltiples del tipo agua-aceite-agua estableciendo la relación fase interna - fase externa, y la relación de concentraciones entre agentes emulsificantes.
- * Determinar las propiedades de flujo y el módulo elástico instantáneo de las emulsiones múltiples.
- * Realizar un seguimiento visual a través de microscopio de microfotografías para observar los cambios morfológicos con el tiempo, de las emulsiones múltiples preparadas
- * Establecer parámetros empíricos que permitan distinguir entre emulsión estable e inestable.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIALES

Goma de mezquite (*Prosopis juliflora*) recolectada manualmente en forma de lágrimas, en el Estado de San Luis Potosí, y purificada como propone Vernon-Carter et al⁽¹⁷⁾, goma arábica secada por aspersión (*Acacia senegal*) (Colloids Naturels, Francia), aceite de girasol (Aceite de casa, México), ácido cítrico (J.T. Baker, México), benzoato de sodio (J.T. Baker, México), Sorbac 80 o monoestearato de sorbitán (Arancia, México), Polisorbac 40 o polioxialquileno derivado de monooleato de sorbitán (Arancia, México), colorante natural hidrosoluble extracto de cochinilla 5291S (Warner Jenkinson, México) y agua destilada.

4.2 FORMULACION DE EMULSIONES MULTIPLES

Con base en estudios realizados por Villagomez^(5, 39), se formularon 4 emulsiones múltiples del tipo agua en aceite en agua (W/O/W):

Las cuatro emulsiones múltiples (W/O/W) estuvieron constituidas por 30 % (p/p) de fase interna o emulsión primaria y 70 % (p/p) de fase externa. La fase interna fue una emulsión de tipo agua en aceite y la fase externa era una disolución acuosa del polímero (goma arábica o de mezquite).

De las emulsiones internas o primarias se prepararon dos para cada polímero, una con una relación de 29 % (p/p) de fase dispersa en 71 % (p/p) de fase externa (emulsión primaria con fase interna baja) y una con una relación de 49 % (p/p) fase dispersa en 51 % (p/p) de fase externa (emulsión primaria con fase interna alta).

Dos emulsiones primarias de goma arábica, una con fase interna alta, y la otra con fase interna baja, se añadieron a una fase acuosa externa en la cual se había incorporado goma arábica para dar origen a las emulsiones múltiples (GAA) y (GAB), respectivamente. De igual forma, otras dos emulsiones primarias con fase interna baja y fase interna alta, se añadieron a una fase externa acuosa en la cual se había incorporado goma de mezquite, dando origen a las emulsiones múltiples (GMB) y (GMA), respectivamente.

En la Tabla 4 se dan los detalles de la composición de las 4 emulsiones múltiples formadas.

Tabla. 4. COMPOSICIÓN DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES.

COMPONENTES (g)	EMULSIÓN MÚLTIPLE (100 g)			
	GAB	GAA	GMB	GMA
EMULSIÓN INTERNA				
Agua	8.6	14.6	8.6	14.6
Colorante	0.1	0.1	0.1	0.1
Polisorbac 40	0.3	0.3	0.3	0.3
Sorbac 80	1.2	1.2	1.2	1.2
Aceite de girasol	19.8	13.8	19.8	13.8
FASE EXTERNA				
Agua	58.5	58.5	58.5	58.5
Goma de mezquite	---	---	10.5	10.5
Goma arábica	10.5	10.5	---	---
Benzoato de sodio	0.8	0.8	0.8	0.8
Ácido cítrico	0.2	0.2	0.2	0.2

GAB, GAA, GMB, GMA, son las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica fase interna baja, goma arábica fase interna alta, goma de mezquite fase interna baja y goma de mezquite fase interna alta respectivamente.

4.3 ELABORACIÓN DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES.

Las emulsiones múltiples se prepararon siguiendo un procedimiento en dos etapas.

1ª Etapa

A la fase continua, aceite de girasol de la emulsión interna, se le agregaron el Polisorbac 40 y el Sorbac 80, se agito de forma manual hasta obtener una mezcla homogénea. La fase interna (agua + colorante) se agregó gota a gota con agitación constante de 6400 r.p.m. a la fase continua, hasta obtener la emulsión interna W/O, la cual fue homogenizada durante 3 min., utilizando un homogenizador Silverson 4LR (Inglaterra) a una velocidad de 6400 r.p.m.

2ª Etapa

La emulsión interna W/O se agregó a una disolución acuosa de goma de mezquite o de goma arábica, gota a gota con agitación continua de 600 rpm y a una temperatura de 22°C, durante 3min., hasta obtener la emulsión múltiple W/O/W.

Todas las emulsiones múltiples obtenidas, tenían una concentración de 1.5% (p/p) de agentes tensoactivos, 10.5 % (p/p) de concentración de agente polimérico (gomas).

4.4 EVALUACIÓN DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES

4.4.1 Método de dilución

Se tomaron 2 mL., de emulsión primaria y se diluyeron en 20 mL., de agua y otros 2 mL., de emulsión primaria se diluyeron en 20 mL., de aceite. Si la emulsión se diluye en agua, es de tipo aceite en agua (O/W); mientras que si se diluye en aceite es de tipo agua en aceite (W/O). Además se observó con un microscopio óptico Nikon 104 (Japón) con dispositivo de microfotografía Nikon HFX-35 DX para verificar visualmente que se tratara de una emulsión sencilla.

El procedimiento descrito antes se aplicó a las emulsiones múltiples.

4.4.2. Tamaño de partícula

El tamaño volumétrico superficial medio ($D_{2,3}$) o Sauter de las emulsiones múltiples, se determinó a 25°C, utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern, mod. 2600 (Malvern Instruments, Inglaterra) $D_{3,2}$ ha sido definido por Komatsu y Sherman⁽⁴⁰⁾ como:

$$D_{3,2} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$$

Donde n_i es el número de gotas con diámetro d_i (Anexo C).

4.4.3 Comportamiento de flujo de las emulsiones múltiples.

La viscosidad de las emulsiones múltiples se midió a 25°C en un viscosímetro Brookfield LVT. Se realizaron dos tipos de determinaciones: a) Las emulsiones después de 24 h de formadas fueron sometidas a diferentes velocidades rotacionales de corte (1-9 r.p.m.) y b) El cambio en viscosidad con el tiempo de añejamiento se midió cada 24 hrs, a una velocidad rotacional constante (5 r.p.m.) (Anexo D).

4.4.4. Determinación del módulo elástico instantáneo de las emulsiones múltiples.

La determinación del módulo elástico instantáneo de las emulsiones múltiples se realizó con un aparato diseñado en el laboratorio (UAM-I) (Fig. 5), basado en el equipo desarrollado por Komatsu y Sherman⁽⁴⁰⁾.

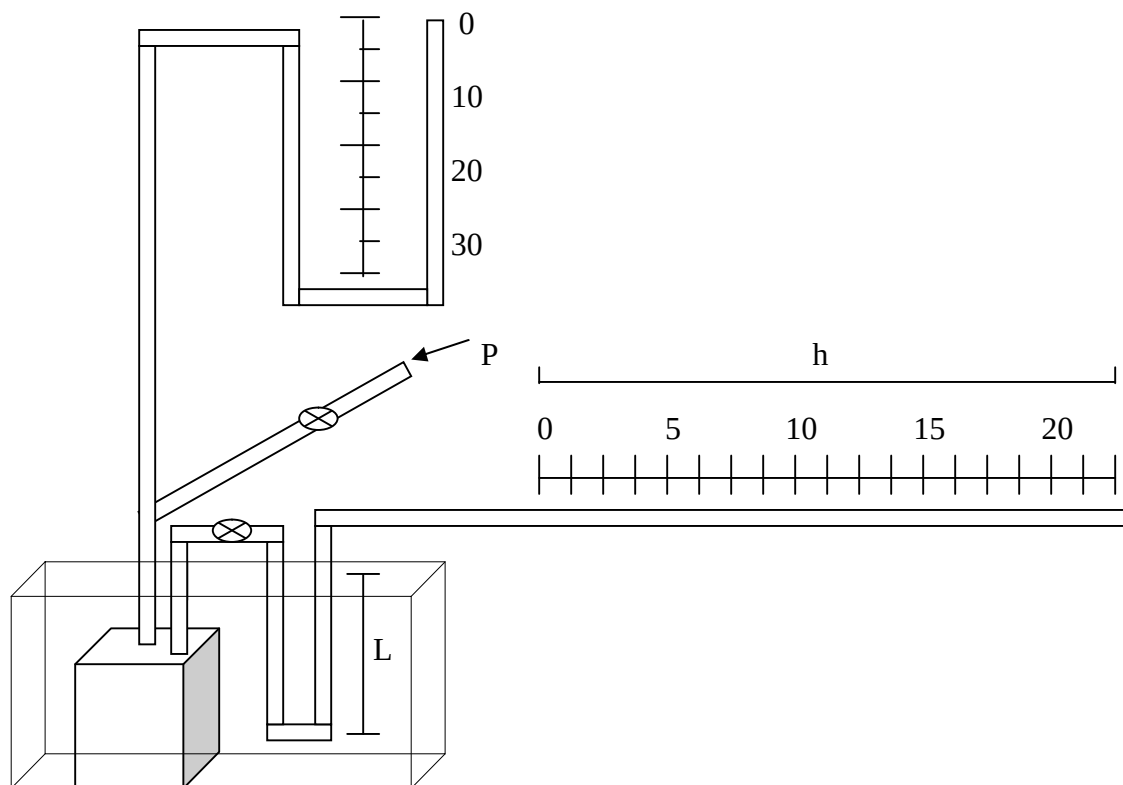


Fig. 5 Representación esquemática del aparato experimental para determinar el módulo elástico instantáneo de las emulsiones

Funcionamiento del aparato experimental

En un tubo en "U" se introduce la emulsión múltiple. El tubo en "U" por un extremo se conecta a un capilar que contiene un colorante disuelto en un solvente inmiscible con la emulsión. Por el otro extremo se conecta a un tanque lleno de aire a presión y a temperatura constante de 22°C. Al abrir la llave que conecta el recipiente de aire con el tubo en "U", se aplica una presión P a la superficie de la emulsión múltiple, la cual se ve sujeta a un esfuerzo cortante contra las paredes del tubo en "U". Como la presión aplicada es muy baja, la deformación de la emulsión se mide

con el desplazamiento del colorante en el capilar desde un punto de referencia hasta aquel observado instantáneamente (Anexo E).

El módulo elástico (G) de la emulsión múltiple esta dado por ⁽²¹⁾:

$$G = PR^4 / [8 L r^2 h]$$

donde: R = radio del recipiente (m), r = radio del capilar (m), L = altura de la emulsión (m), P = presión de aire (Pa), h = desplazamiento del colorante en el tubo capilar (m).

4.4.5. Morfología de las emulsiones múltiples.

Las emulsiones múltiples se mantuvieron a 22° C y fueron observadas cada 24 horas durante 45 días, con un microscopio óptico Nikon 104 (Japón), y se les hizo un seguimiento fotográfico con ayuda de un dispositivo Nikon HFX-35 DX, para determinar posibles cambios morfológicos con el tiempo de añejamiento.

A partir de las microfotografías obtenidas, utilizando los factores de aumento adecuados se determinaron los tamaños medios de partícula de la emulsión primaria en el tiempo.

4.4.6. Determinación de la cinética de coalescencia de las emulsiones múltiples y sencillas.

La constante de la tasa de coalescencia (C) se derivó de la tasa de cambio en la concentración numérica de gotas por mL (N_t) de la emulsión múltiple y de la emulsión sencilla, la constante se determinó cada 24 horas durante 45 días, y se utilizó la ecuación de primer orden ^(40, 41):

$$N_t = N_o \exp (- C t)$$

y

$$N_t = 6 \phi / D_{3,2}^3(t)$$

donde: ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa, $D_{3,2}$ es el tamaño volumétrico superficial medio de gotas y N_o es el número de gotas inicial a $t = 0$, (Anexo F).

5 RESULTADOS

Tamaño de gota y cinética de coalescencia

Las cuatro formulaciones empleadas produjeron emulsiones múltiples W/O/W caracterizadas por una emulsión interna o primaria conteniendo una sola gota de fase acuosa interna. A este tipo de emulsiones se les denomina tipo A ⁽⁶⁾.

El tamaño volumétrico superficial medio (Sauter) de las emulsiones múltiples inicial, así como su variación con el tiempo de añejamiento fue afectado por la fracción volumétrica de la emulsión primaria ($\phi_{w/o}$) y por el tipo de agente polimérico (goma arábica o de mezquite) utilizado como emulsificante secundario en la segunda etapa de emulsificación (Tabla 5, Fig. 6).

Tabla 5. Crecimiento del tamaño de gota con el tiempo de añejamiento de las emulsiones múltiples de tipo agua en aceite en agua.

TIEMPO (DIAS)	Diámetro (μ m) GAB	Diámetro (μ m) GMB	Diámetro (μ m) GAA	Diámetro (μ m) GMA
0	4.10	3	5.76	2.97
1	4.50	3.02	5.86	2.97
2	5.35	3.03	5.69	2.97
6	6.09	3.02	5.77	2.98
10	6.52	3.17	5.76	3.17
16	10.04	3.02	6.50	3.22
23	12.02	3.02	7.24	3.29
30	16.02	3.02	8.32	3.07
36	26.57	3.04	10.67	3.07
43	27.12	3.04	12.53	3.04

El tamaño de gota de las emulsiones W/O/W preparadas con goma de mezquite fue menor que el exhibido por las emulsiones que contenían goma arábica, independientemente de la $\phi_{w/o}$ empleada. Un mayor $\phi_{w/o}$ originó un tamaño inicial de gota mayor en la emulsión W/O/W. Al usar goma arábica (GA); en donde para $\phi_{w/o} = 0.49$ el $D_{3,2} = 5.76\mu\text{m}$, mientras que para $\phi_{w/o} = 0.29$ el $D_{3,2} = 4.10\mu\text{m}$ (tabla 3), dicha variación no fue encontrada, con el tiempo de añejamiento se comportan al revés, las GAB tienen mayor tamaño que las GAA, incluyendo las emulsiones

W/O/W, con goma de mezquite (GM) (tabla 5). El cambio en $D_{3,2}$ en el **tiempo** también fue mayor en las emulsiones W/O/W estabilizadas con GA que con GM (tabla 5, figura 6).

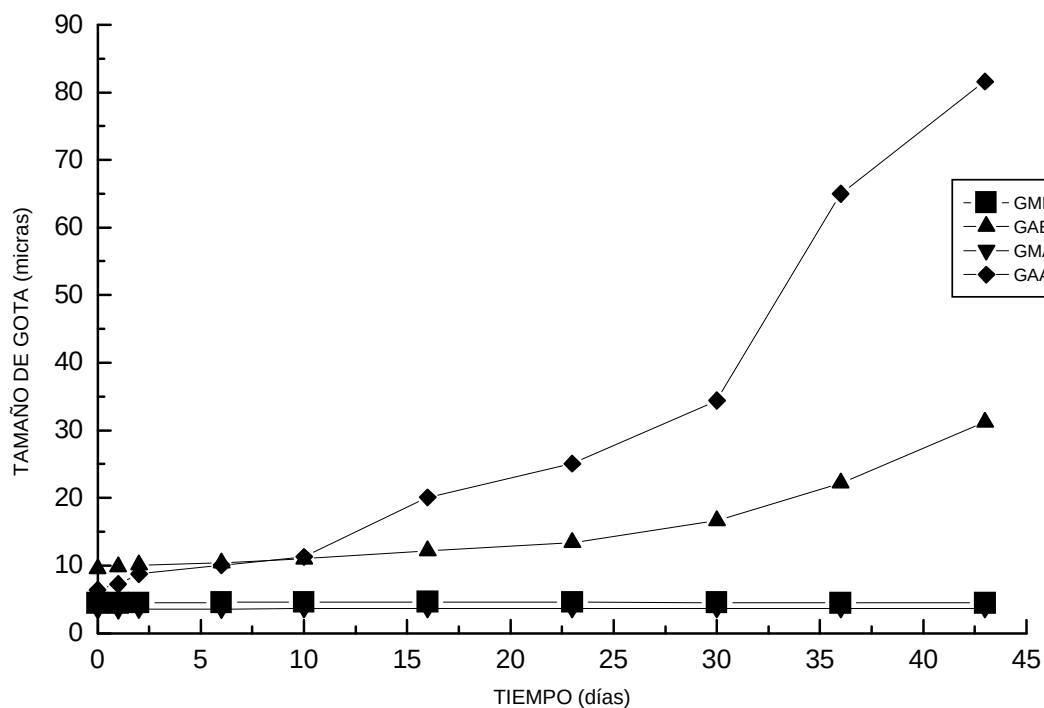


Fig. 6 CRECIMIENTO DEL TAMAÑO EXTERNO DE GOTA CON EL TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE EMULSIONES MULTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARABIGA Y DE MEZQUITE

En la Tabla 6, se muestran los tamaños de gota de las emulsiones primarias. El valor de la concentración de $\phi_{w/o}$, como el tipo de los agentes poliméricos utilizados en la segunda etapa de emulsificación, afectaron el tamaño inicial de glóbulo y también su cambio en el tiempo (Fig. 7).

Tabla 6. Crecimiento del tamaño de gota de las emulsiones primarias o sencillas con el tiempo de añejamiento

TIEMPO (DÍAS)	Diámetro (μm) GAB	Diámetro (μm) GAA	Diámetro (μm) GMB	Diámetro (μm) GMA
0	2.39	2.03	1.49	1.29
1	2.54	2.31	1.46	1.39
2	2.85	3.20	1.65	1.19
6	3.25	3.36	1.51	1.29
10	3.49	3.50	1.61	1.29
16	4.35	4.43	1.66	1.39
23	6.40	5.16	1.66	1.29
30	8.54	6.24	1.66	1.29
36	11.17	8.61	1.66	1.29
43	14.46	10.4	1.66	1.29

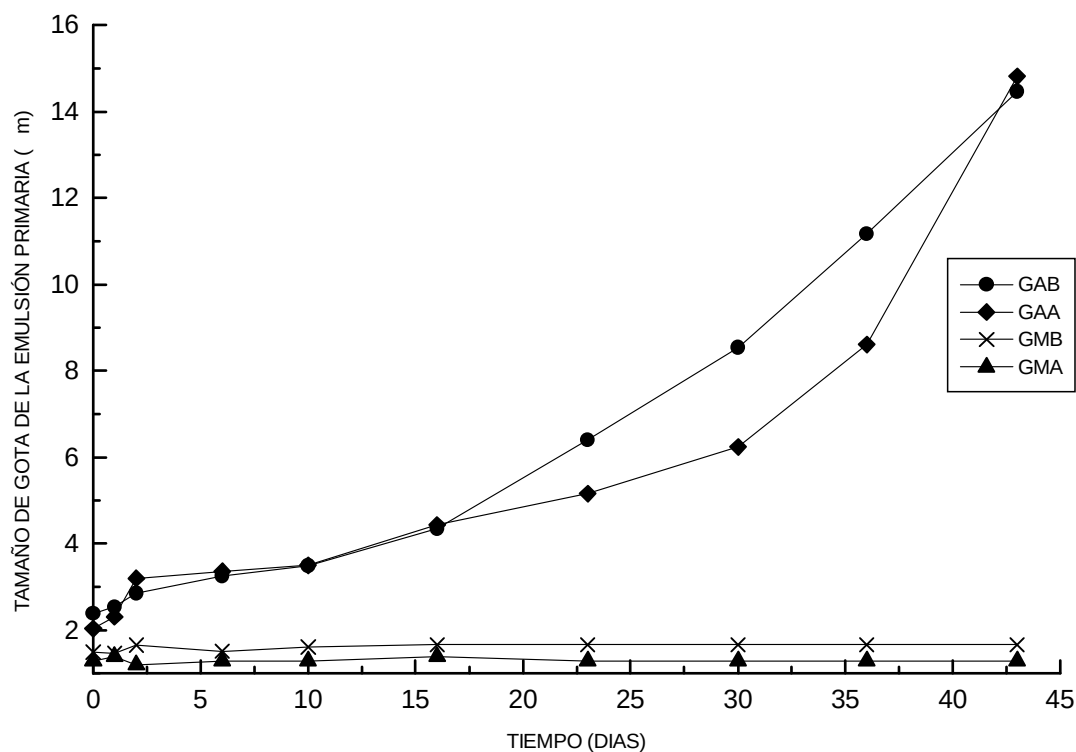


Fig. 7 CRECIMIENTO DEL TAMAÑO DE GOTA DE LAS EMULSIONES PRIMARIAS EN EL TIEMPO

Cuando se empleó GA, el $D_{3,2}$ inicial de la emulsión W/O/W fue menor cuando $\phi_{w/o}$ fue menor, pero lo contrario se observó con GM. Sin embargo independientemente del polímero utilizado, la tasa de coalescencia (Tabla 7) de las emulsiones W/O/W fue menor cuando $\phi_{w/o}$ fue mayor, pero se observa para la múltiple y no para la interna

Tabla 7. Cinética de coalescencia de las emulsiones múltiples W/O/W

EMULSION	C (s ⁻¹)
GAB	1.55×10^{-6}
GAA	8.76×10^{-7}
GMB	3.8×10^{-8}
GMA	2.5×10^{-8}

Para la tasa de coalescencia de las emulsiones primarias, el uso solo de una mezcla de agentes tensoactivos de bajo peso molecular (Tween 40 y Span 80) trajo como consecuencia, que para una $\phi_w = 0.49$ se presentó un tamaño de gota $D_{3,2} = 3.65 \mu m$ y para $\phi_w = 0.29$ $D_{3,2} = 2.19 \mu m$ para GA; $\phi_w = 0.49$ $D_{3,2} = 1.29 \mu m$ y para $\phi_w = 0.29$ $D_{3,2} = 1.49 \mu m$ para GM.

Sin embargo a pesar de estas diferencias cabe señalar que las tendencias de coalescencia son aproximadamente las mismas.

Se midió el tamaño Sauter de glóbulo y se encontró que la tasa de coalescencia (Tabla 8) de las emulsiones W/O fue menor cuando ϕ_w fue mayor, y la cinética para la emulsión con goma de mezquite es aproximadamente constante.

Tabla 8. Cinéticas de coalescencia de las emulsiones primarias.

EMULSION	C (s ⁻¹)
GAB	3.61×10^{-5}
GAA	2.73×10^{-5}
GMB	1.33×10^{-7}
GMA	1.49×10^{-7}

A continuación se presentan las microfotografías de las emulsiones múltiples que se prepararon en este trabajo Fig. 8-30

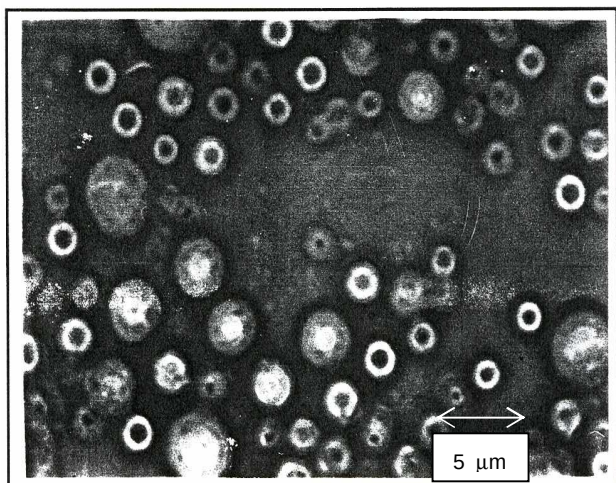


Fig. 8 GAB, a $t = 0$ días

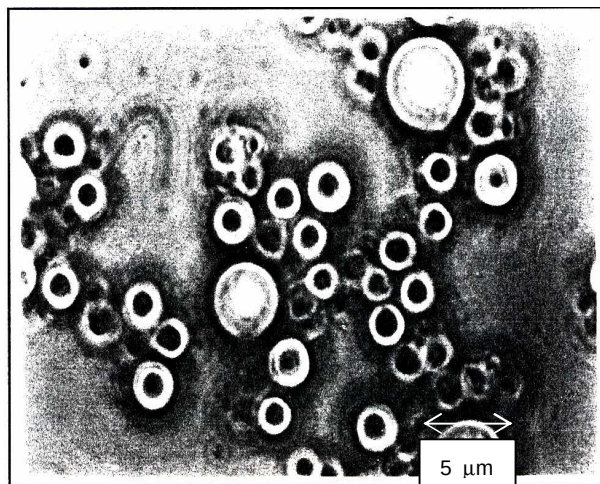


Fig. 6(b) Fotografía de emulsión múltiple GAA a $t=0$ días

Fig. 9 GAA, a $t = 0$ días

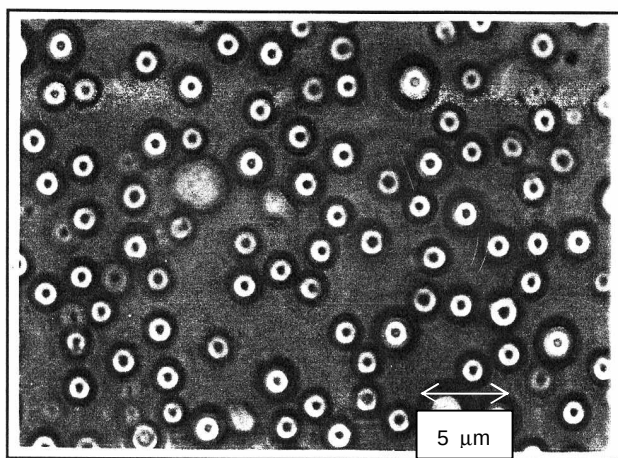


Fig. 6(c) Fotografía de emulsión múltiple GMB a $t=0$ días

Fig. 10 GMB, a $t = 0$ días

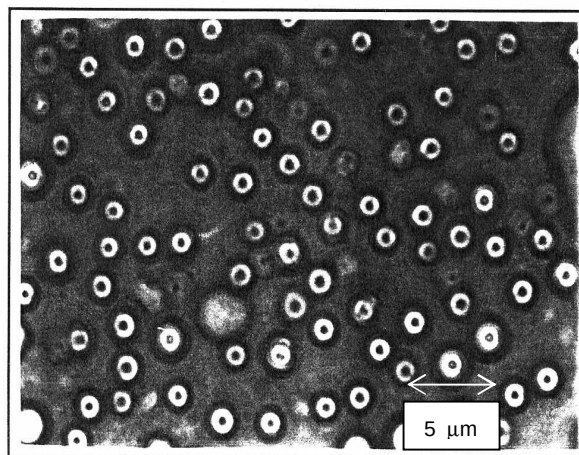


Fig. 11 GMA, a $t = 0$ días

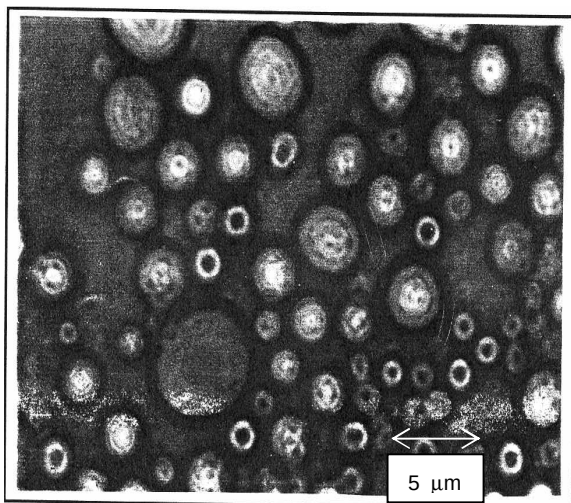


Fig. 12 GAB, a $t = 2$ días

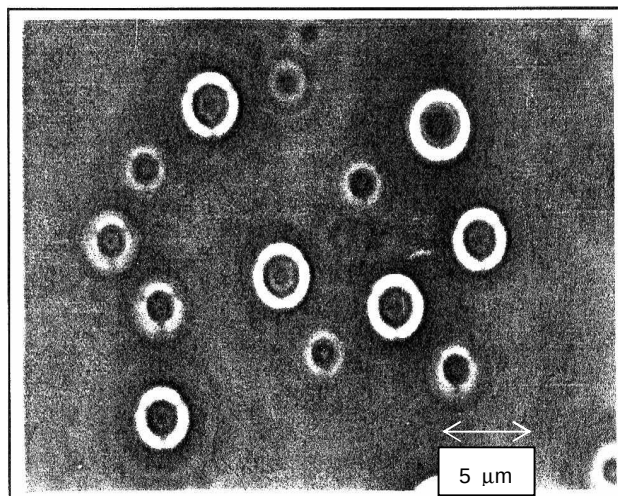


Fig. 13 GAB, a $t = 2$ días

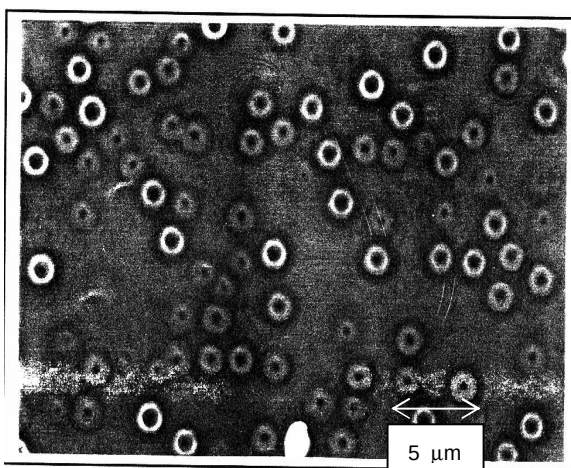


Fig. 14 GMB, a $t = 2$ días

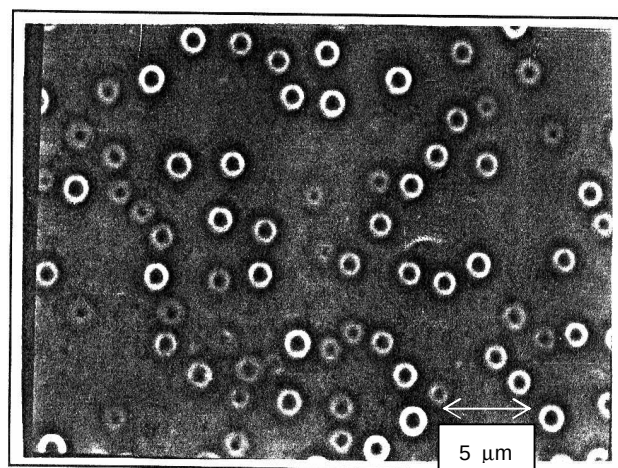


Fig. 15 GMA, a $t = 2$ días

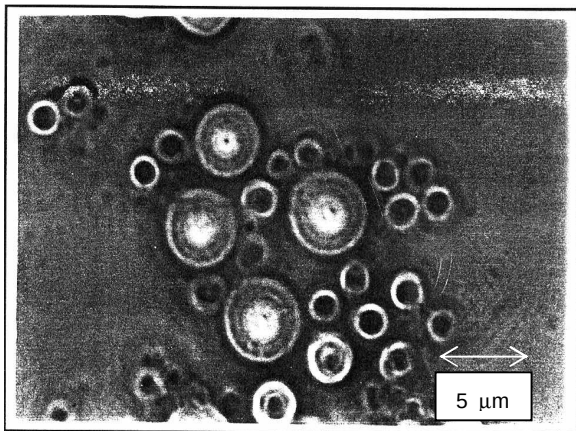


Fig. 16 GAB, a $t = 10$ días

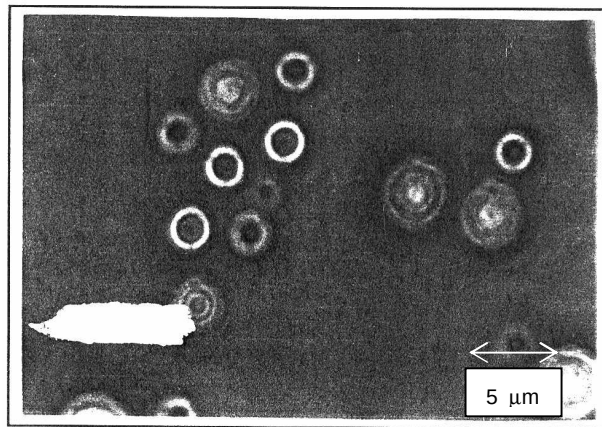


Fig. 17 GAA, a $t = 10$ día

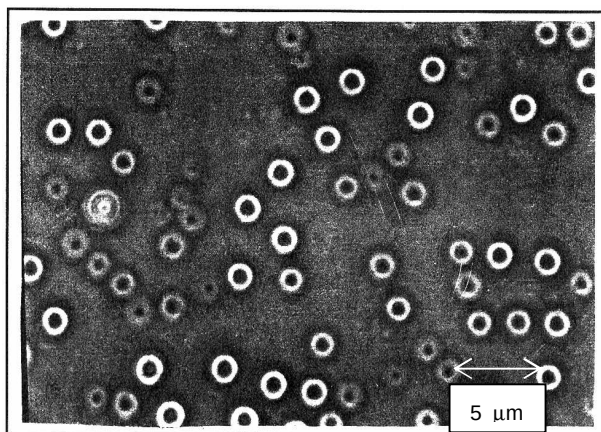


Fig. 6(k) Fotografía de emulsión múltiple GMB a $t=10$ días

Fig. 18 GMB, a $t = 10$ días

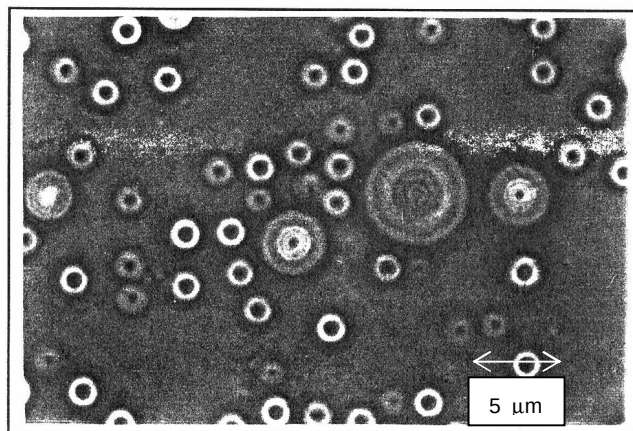


Fig. 19 GMA, a $t = 10$ días

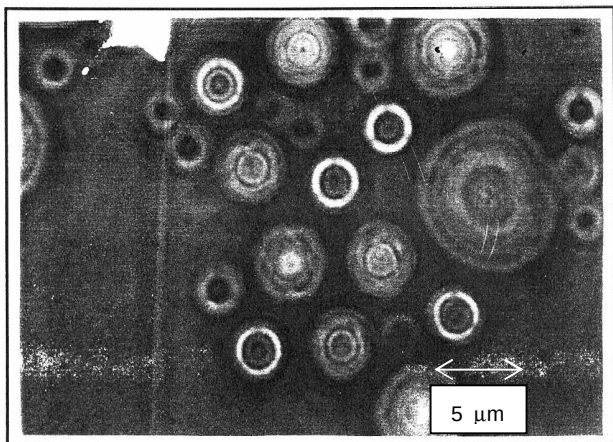


Fig. 20 GAB, a t = 16 días

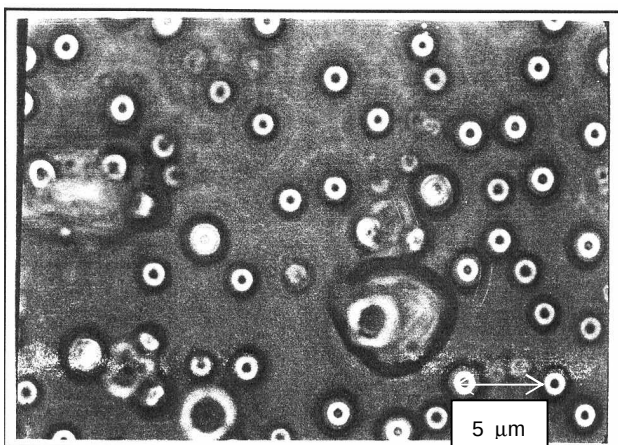


Fig. 21 GMB, a t = 16 días

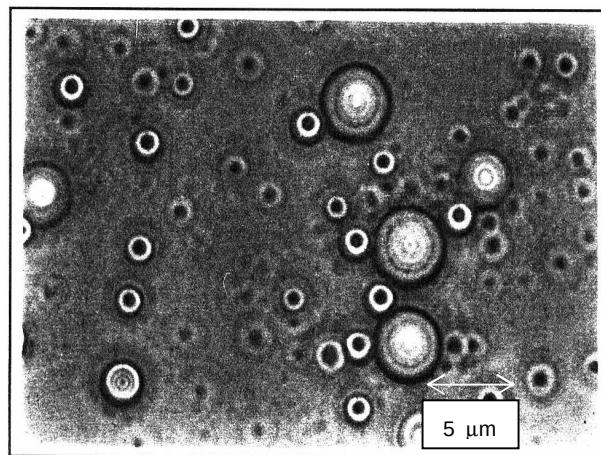


Fig. 22 GMA, a t = 16 días

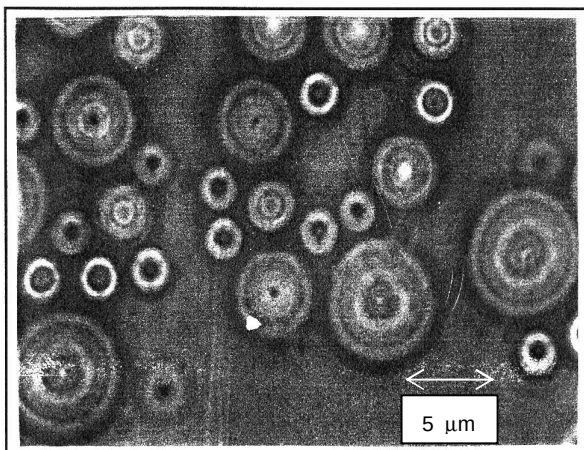


Fig. 23 GAB, a $t = 30$ días

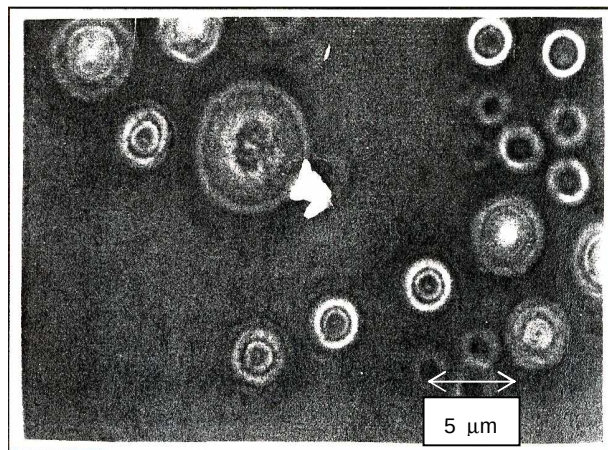


Fig. 24 GAA, a $t = 30$ días

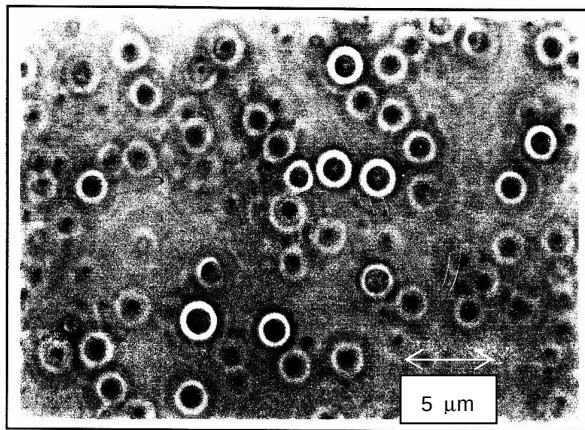


Fig. 6(r) Fotografía de emulsión múltiple GMB a $t=30$ días

Fig. 25 GMB, a $t = 30$ días

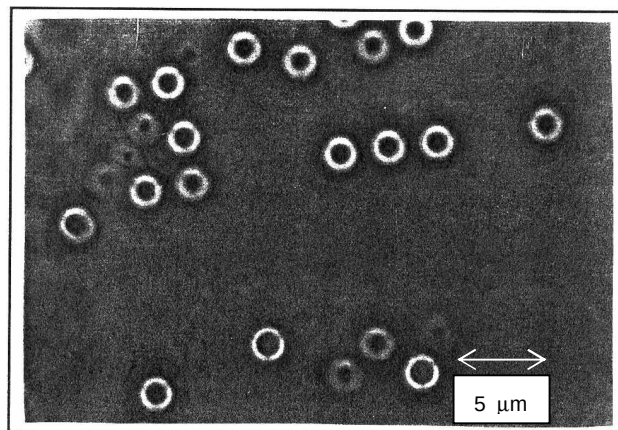


Fig. 26 GMA, a $t = 30$ días

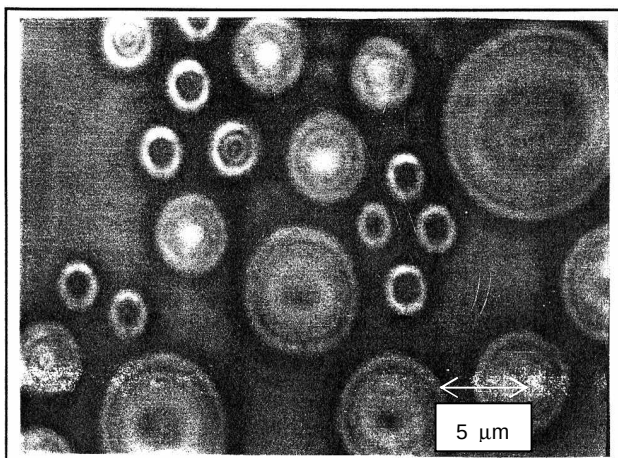


Fig. 27 GAB, a $t = 43$ días

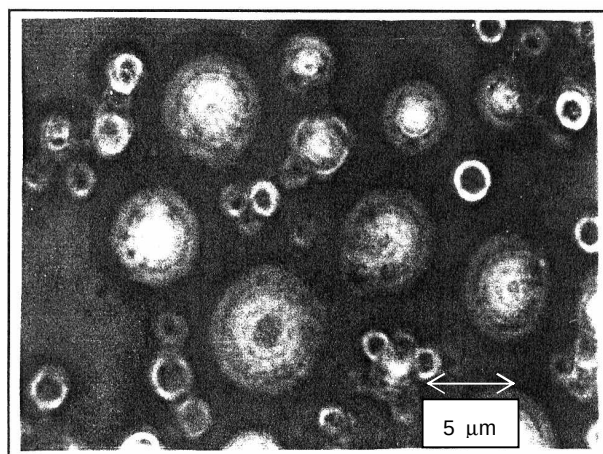


Fig. 28 GAA, a $t = 43$ días

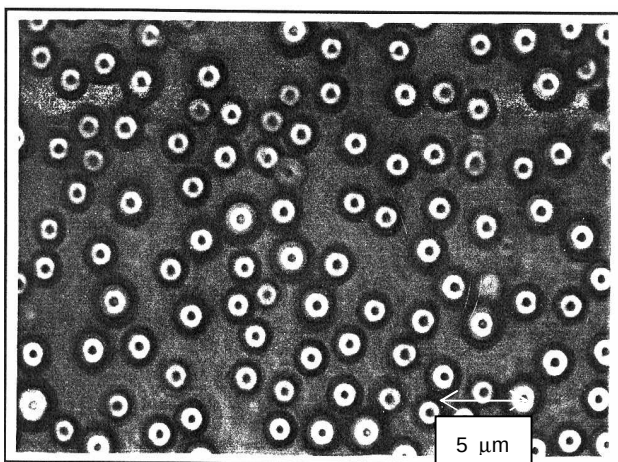


Fig. 29 GMB, a $t = 43$ días

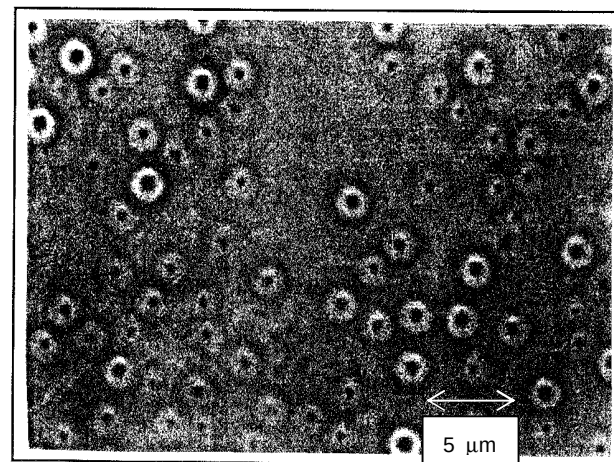


Fig. 30 GMA, a $t = 43$ días

VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES W/O/W

Todas las emulsiones múltiples frescas mostraron un comportamiento reoadelgazante (Fig. 31). Sin embargo, el gradiente en el cambio de la viscosidad aparente fue mucho mayor para las emulsiones W/O/W formuladas con GA que con GM y también fue menor cuando $\phi_{w/o}$ fue alta. Este comportamiento reoadelgazante se mantuvo con el tiempo de añejamiento. En las Figs. 32 y 33 se muestran curvas de viscosidad aparente – velocidad rotacional de las emulsiones W/O/W a los 24 y 43 días de formadas. Se puede observar que el comportamiento reoadelgazante de todas las emulsiones múltiples W/O/W preparadas con goma arábica, disminuye conforme pasa el tiempo, y que las preparadas con goma de mezquite esta disminución es poco notoria en los primeros 5 días y posteriormente permanece constante.

Este efecto se puede percibir más claramente en la Fig. 34 en donde se presenta el cambio de la viscosidad aparente (medida a 5 r.p.m) con el tiempo, para las 4 formulaciones. En este gráfico es notorio el cambio constante en la viscosidad aparente de las emulsiones W/O/W estabilizadas con GA, mientras que las de GM mantienen una viscosidad aparente constante luego de unos cuantos días de preparadas.

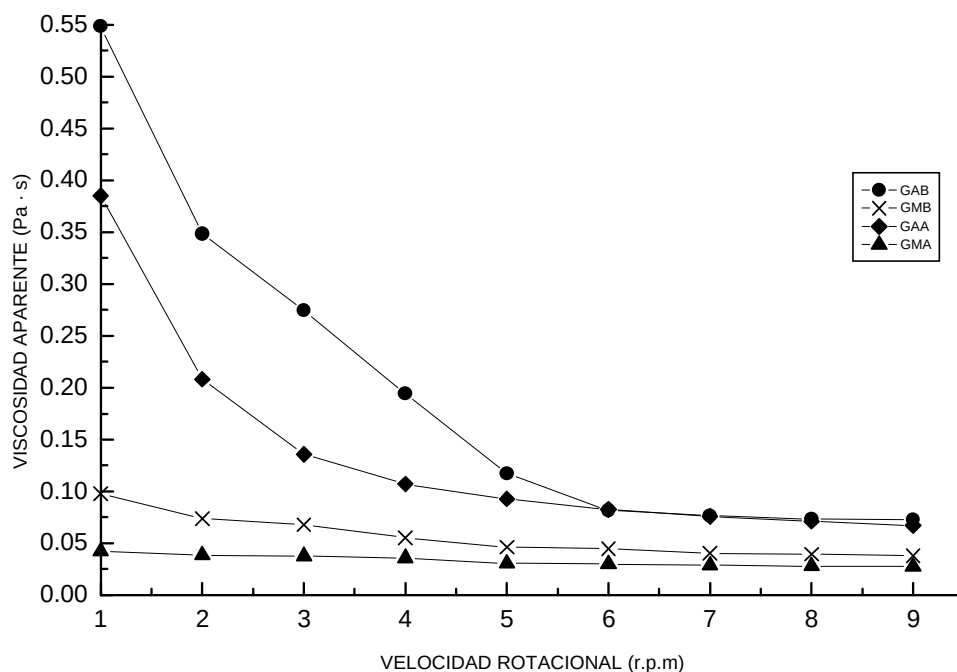


Fig. 31 COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A $t=0$ DÍAS DE PREPARADAS

Se realizó un análisis estadístico a los datos de viscosidad aparente con el propósito de determinar cual es el modelo del mejor ajuste y así poder determinar la ecuación teórica que gobierna a la viscosidad en el tiempo, se propusieron dos modelos de tipo potencial, 1) Regresión lineal y 2) Regresión no lineal.

La curva que mejor se ajusta a los datos es la que se obtuvo de la Regresión no lineal múltiple parcial de cuarto orden (ver Anexo G)

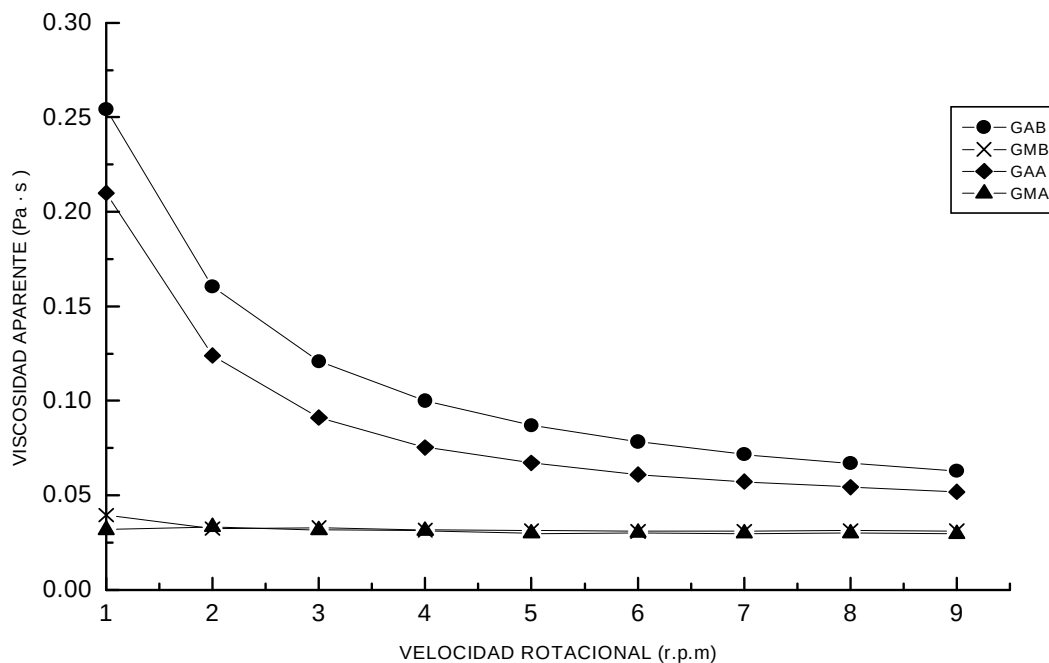


Fig. 32 COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A $t=24$ DÍAS DE PREPARADAS

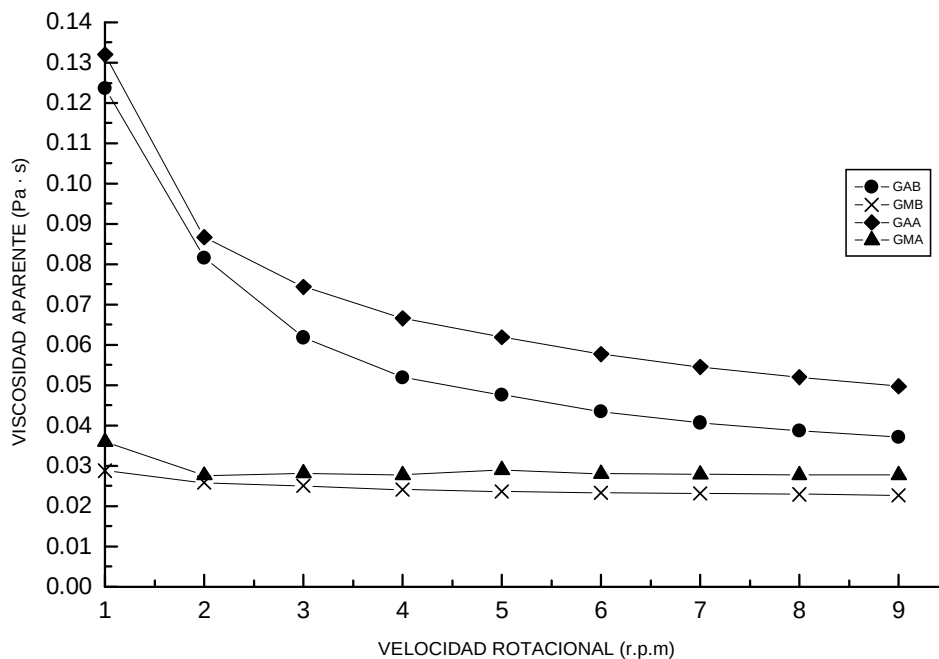


Fig. 33 COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A $t=43$ DÍAS DE PREPARADAS

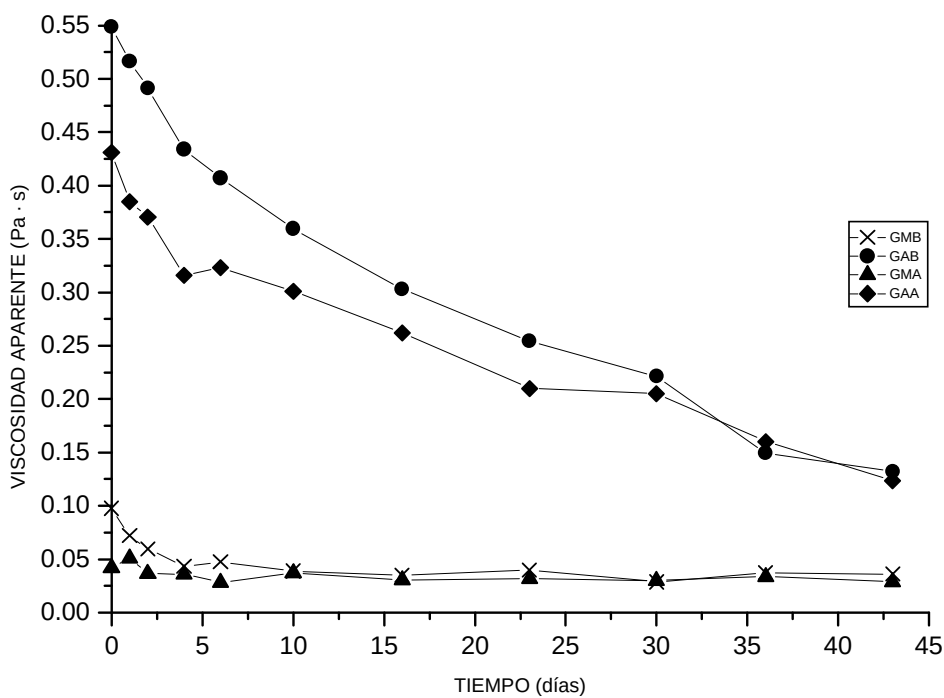


Fig. 34 VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A UNA VELOCIDAD ROTACIONAL CONSTANTE (5 r.p.m).

Módulo elástico instantáneo

Las emulsiones múltiples W/O/W formuladas con GM mostraron valores considerablemente mayores de modulo elástico instantáneo (E_o) que las emulsiones hechas con GA (Fig. 35). El valor de E_o fue mayor a valores altos de $\phi_{w/o}$ (ver anexo E).

Las emulsiones W/O/W incorporando GM mostraron variaciones más extremas en E_o con el tiempo que aquellas incorporadas con GA. Inicialmente las emulsiones de GM mostraron un valor de E_o que fue disminuyendo hasta un mínimo y luego volvió a aumentar con el tiempo, no así las de GA que inicialmente mostraron un valor de E_o y con el tiempo de añejamiento fue disminuyendo y prácticamente se mantuvo con dicha elasticidad.

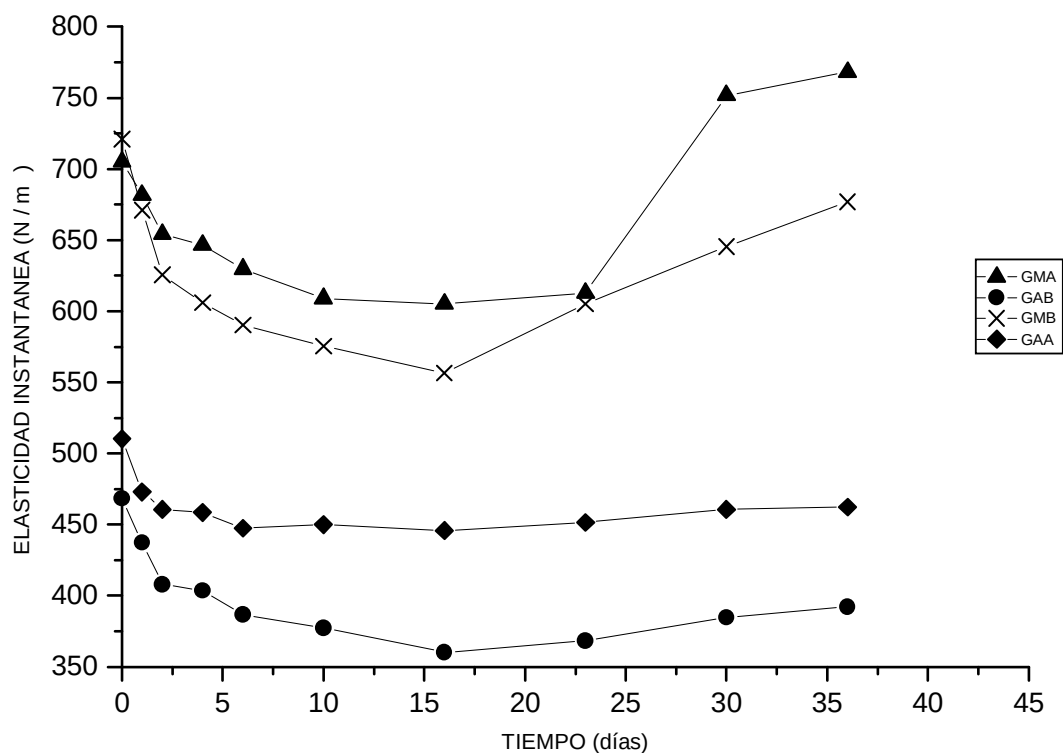


Fig. 35 MÓDULO ELÁSTICO INSTANTANEO DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE

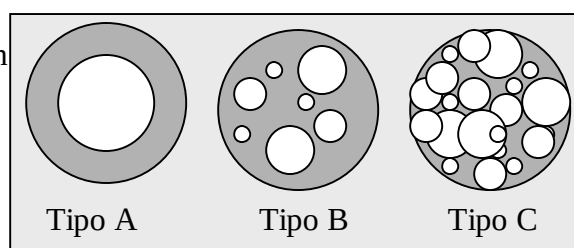
DISCUSIÓN

Morfología de las emulsiones

La mayoría de los trabajos sobre emulsiones múltiples W/O/W reportados en la literatura indican que las emulsiones W/O/W, fueron estabilizadas con agentes tensoactivos como emulsificantes primarios y secundarios^(1, 2, 3, 4, 5) en donde el agente lipofílico primario se encuentra en una alta concentración y el agente hidrofílico secundario en la fase acuosa externa en muy baja concentración.

Estas investigaciones además refieren que pueden existir tres tipos de emulsión múltiples (ver Fig. 36):

La figura 36., es una representación esquemática de emulsiones múltiples de tipo agua - en - aceite - en - agua (W/O/W), representación tomada de Garti⁽⁶⁾.



En este trabajo de investigación fue evidente que todas las formulaciones produjeron emulsiones múltiples W/O/W caracterizadas por tener a la fase dispersa (emulsión interna ó primaria) en forma de glóbulos individuales que a su vez contenían una gota de la fase continua externa en su interior (emulsiones de tipo A). Este comportamiento en sí, se desvía de aquel reportado por otros autores: Adeyeye y Price⁽¹⁾ quienes realizaron un seguimiento de emulsiones múltiples, en las cuales una contenía dextrosa en la fase dispersa de la emulsión interna y estabilizada con una mezcla de agentes tensoactivos y otras sin ellos, y encontraron que en ambos casos la emulsión múltiple mostró una emulsión interna caracterizada por contener diversos glóbulos de fase acuosa dentro de un recubrimiento de aceite (emulsiones tipo B y C), sus resultados indican que las emulsiones múltiples en las que se utilizó tensoactivos, resultaron ser más estables pues se rompieron en 7 días, mientras que la segunda emulsión que no los contenía se rompió a 1 día de preparada. También mencionan que si la emulsión múltiple es preparada con un tensoactivo lipofílico (Span 80) es más estable que utilizando un tensoactivo hidrofílico (Tween 40).

En este sentido Takayuki et al⁽³⁾ prepararon cinco emulsiones múltiples con diferentes ingredientes y encontraron que todas las emulsiones se caracterizaban por tener una gota de aceite y en su interior múltiples gotas de fase acuosa (emulsiones de tipo B y C), además

encontraron que a mayor concentración de fase dispersa mayor tamaño de glóbulo, y también encontraron que con el tiempo de añejamiento las emulsiones menos concentradas aumentan más rápido de tamaño.

Así mismo encontraron, que al diluir las emulsiones existe una entrada de la fase acuosa externa al interior de la gota, atravesando la película de aceite, ocasionando con esta situación un aumento del tamaño de gota y posteriormente el rompimiento de la misma. En ambos estudios, se observó transporte de agua de la fase externa al interior de la gota provocando un aumento de presión osmótica en el tiempo y en consecuencia la ruptura de la emulsión.

Por otra parte algunos reportes de emulsiones múltiples W/O/W, en los cuales se utilizó a proteínas^(11,12,14,20) como agentes emulsificantes secundarios en la segunda fase de emulsificación, en combinación con agentes tensoactivos lipofílicos como emulsificantes primarios en la primera etapa de emulsificación, han producido emulsiones múltiples tipo C. En ninguno de estos trabajos se ha ofrecido una explicación del porqué de la obtención de emulsiones tipo B,C. Sin embargo varios autores^(34, 35) han reportado que el mecanismo de desestabilización de las emulsiones tipo C, frecuentemente sigue una secuencia de rompimiento de tipo C - B - A, en un periodo de tiempo muy corto (máximo 7 días y muy frecuentemente en una cuantas horas). *En particular, en las emulsiones múltiples W/O/W estabilizadas con agentes tensoactivos como emulsificantes primarios y secundarios, esta secuencia de rompimiento se puede relacionar con dos fenómenos : (1) con la diferencia de concentración de solutos en las fases acuosas internas y externa, lo cual produce un gradiente osmótico y (2) por un mecanismo de transporte inverso micelar, por el cual los agentes tensoactivos adsorbidos en la interfase agua - aceite interna se difunden a través de la fase oleosa a la interfase aceite - agua externa.* Al respecto Matsumoto et al.^(34, 35) mencionan que la concentración del tensoactivo utilizado y la fracción volumen de la fase acuosa, afectan el tamaño de gota en la primera emulsificación obteniéndose una emulsión sencilla de tipo W/O, y que producen en una segunda emulsificación gotas con múltiples gotas dentro de la fase aceite, e indican que los gradientes de presión osmótica incrementan el tamaño de gota en el tiempo y suponen además que existe una transferencia de agua de la fase externa hacia la interna a través de la película de aceite, provocando al final el rompimiento de la emulsión.

En ese sentido estoy de acuerdo con estos investigadores ya que observé que cuando la concentración de solutos es mayor en la fase acuosa interna, el sistema para reestablecer el equilibrio químico, provocó difusión de agua de la fase externa a la interna, ocurriendo una

hinchazón de las gotas internas y que al crecer de tamaño se van coalesciendo hasta formar una sola gota dispersa. Este fenómeno puede ser explicado de la siguiente forma, al desorberse el surfactante de la interfase interna y difundirse a la externa, el par potencial de interacción entre los glóbulos dispersos disminuye, y las gotas al aproximarse coalescen, por lo que al aumentar el tamaño de glóbulo interno en relación al tamaño de glóbulo de la emulsión múltiple, se da una inversión de fase de la emulsión W/O/W a una emulsión sencilla O/W.

Dado que el procedimiento para la formación de las emulsiones múltiples W/O/W seguido en este trabajo fue hecho al igual que en los trabajos citados arriba, debemos indicar que la formación de las emulsiones múltiples W/O/W tipo A está ligado a la naturaleza de los agentes poliméricos (goma arábiga y goma de mezquite) utilizados como emulsificantes secundarios en este trabajo y no a procedimientos u otro tipo de factores. La razón por la que creo que se dió en esos trabajos esta situación fue quizá por que los agentes utilizados por dichos investigadores no logran formar una película fuerte alrededor de la gota en la segunda emulsificación, esto posiblemente se debe a que cuando se está agitando todavía a la emulsión múltiple las gotas se rompen y como las fuerzas de cohesión entre las fases no son lo suficientemente fuertes para resistir la energía de agitación, esta capa se rompe y posteriormente se forma una gota de mayor tamaño conteniendo a su vez varias gotas de fase continua en su interior. En cambio en este trabajo como se utilizó una mezcla de agentes tensoactivos de bajo peso molecular para la primera emulsificación y posteriormente se utilizó a una goma que es un polímero de alto peso molecular como agente emulsificante en la segunda emulsificación, trajo como consecuencia una emulsión de tipo A, por tal motivo en este caso puedo decir que la suma de fuerzas de cada agente tensoactivo utilizado, proporcionaron una mayor estabilidad a la emulsión múltiple. Las gomas utilizadas aquí fueron arábiga y de mezquite estos dos biopolímeros tienen un alto peso molecular ($GA \approx 700,000$; $GM \approx 1400000$) y su actividad superficial está relacionada a que tienen una pequeña fracción proteínica ligada covalentemente a las fracciones polisacáridas. Se ha reportado que la difusión adsorción y reconformación de estas moléculas e interfases aceite – agua es lenta ^(21, 22), y que tan solo una muy pequeña fracción de las moléculas disponibles en el seno de la fase acuosa se adsorbe en la interfase. La adsorción de estas moléculas se da en la forma de trenes, colas y circuitos de histéresis^(5, 11, 12, 14, 20) en donde los trenes corresponden a segmentos de la molécula conteniendo proteína, con el resto de la molécula proyectada en la fase acuosa continúa.

En la segunda etapa de emulsificación cuando se añade la emulsión W/O a la fase acuosa de biopolímero, se emplean bajas velocidades de agitación (≈ 600 r.p.m) en relación a aquellas utilizadas en la primera etapa de emulsificación (≈ 6400 r.p.m). Luego pues, esta combinación de bajas velocidades de agitación y baja difusividad a la interfase de los biopolímeros hace posible que cada gota individual de la emulsión W/O sea recubierta por los biopolímeros resultando en emulsiones de tipo A. Esta situación hace pensar que las emulsiones en este reporte pudieron explicarse de la siguiente forma; al utilizar mezclas de tensoactivos de bajo peso molecular en la primera emulsificación, éstos redujeron la tensión interfacial entre las fases acuosa y oleosa y proporcionaron cierta estabilidad en la emulsión primaria y al utilizar emulsificantes poliméricos de alto peso molecular como son las gomas en la segunda emulsificación, éstas generaron una barrera de tipo mecánica alrededor de la gota en la emulsión múltiple y proporcionaron una mayor estabilidad a la misma.

En esta investigación se utilizaron las mismas concentraciones de tensoactivos de bajo peso molecular para la primera emulsificación y dos tipos de goma de alto peso molecular como son la goma arábica y la goma de mezquite en la segunda emulsificación; el tipo de cadena macromolecular que genera la goma o polímero de alto peso molecular, en la formación de una emulsión múltiple depende de la composición química de la cadena macromolecular en las gomas; en este sentido la goma arábica tiene la misma composición química en la cadena macromolecular que la goma de mezquite sin embargo la distribución de las ramificaciones en una y otra son diferentes^(10, 11, 26, 27) y ésta puede ser una propiedad importante a explotar en futuras aplicaciones en este campo. Estas diferencias pudieron explicar el porqué las emulsiones presentadas por esta forma de elaboración presentan una sola gota de fase continua en el interior de la gota de aceite y no del tipo C como se observó en las distintas investigaciones realizadas por otros estudiosos de emulsiones múltiples.

Tamaño de glóbulo

El tamaño de glóbulo inicial de las emulsiones múltiples W/O/W está influenciado por la composición y estructura de los biopolímeros. La goma de mezquite a pesar de tener un peso molecular mayor que la goma arábica, ha sido reportada como de solubilidad en agua mucho mayor, y que en disolución presenta una viscosidad aparente mucho menor que la goma arábica a las mismas concentraciones. Esto es indicativo de que las moléculas de goma de mezquite ocupan un volumen hidrodinámico relativamente menor a la goma arábica, y que se difunde más

rápido a la interfase. También se ha reportado que el contenido proteínico de la goma de mezquite es mayor (cantidad) que el de la goma arábica comercial^(26, 27), por lo que tiene un mayor número de grupos hidrofóbicos capaces de adsorberse en la interfase aceite – agua y mayor capacidad emulsificante que la goma arábica. El tamaño de glóbulo de la emulsiones W/O es difícil de interpretar, ya que la cantidad de mezcla de agentes tensoactivos utilizado para estabilizar las emulsiones primarias fue el mismo (1.2 Sorbac 80 + 0.2 g Polisorbac 40) indistintamente de la fracción volumétrica $\phi_{w/o}$ utilizada. Luego pues, se esperaría que las emulsiones W/O conteniendo una $\phi_{w/o} = 0.29$ produjeran emulsiones múltiples con glóbulos internos menores que cuando $\phi_{w/o} = 0.49$. Mientras que esta lógica se cumplió con las emulsiones W/O/W hechas con GA, ocurrió al revés con la GM. Aún más, los tamaños de glóbulo con GM fueron notoriamente menores que los GA independientemente del valor de $\phi_{w/o}$.

Estos resultados tienden a indicar que ocurren una serie de fenómenos muy complejos que están íntimamente ligados a la naturaleza del biopolímero utilizado, y que trataremos de explicar a continuación.

a). Como se ha indicado en otros trabajos, por lo general existe una difusión de los agentes tensoativos de la fase agua – aceite interna a la fase aceite – agua externa. Esta difusividad depende en gran medida de la permeabilidad de la capa de aceite, que en este caso fue aceite de girasol comercial.

b).- Al difundirse moléculas de bajo peso molecular a la interfase aceite – agua donde se encuentra adsorbido ya sea la GM o GA, existe un mecanismo de competencia por espacios interfaciales.

c).- Dado que la GM tiene un mayor número de segmentos con contenido proteínico se encuentran más firmemente ligada, y como su tamaño hidrodinámico es menor, su empaquetamiento en la interfase en mayor, es más difícil desplazar sus moléculas de la interfase que las de GA por moléculas de tensoactivo.

d).- Surgen interacciones entre las moléculas de tensoactivo adsorbidos, con los biopolímeros. Dado que hay más segmentos proteínicos y mayor empaquetamiento de las moléculas de GM que de GA, estas interacciones son mayores entre GM- tensoactivo que entre GA – tensoactivos.

e).- Al haber mayor desplazamiento de moléculas de GA de la fase interna el tamaño de glóbulos de emulsión W/O/W aumenta.

f).- Al aumentar el tamaño de la emulsión W/O/W los glóbulos de la emulsión interna W/O tienen un mayor volumen para circular, lo cual produce mayores esfuerzos cortantes, y al haber menos moléculas de tensoactivo en la interfase interna por su difusión a la fase externa, los glóbulos internos coalescen aumentando de tamaño.

g).- El mayor grado de interacción entre GM – tensoactivo se refleja en los mayores valores de E_o y menores cambios en la viscosidad aparente registrados en las emulsiones W/O/W.

h).- La mayor elasticidad de la capa externa adsorbida asimila efectivamente las deformaciones causadas por el movimiento de los glóbulos de la emulsión interna.

Todos estos mecanismos dan como resultado altas tasas de coalescencias de las emulsiones primarias W/O y múltiple W/O/W estabilizadas con GA, y bajas tasas de coalescencia con GM.

Omotosho et al.⁽⁴²⁾ en sus estudios propusieron la utilización de algunos hidrocarburos (octano, ciclohexano y tolueno entre otros) para preparar emulsiones múltiples, en dichos estudios se muestra que el tipo de aceite usado en la elaboración de la emulsión múltiple es importante e indican que para las mismas composiciones de agente emulsificante y fases, se presentaron emulsiones múltiples del tipo C (ver fig. 37) y mencionan además que en este tipo de emulsiones el número de gotas era también un factor importante de inestabilidad, señalaron que cuando el número de gotas en el interior de una gota de aceite en la emulsión múltiple es grande trae como consecuencia aumento del tamaño de glóbulo, un gradiente de presión osmótica importante en el interior de la gota y ocasiona el rompimiento de la misma, en dicho estudio utilizaron cloruro de sodio para observar la difusión de soluto a través de la película de aceite en la emulsión múltiple encontrando que la diferencia mas notable entre estos hidrocarburos se presentó entre el octano, ciclohexano y tolueno, ya que la solubilidad de estos aceites en agua es mas alta que los otros hidrocarburos, y por tal razón se favorece el paso de agua de la fase externa a la fase interior de las gotas durante la emulsificación lo cual refuerza el crecimiento de las gotas internas de la emulsión múltiple; las emulsiones elaboradas con tolueno mostraron mayor número de gotas en el interior de la fase aceite que las mostradas en las emulsiones de octano y ciclohexano respectivamente.

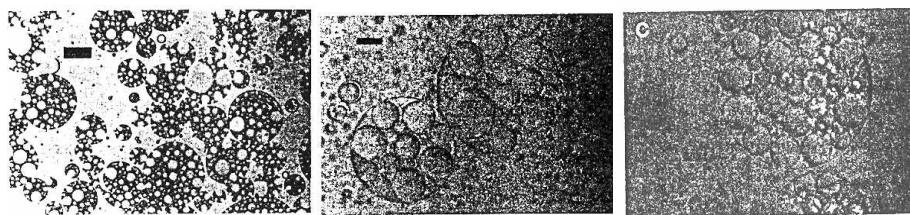


Fig. 37. microfotografías de emulsiones w/o/w preparadas con 2-5% Span 80 y 0.2% BSA como emulsificante primario; 1% polysorbate 80 sirvió como el emulsificante secundario con la siguiente fase aceite (escala de medición = 10 μ m). A = tolueno; B = octano; E = hexadecano. (Tomada de Omotosho, 1986. *J. Pharm. Pharmacol.* 38: 865-870).

Por otro lado Garti et al⁽⁶⁾, también encontraron en sus investigaciones emulsiones múltiples W/O/W de tipo C (ver Fig. 38) e indican que si se usa un emulsificante hidrofílico este causa un efecto negativo en el flujo de moléculas de agua del interior al exterior de la gota de aceite, ellos utilizaron tensoactivos de bajo peso molecular aunque indican que éstos tienen limitaciones; encontraron que aún con la presencia de éstos **el transporte de masa** tiene lugar aún cuando la gotas son muy estables e incluso cuando la presión osmótica entre las fases se ha equilibrado; además mencionan que la fase que controla la transferencia de masa es la difusión y sugieren que las moléculas del polímero se adhieren a la superficie de la gota formando una capa de emulsificante que proporciona un efecto conocido como estabilización estérica.

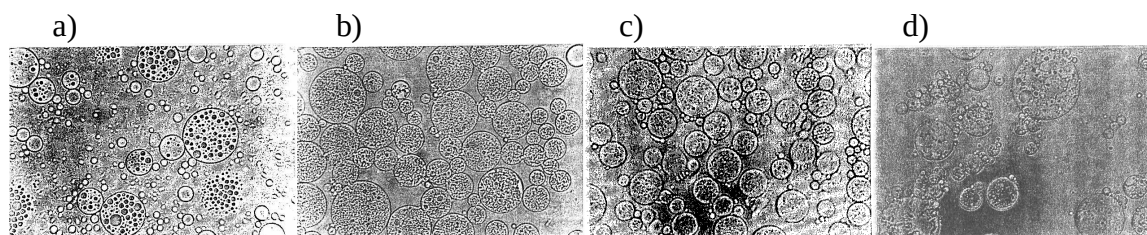


Fig. 38. Microfotografías de emulsiones W/O/W preparadas con 2.0 g/100 g NaCl y 0.2 g/100 g BSA junto con (a) 1 g/100 g Span 80; (b) 4 g/100 g Span 80; (c) 10 g/100 g Span 80. Las otras fases contienen 1 g/100 g Tween 80. Las microfotografías fueron tomadas inmediatamente después de preparadas. Las microfotografías (d) y (c) fueron tomadas después de 7 días (Tomada de Garti. 1993 *Food Structure* 12, 411-426.)

Así mismo encontraron que la masa molecular del emulsificante tiene un efecto significativo sobre la estabilidad, y demostraron que la colas de los polímeros de cadena corta tienen un efecto de repulsión más fuerte que los trenes o vueltas que pueden proporcionar los polímeros de cadena larga, por tal razón, sugieren usar polímeros de peso molecular alto y cadena larga. Indican también que al aumentar la concentración del emulsificante disminuye el tamaño de gota

y cuando utilizaron dos emulsificantes junto con el tensoactivo, las emulsiones resultaron ser mas estables.

Hay que hacer resaltar que cuando se trata de un polímero de cadena larga las colas o trenes tienden a entrecruzarse y los enlaces de puente que se forman, impiden que los entrecruzamientos y enganches entre moléculas adyacentes se rompan y por tanto, rompan la emulsión. En cambio esto no ocurre con macromoléculas de cadena lineal y como no hay enlaces de forma transversal o ramificada tienden a romperse con mayor facilidad ocasionando un rompimiento de la barrera mecánico- estructural que se forma alrededor de la gota de aceite.

Al respecto puedo decir que en las Fig. 37 y 38, resulta evidente que el uso de agentes tensoactivos apropiados es más importante que lo que pueda resultar de la utilización del tipo de aceite para la elaboración de la emulsión múltiple, mas aun cuando se trata de emulsiones múltiples en alimentos.

Özer et al⁽⁴³⁾, encontraron que cuando utilizan 40% de emulsión primaria las emulsiones muestran en general buena estabilidad, pero al hacer la comparación de emulsiones múltiples preparadas con diferentes agentes emulsificantes, encontraron lo siguiente: las homogeneidades en las emulsiones múltiples preparadas con diferentes gomas no era buena y las preparaciones eran opacas, la preparación con acrysol no era compacta mas bien fluida. Por lo cual sólo se eligieron derivados de celulosa y carbómero que son emulsificantes semi-sintéticos y sintéticos. El análisis microscópico que realizaron no reveló cambio alguno en las propiedades de la emulsión tanto en tamaño como en presencia de microbios en la emulsión. Cabe mencionar que la investigación de Ozer, se realizó en periodos de estudio cortos y el análisis de estabilidad requiere de mayor tiempo de almacenamiento para su estudio.

Koberstein et al⁽⁴⁴⁾, proporcionaron un método similar al que se utilizó en este proyecto de investigación, y sin embargo sus emulsiones fueron de tipo C. Las emulsiones múltiples dela presente investigación se prepararon con biopolímeros de alto peso molecular y cadenas ramificadas ^(45, 46), como son las gomas arábica y de mezquite, y aunque Ozer et al⁽⁴³⁾; utilizarón polímeros de origen vegetal de alto peso molecular obtuvieron emulsiones múltiples poco homogéneas y poco estables.

Las Fig. 8-30, presentan las microfotografías de las emulsiones múltiples preparadas en este trabajo y en ellas se observó que algunas gotas de la emulsión múltiple preparada con goma arábica GAB y GAA se rompen rápidamente o simplemente no se forman, esto debido a que la capa de polímero adsorbida en la gota de aceite se comporta de forma rígida a diferencia de la

película de goma de mezquite. Puede suponerse que la capa que forma la goma arábica no se engancha lo suficiente sobre la superficie de la gota, teniendo como consecuencia, el rompimiento de dicha película por causa de la presión hidrostática que genera la fase acuosa exterior hacia el interior de la gota; es decir las emulsiones preparadas con baja concentración de agua en la emulsión primaria y goma arábica en la fase externa muestran poca estabilidad posiblemente por que las concentraciones de agua y aceite que forman a la emulsión primaria no alcanzan a ser emulsificadas por la mezcla de agentes tensoactivos de bajo peso molecular, y como el gradiente de presión osmótica es muy grande comparado con la fuerza que proporciona la cadena polimérica de goma arábica la fase acuosa exterior tiende a entrar a la gota a través de la película de goma arábica incrementando su tamaño y provocando finalmente el rompimiento de la gota por lo débil de su estructura entrelazada; de igual forma, en la emulsión múltiple preparada con una alta concentración de agua en la emulsión primaria, la mezcla de agentes tensoactivos de bajo peso molecular, no logran emulsificar suficientemente bien a la emulsión múltiple, en este caso la cantidad de aceite disminuyó y la de agua aumentó lo que provocó un equilibrio de fuerzas superficiales entre el aceite y agua de la fase interna y externa de la emulsión, por lo tanto la difusión de agua hacia el exterior o hacia el interior disminuye, trayendo consigo una caída de presión osmótica en el sistema. Aún con esta situación la difusión del agua se sigue presentando a través de la goma arábica, esto puede explicarse por que a pesar de que se forma una capa protectora de goma contra la coalescencia (barrera mecánica) y como la cadena macromolecular de la goma arábica no tiene tantas ramificaciones como la de la goma de mezquite, ello trae como consecuencia que las gotas de emulsión múltiple elaboradas con goma arábica sean de diferentes tamaños desde su elaboración. En las emulsiones múltiples preparadas con goma de mezquite se observan los mismos fenómenos que en el caso de las emulsiones preparadas con goma arábica, pero como la goma de mezquite tiene en su estructura molecular mayores ramificaciones que la goma arábica, el mezquite actúa en este caso como una capa protectora de la gota de aceite en la cual no existe prácticamente adsorción de agua del medio hacia el interior, esto debido a que las ramificaciones de la goma de mezquite son adsorbidas en la superficie de aceite y éstas se logran enganchar lo suficiente para dar mayor estabilidad a la emulsión múltiple, por lo cual estas emulsiones preparadas con goma de mezquite (GMB y GMA) presentaron una mayor uniformidad en el tipo y tamaño de las gotas de emulsión múltiple. Los tamaños de gota superficiales de las emulsiones múltiples inmediatamente después de preparadas fueron: 4.1 μm (GAB), 5.76 μm (GAA), 3.0 μm (GMB), 2.97 μm (GMA), posiblemente

esta situación se debe a la mayor cantidad de D-Galactosa que hay en la cadena macromolecular de la goma de mezquite respecto de la goma arábica, existiendo posiblemente una mayor afinidad de la D-galactosa por la fase oleosa y con ello se favorezca una estructura mas firme y por lo tanto mas compacta en la superficie de la gota, lo que hizo que la barrera fuera mas impermeable e impidiera la difusión de agua a través de la capa de goma de mezquite; en el caso de la goma arábica al existir mayor cantidad de L-arabinosa ésta se orienta hacia la fase acuosa o tiene preferencia por la fase acuosa, lo cual ocasionó posiblemente que haya cierta difusión de agua a través de la barrera mecánica generada por la goma y esta al entrar en contacto con la gota de aceite provocó difusión de agua a través del aceite hacia el interior de la emulsión, aumentando la presión osmótica en el interior de la gota trayendo consigo la ruptura de la cadena macromolecular de goma arábica y por consiguiente la coalescencia de la emulsión múltiple. Por lo anterior en el caso de emulsiones múltiples con goma de mezquite presupongo que se generaron gotas de menor tamaño y más estables y en el segundo caso gotas de mayor tamaño con tasas de floculación y coalescencia superiores a la que presentaron las emulsiones preparadas con goma de mezquite.

El tamaño inicial de gota de las emulsiones fue menor para las emulsiones múltiples elaboradas con goma de mezquite que las elaboradas con goma arábica, independientemente de la concentración de la fase interna utilizada. Este hecho en sí, tiende a confirmar que la goma de mezquite tiene una mayor capacidad emulsificante que la goma arábica^(13, 14, 25). Otra situación importante que hay que mencionar es, que la goma de mezquite es un polisacárido altamente ramificado y al igual que la goma arábica, está constituida por los mismos grupos químicos que constituyen a la goma de mezquite pero en una relación molar de 4:2:1:1 de goma arábica contra 2:4:1:1 de goma de mezquite, en otros términos la goma de mezquite tiene el doble de D-galactosa y la arábica tiene el doble de L-arabinosa causando con ello mayor estabilidad, esto porque la D-galactosa tiene mayor afinidad por la fase aceite y la L-arabinosa tiene mayor afinidad por la fase acuosa^(11, 12).

En todas las emulsiones múltiples el tamaño promedio de gota depende del equilibrio logrado entre las distintas fuerzas que actúan en el sistema y que son entre otras:

- a).- Las fuerzas difusionales por potencial químico del interior de la emulsión primaria al exterior.
- b).- Las fuerzas hidrostáticas de las fases externas sobre las internas.

c).- La naturaleza de las capas adsorbidas alrededor de los glóbulos de la emulsión primaria y la emulsión múltiple.

En el caso de las emulsiones múltiples estabilizadas con goma arábica es evidente que las fuerzas hidrostáticas y de difusión predominan sobre las fuerzas elásticas las cuales son proporcionadas por las capas de goma adsorbidas en la superficie de la gota, por lo que los glóbulos tienden a aumentar de tamaño para con ello lograr el equilibrio de fuerzas en la emulsión (ver Fig. 6), en esta investigación se elaboraron cuatro emulsiones de tipo múltiple, dos de éstas utilizaron goma arábica como agente emulsificante, la primera de ellas está formada por una baja relación de fase dispersa en la fase continua, la cual resultó la más inestable debido a que la presión hidrostática es mayor, y esto provocó difusión de agua hacia el interior de la gota de aceite y con ello el crecimiento de la misma; la segunda se elaboró con alta relación de fase dispersa en fase continua, en la cual la presión hidrostática es equilibrada por el contenido de agua dentro de la gota de aceite, pude observarse que en ambas emulsiones ocurren los mismos fenómenos como son gradiente de presión osmótica y flujo de agua del exterior al interior de la gota, es evidente en los dos casos que estos fenómenos no ocurren al mismo tiempo.

En contraposición, las emulsiones múltiples estabilizadas con goma de mezquite prácticamente no muestran cambios entre sí, ni con el tiempo de almacenamiento, esto debido principalmente a la gran naturaleza elástica que proporciona la goma, cuando se adsorbe en la superficie de la emulsión primaria. Por su estructura ramificada logra el entrecruzamiento de las ramificaciones y con ello tiende a amortiguar las deformaciones inducidas por los otros dos mecanismos. En la Fig. 6, se pueden apreciar las tendencias de crecimiento de las gotas en las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y mezquite respectivamente, en la gráfica se ve además que al inicio, la diferencia de tamaños en las emulsiones múltiples de goma arábica y mezquite era de dos veces aproximadamente y que con el tiempo de añejamiento la diferencia se hacía más notoria. Durante los primeros 10 días las emulsiones de goma arábica tuvieron ligeras variaciones en el tamaño de gota debido principalmente a que durante la emulsificación algunas gotas no fueron perfectamente recubiertas por la película de goma y con ello, el colapso de las mismas tuvo lugar en un corto periodo de tiempo, sin embargo el promedio de tamaño se conservó; después de 10 días el tamaño de las gotas en la emulsión fue aumentando de forma progresiva. La diferencia más notoria se observó en la emulsión que contenía una baja relación de fase dispersa en fase continua, puesto que es aquí donde se dieron los gradientes de presión osmótica mas

importantes y por tanto un aumento de tamaño de gota significativo; en el caso de la emulsión con alta relación de fase dispersa en fase continua el crecimiento de tamaño de gota fue menos pronunciado debido a que los gradientes de presión osmótica fueron menores, sin embargo el crecimiento en ambos casos se sigue dando quizás por que en los entrecruzamientos que forma se generaron tensiones en la cadena macromolecular de la goma arábica y como las colas de la cadena constituidas por L-arabinosa tiene afinidad por la fase acuosa, entonces permiten que se formen huecos por donde hubo difusión de agua del seno al interior de la gota consiguiendo con lo anterior el crecimiento y coalescencia de la emulsión en el tiempo. Por su parte las características de la emulsión con goma de mezquite no cambian significativamente con el tiempo de añejamiento, debido a que la cadena macromolecular de goma alrededor de la gota actúa como capa protectora.

A $t = 0$ días, las emulsiones de goma arábica presentaron tamaño de gota de $4.1\mu\text{m}$ (GAB) y $5.76\mu\text{m}$ (GAA), durante las primeras horas presentaron crecimiento de la gota y con ello ruptura de la misma en un corto periodo de tiempo. Esto debido a que se observaron redes tridimensionales que presupondrían enganches entre la cadena macromolecular de goma arábica adsorbida en la superficie de las gotas los cuales obligarían a romper la película de goma y por tanto el rompimiento de la emulsión múltiple. Para el caso de la emulsión múltiple preparada con goma de mezquite con tamaño inicial de gota de $3.0\mu\text{m}$ (GMB) y $2.97\mu\text{m}$ (GMA), es evidente que existe una distribución de gotas homogénea en la emulsión, y no se formaron redes tridimensionales con lo cual disminuye la posibilidad de que exista una posible ruptura de la emulsión por los enganches de la película de goma en la superficie de la gota, mas aun la goma de mezquite le proporcionó a las gotas de la emulsión múltiple mayor elasticidad que la que proporcionó la goma arábica a su respectiva emulsión.

A $t = 2$ días, la emulsión de goma arábica B, incrementa el diámetro de las gotas, presentando en este caso cierto grado de coalescencia. Para la emulsión de goma arábica A, solo existe un incremento en el tamaño de gota, ocasionado por la adsorción de agua de la fase externa en la película de goma adsorbida en la superficie de aceite. Se intuye que la goma arábica adsorbida en la superficie generó colas de L-arabinosa, y esto provocó que estas se enganchan entre sí, por que las colas al tener mayor afinidad por la fase acuosa, se encuentran distribuidas y dirigidas hacia la fase acuosa externa, ocasionando mayor difusión de agua del seno hacia el interior de la gota de emulsión múltiple provocando floculación y posteriormente coalescencia en la emulsión total; para las emulsiones preparadas con goma de mezquite la adsorción de goma en la superficie de

aceite es tan fuerte, que sus grupos químicos (L-arabinosa y D-galactosa) forman una película de polímero sobre la gota de aceite, que impiden la adsorción de agua de la fase externa y por lo tanto no permiten el crecimiento de la gota, evitando con ello la coalescencia, con esto dan a la emulsión mayor estabilidad. En las cuatro emulsiones se conservan las mismas tendencias con el tiempo de añejamiento, solo que en las emulsiones preparadas con goma arábica se forman redes tridimensionales de emulsión iniciando con esto el fenómeno de floculación y por consiguiente el fenómeno de coalescencia, lo cual no ocurre con la emulsión de goma de mezquite.

A $t = 43$ días, el diámetro de gota de las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica aumentó considerablemente con respecto del inicio, una de las posibles causas es que la disposición de la película de goma arábica adsorbida en la superficie de aceite es lo suficientemente ramificada pero con afinidad por la fase acuosa por lo que se engancha lo suficiente entre las cadenas macromoleculares de goma, estos enganches dejan espacios que son ocupados por moléculas de agua provocando una hinchazón de la capa polimérica de goma en la superficie de las gotas en la emulsión y por lo tanto un intercambio de agua de la fase externa hacia el interior de la gota a través de la película de aceite incrementando el diámetro de gota y provocando entonces un aumento en la presión osmótica en el interior de la gota y teniendo como resultando la coalescencia de la emulsión. Por otra parte la emulsión preparada con goma de mezquite no cambia su aspecto significativamente con respecto del inicio, debido posiblemente a que la goma una vez adsorbida en la superficie de la fase aceite se logra enganchar a otras capas de goma formando una barrera mecánica estructural que impide la adsorción del agua hacia el interior de la gota y por tanto hacia el seno de gota interna además como la goma de mezquite tiene afinidad por la fase aceite la capa polimérica se adsorbe más fuertemente a la superficie de la gota; otro posible factor es la forma en como están ordenados los grupos químicos que impiden el crecimiento de la gota y evitando la coalescencia.

Varios autores^(1, 3, 4) indican que el principal causante de la inestabilidad de las emulsiones múltiples es el cambio en el tamaño de gota de la emulsión primaria, por lo que es importante recordar que las emulsiones múltiples reportadas por distintos investigadores, hacen referencia a emulsiones de tipo C y las presentadas en este trabajo son emulsiones de tipo A, en ambos casos el rompimiento de la emulsión múltiple ocurre en forma diferente, en las emulsiones de tipo C el rompimiento de la gota puede ocurrir de dos formas; una es el rompimiento de la gota que contiene a múltiples gota de emulsión primaria; y otra, rompimiento o coalescencia de las múltiples gotas en el interior de la gota que contiene a estas. En el caso de las emulsiones de esta

investigación que son de tipo A, el rompimiento de las gotas puede ser como sigue, fractura de la película polimérica difusión de agua del o hacia el interior de la gota hinchamiento de esta y finalmente ruptura de la gota múltiple, quedando gota de aceite en la fase externa o capa de aceite en la superficie de la emulsión.

Propiedades reológicas

Los cambios en la viscosidad aparente de las emulsiones múltiples en función de la velocidad de agitación y del tiempo surge como una consecuencia de los cambios de tamaño de glóbulos de las emulsiones W/O y W/O/W, y por ende, por la estructura de la capa interfacial externa. Así pues, en las emulsiones múltiples estabilizadas con GA, conforme las moléculas de tensoactivo se difunden de la interfase agua – aceite interna a la externa, desplazando moléculas de biopolímero, las gotas internas tienden a coalescerse más fácilmente al despoblarse la interfase de agente emulsificante. Al aumentar el tamaño de glóbulo interno (aunado al movimiento de las mismas), la capa adsorbida externa tiende a deformarse, desviando de la esfericidad sus glóbulos. Parece ser que esta competencia entre deformación del glóbulo elasticidad de la capa adsorbida, es dominada por el primer mecanismo, por lo que el tamaño de glóbulo de la emulsión múltiple aumenta, disminuyendo el número de glóbulos por unidad de volumen de emulsión W/O/W. Por otro lado, las gotas de la emulsión tienden a flocularse. Estos flóculos retienen fase continua entre sus agregados tridimensionales, de manera que en un gradiente hidrodinámico, el agua que queda fuera de los flóculos es el agua disponible que tienen estos para fluir. Al aumentar el tamaño de glóbulo el área interfacial de los flóculos disminuye, y por lo tanto el **agua inmovilizada** que pueden retener, por lo que hay una mayor dilución de estos flóculos en la fase continua, lo cual se traduce en una menor viscosidad aparente. A mayor tasa de coalescencia, mayor el cambio registrado en la viscosidad aparente en el tiempo.

En contraste, en la emulsiones múltiples formuladas con GM, las capas interfaciales son fuertes y coherentes, lo cual limita el movimiento y coalescencia de las gotas de la emulsión primaria W/O, y la coalescencia de la emulsión W/O/W. Esto se manifiesta en valores de la viscosidad aparente casi constante para estas emulsiones W/O/W en el tiempo.

El análisis microscópico realizado por Özer no reveló cambio alguno en las propiedades de la emulsión tanto en tamaño como en presencia de microbios en la emulsión, sin embargo se presentaron algunos cambios en la viscosidad la variación mas importante se presentó en la emulsión preparada con carbómero que en la emulsión preparada con derivados de celulosa, de

igual forma mostraron que la viscosidad era mas alta cuando la concentración de agente emulsificante era mas alta, en tal caso las emulsiones preparadas con derivados de carbómero y baja concentración de agente emulsificante mostraron menor esfuerzo de corte y por lo tanto menor variación en la viscosidad, en general cuando el esfuerzo de corte en la emulsión aumenta, la viscosidad disminuye, además encontraron que el carbómero es un agente gelificante capaz de formar una red tridimensional en la emulsión y cuando la emulsión esta sometida a un esfuerzo de corte la variación en la viscosidad es notoria, en cambio con los derivados de celulosa no ocurre esto, concluyeron que se podían preparar emulsiones múltiples con baja concentración de emulsión primaria utilizando como agentes emulsificantes a derivados de celulosa y carbómero. También, reportaron que la viscosidad de sus emulsiones aumentaba considerablemente cuando aumentaban la concentración del agente emulsificante, pero que cuando la emulsión era sometida a un esfuerzo cortante, la viscosidad disminuía paulatinamente conforme el esfuerzo de corte aumentaba, las emulsiones que obtuvieron se caracterizaron por mostrar propiedades plásticas y de tipo gel al formar redes tridimensionales en la emulsión, después de un largo periodo de almacenamiento, los emulsificantes que utilizaron solo desempeñaron un papel espesante.

Ohwaki⁽²⁾, Hameyer y Jenni⁽⁴⁷⁾, indican que la viscosidad aumenta con la concentración de los agentes emulsificantes, además Ohwaki en su estudio menciona que el aumentar la concentración de la fase acuosa interna la emulsión múltiple aumenta su viscosidad.

Ha y Yang⁽⁴⁸⁾, en su estudio concuerdan con que al aumentar la concentración de los emulsificantes aumenta la viscosidad de la emulsión múltiple y además concluyeron que las emulsiones que prepararon mostraron propiedades de flujo de tipo Newtoniano.

En este estudio, todas las emulsiones múltiples mostraron un comportamiento pseudoplástico (ver Fig. 31), ya que cuando se midió la viscosidad en cada una de las emulsiones, esta disminuyó gradualmente independientemente del tiempo.

El gradiente de cambio en la viscosidad fue mucho mayor para las emulsiones múltiples incorporando goma arábica que la de goma de mezquite, y mayor para las emulsiones con una baja concentración de fase dispersa en la emulsión primaria que aquellas con una alta concentración de fase dispersa; este comportamiento es parecido a lo reportado por Ohwaki, Hameyer y Jenni, ellos mencionaron que cuando aumentaron la concentración de fase acuosa interna la viscosidad de la emulsión múltiple aumenta y en este trabajo el comportamiento de la

emulsión múltiple puede justificarse por que las emulsiones preparadas con goma arábica presentaron una distribución de tamaño de gota menos homogéneo, debido a que la cadena macromolecular de la goma, tiene una estructura no tan ramificada como es el caso de la goma de mezquite, si también agregamos el hecho de que las gotas se enganchan con gotas vecinas y en consecuencia forman redes tridimensionales entonces entendemos el por que del aumento en la viscosidad, en este rubro se observó que se requiere de una mayor fuerza para romper dicha estructura y por tanto al medir la viscosidad se requiere de mayor fuerza para poder romper las distintas fuerzas que están presentes en la emulsión y con ello la medición de viscosidad de la emulsión presentó un aumento considerable desde su preparación hasta su coalescencia, sin embargo estos fenómenos ocurren independientemente de la concentración de fase interna fase externa como es señalado en otros trabajos.

Además cuando sumamos los efectos de las distintas concentraciones se observó que para la emulsión con baja concentración existieron gradientes de presión osmótica significativos y como la cadena macromolecular no es lo suficientemente impermeable entonces esto provocó un flujo de agua de la fase externa hacia el interior de la fase interna obligando al crecimiento de las gotas y en consecuencia existió una variación de fuerzas en el interior de la emulsión y consecuentemente aumento de la viscosidad; en la emulsión con alta relación de fase interna fase externa, se obtuvo menor variación en los tamaños de gota con lo que resultaron más homogéneos y al haber mayor concentración de agua en la fase interna o emulsión primaria entonces no se genera un gradiente de presión osmótica significativo, que permita el flujo de agua al interior de la emulsión con lo cual la viscosidad en esta emulsión es menor.

Lo anterior causa que en las emulsiones exista una gran diversidad de fuerzas de enlace que al ser sometidas a un esfuerzo cortante van rompiendo elementos de la estructura, y al existir un gradiente hidrodinámico con gotas de distinto tamaño, estas muestren una viscosidad inicial mayor, pero también un colapso mayor en su estructura por la inhomogeneidad intrínseca que tienen.

El tamaño de gota de las emulsiones múltiples aumenta con el tiempo de añejamiento, hasta que la emulsión presenta coalescencia y con esto la cantidad de fase externa aumenta considerablemente.

El tamaños de las gota aumentan hasta un volumen límite que esta determinado por la elasticidad de la goma que rodea a los glóbulos dispersos, en el caso de las emulsiones de goma arábica, el tamaño crece rápidamente por que esta goma permite el flujo de agua hacia el interior de la

emulsión primaria y cuando la diferencia de concentraciones de agua en el interior como en el exterior de la gota es grande entonces se produce un crecimiento más acelerado y por tanto un rompimiento de la emulsión en un corto tiempo, aumentando con esta situación la concentración de fase externa (acuosa) lo que provoca una disminución en la viscosidad.

Si la emulsión contiene una mayor concentración de agua en el interior de la gota que la que tuvo la emulsión anterior, entonces el gradiente de concentración no es tan pronunciado y tampoco lo es el gradiente presión osmótica y como consecuencia tarda más tiempo la emulsión en romperse y con ello la viscosidad no disminuye tan rápidamente como le sucedió a la emulsión que contenía baja concentración de agua en su emulsión primaria (ver Figs. 32, 33, 34) observándose mayor estabilidad.

Cinética de coalescencia interna y global.

A continuación se describe el fenómeno de coalescencia de las emulsiones presentadas en esta investigación.

El crecimiento del tamaño de gotas en las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica y de mezquite se refleja en las cinéticas de coalescencia; para esta investigación se realizaron dos tipos de evaluación:

- a) Cinética de coalescencia global (ver Tabla 7), y se refiere a un seguimiento del crecimiento de tamaño de gota de la emulsión total (utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern, mod. 2600).
- b) Cinética de coalescencia de las emulsiones primarias, que se refiere a un análisis del crecimiento de tamaño de gota de la emulsión primaria a través de un seguimiento microfotográfico con un microscopio óptico Nikon 104 (Japón), (ver Tabla 8).

Cinética de coalescencia global

El valor de la tasa de coalescencia se utiliza para estimar la estabilidad de las emulsiones, en el caso de las emulsiones sencillas los valores de la cinética de coalescencia C se encuentran aproximadamente alrededor de 10^{-3} s^{-1} para emulsiones inestables y alrededor de 10^{-7} s^{-1} para emulsiones estables.^(8,49) existen emulsiones que llegan a exhibir tasas de coalescencia del orden de 10^{-12} s^{-1} . Es obvio, que con este marco de referencia las emulsiones múltiples elaboradas con goma arábica muestran una relativa estabilidad puesto que la emulsión que contenía una baja

relación de fase dispersa en la fase continua (GAB), presentó una cinética de coalescencia de $1.55 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, la cual se encuentra dentro del rango aceptable de estabilidad en comparación con las emulsiones sencillas que es de alrededor de 10^{-7} s^{-1} , esta aparente estabilidad en la emulsión múltiple de goma arábica, la proporciona por un lado la mezcla de agentes emulsificantes uno hidrófilo y otro lipófilo de bajo peso molecular utilizados en la emulsión primaria y por el otro la cadena macromolecular de la goma arábica que aun cuando presente cadena ramificada, por el tipo de afinidad de las colas de la cadena logra el recubrimiento de la emulsión primaria; como se mencionó anteriormente, las cadenas macromoleculares de la goma arábica forman una capa o barrera alrededor de las gotas, esta barrera presentó una tensión en la película de goma arábica, por que las colas de esta goma al no ser lo suficientemente ramificada no logran engancharse con mucha fuerza en su superficie, esto se ve por el crecimiento de las gotas que se apreció relativamente lento y si se suma además el gradiente de presión osmótica que se generó tanto en el interior como en el exterior de las gotas, entonces puede entenderse la relativa estabilidad de la emulsión múltiple; por otro lado la emulsión de goma arábica con una alta relación de fase dispersa en fase continua (GAA), presentó una cinética de coalescencia de $8.76 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ esta cinética también es aceptable ya que se encuentra en el rango de 10^{-7} y que indica estabilidad para emulsiones sencillas, la emulsión con alta relación de fase dispersa presentó las mismas características que se mencionaron anteriormente, sin embargo existió una diferencia que es la que le dio mayor estabilidad y esta diferencia fue la presión osmótica, mientras que en el primer caso, la diferencia de presión es grande, en el segundo caso la diferencia no fue tan notoria, debido a que las concentraciones de fase acuosa en el interior y el exterior de la gota no es tan importante.

Para los casos de emulsiones múltiples con goma de mezquite, la emulsión con baja relación de fase dispersa en fase continua presentó una cinética de coalescencia de $3.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ que comparada con las cinéticas de las emulsiones sencillas resulta bastante estable, en este caso la cadena macromolecular de la goma forma una buena película de polímero alrededor de la gota o emulsión primaria además como las colas de la cadena polimérica son lo suficientemente ramificadas, entonces estas se enganchan con fuerza e impiden que esta película se debilite y que en el tiempo se rompa, además esta capa protectora disminuye la presión osmótica que se genera en el interior y exterior de la gota, el recubrimiento polimérico funciona como una capa impermeable sobre la gota el cual impide el paso de agua a través de la capa polimérica desde o hacia el exterior de la gota, así mismo la mezcla de emulsificantes de bajo peso molecular

utilizados en la emulsificación primaria junto con el polímero dieron a la capa protectora una mayor fuerza que para ser rebasada requiere de algo más que una diferencia de presión osmótica para romper la emulsión; la emulsión con una alta relación de fase dispersa en fase continua presentó una cinética de coalescencia de $2.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ que es similar a la presentada por la emulsión de baja relación de fase dispersa, esto demuestra que la goma de mezquite formó una capa polimérica sólida y resistente a las distintas fuerzas que se ejercen sobre las gotas de la emulsión múltiple entre las cuales se encuentra, presión osmótica, gradiente de difusión y colisiones entre gotas, lo que significa que la fuerza de entrecruzamiento de las colas de polímero y la afinidad de la capa polimérica por la fase oleosa es superior a la suma de fuerzas de presión osmótica, colisiones entre gotas, y difusión hacia el interior o exterior de la gota, en ambos casos se tiene como resultado emulsiones múltiples muy estables (Fig. 39).

Es necesario hacer notar que en los estudios realizados por varios investigadores no muestran tasas de coalescencia que puedan ser contrastados con los resultados de esta investigación. Por lo que los resultados de esta investigación en sí mismos, son una aportación importante al estudio de estos sistemas dispersos complejos.

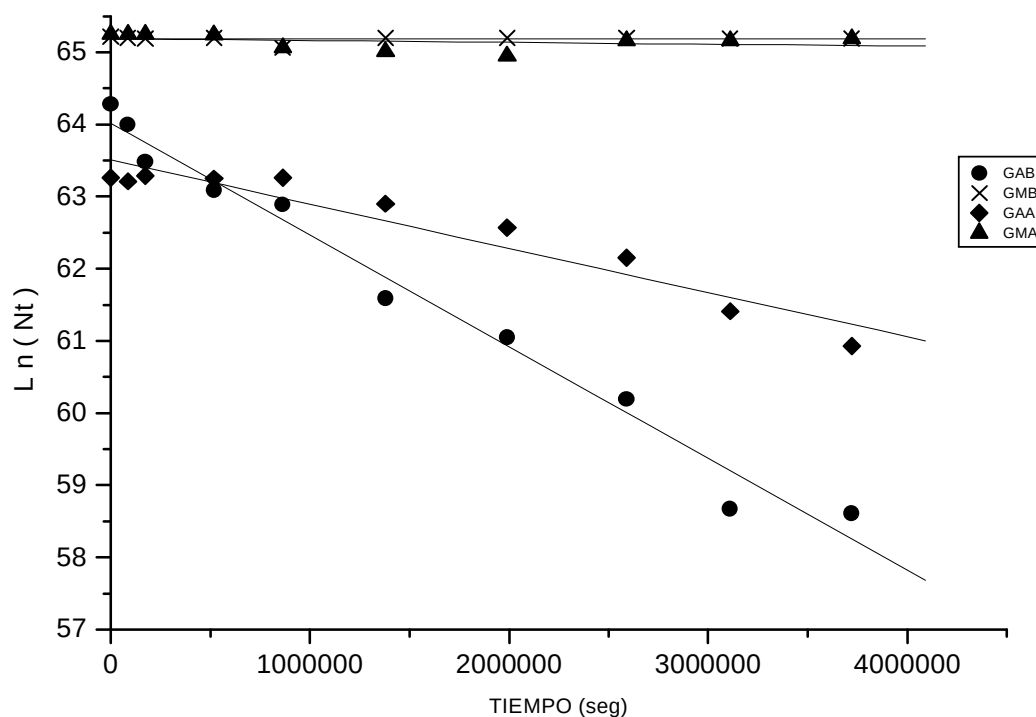


Fig. 39 CINÉTICA DE COALESCENCIA GLOBAL DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES

Cinética de coalescencia de las emulsiones primarias

El análisis de las emulsiones primarias se realizó a través de un seguimiento fotográfico en el tiempo ya que el tamaño de gota en el interior de las gotas múltiples no pudo determinarse a partir del un analizador de tamaño de partículas Malvern, mod. 2600 (Malvern Instruments, Inglaterra), los resultados del crecimiento de tamaño de gota de la fase interna en la emulsión múltiple se ven reflejadas en la cinética de coalescencia de la emulsión primaria Fig. 40 (Anexo F), en la cual puede observarse que la fase interna de las emulsiones múltiples conserva las mismas tendencias que las emulsiones múltiples sin embargo aquí los cambios en el tamaño de gota no fueron tan evidentes, esto quiere decir que los fenómenos que provocaron la inestabilidad se encuentran asociados a las capas externas de goma o en términos mas generales la inestabilidad ocurre cuando la película de goma se rompe y no por efectos de la gota acuosa interior en la gota de emulsión múltiple, es necesario apuntar que de todas formas el crecimiento de la gota en la emulsión primaria ayuda a establecer un criterio de estabilidad en las emulsiones múltiples, pues en el se apoya el criterio de estabilidad propuesto por este trabajo.

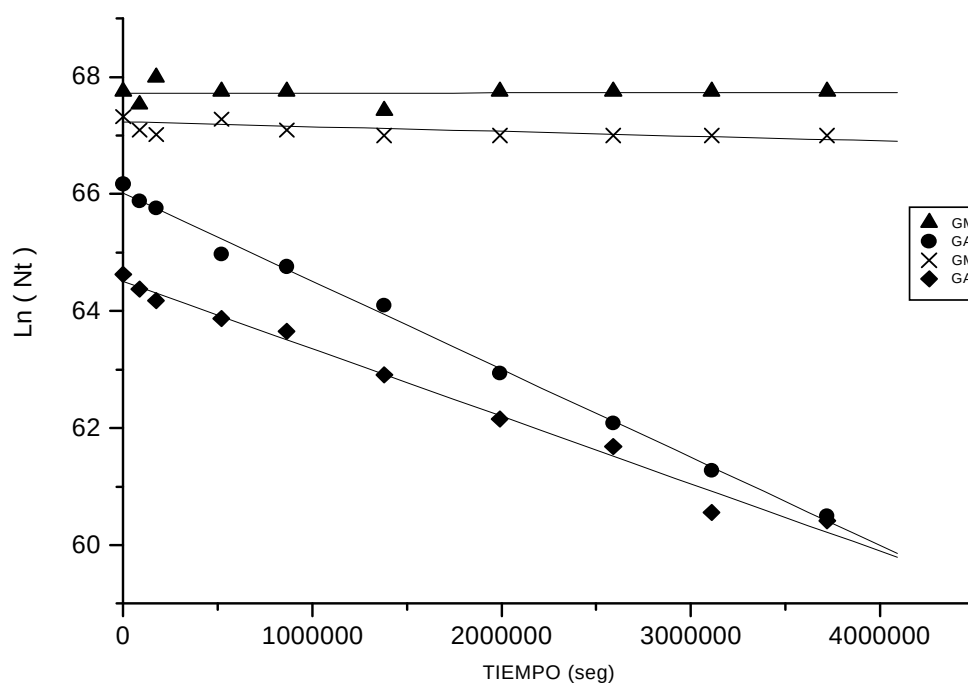


Fig. 40 CINÉTICA DE COALESCENCIA DE LAS EMULSIONES PRIMARIAS O INTERNAS

Cuando se evalúa la cinética de coalescencia de las emulsiones primarias se pretende establecer cual es la relación existente entre la forma en que crece el tamaño de gota interior en la emulsión y el crecimiento de la gota exterior de la emulsión múltiple, inicialmente pude observar que el crecimiento en el tamaño de gota interna de la emulsión múltiple no era tan significativo, se puede apreciar que la gota de emulsión múltiple aumenta de tamaño por el aumento de volumen de agua en el interior de la gota múltiple. Para la emulsión con goma arábica se incrementa el volumen de la gota interna por que la goma adsorbe grandes cantidades de agua en su estructura y obliga a la goma a extender su cadena macromolecular, este proceso es conocido como hinchamiento de la goma, en este proceso se adsorbe agua en la superficie de la goma y posteriormente el agua para a través de la estructura y ya en el interior de la película de goma se difunde a través de la fase aceite acabando finalmente en el interior de la gota múltiple aumentando el volumen de agua en el interior ocasionando un aumento de presión osmótica y obligando a la goma a romper su estructura ocasionando la coalescencia de la emulsión múltiple, este fenómeno se aprecia solo en la emulsión de goma arábica; en el caso de la emulsión múltiple elaborada con goma de mezquite estos fenómenos no son apreciables puesto que la barrera que genera la goma es muy compacta y no permite la transferencia de agua al interior de la gota trayendo consigo estabilidad en la gota interna, al no haber un aumento apreciable de tamaño en la emulsión primaria.

Para las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica, se calcularon las cinéticas de coalescencia (ver Fig. 40) de las emulsiones primarias y los resultados fueron los siguientes:

La emulsión múltiple elaborada con baja relación de fase dispersa en fase continua obtuvo una cinética de coalescencia de $3.61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, en este caso la emulsión no es estable respecto de las cinética para emulsiones sencillas que es de 10^{-7} s^{-1} , la poca estabilidad de este caso es atribuida a que la película de goma no logra formar una barrera impermeable alrededor de la gota, por lo que existe difusión de agua hacia el seno de la gota interna, esta agua que penetra a través de la cadena macromolecular de goma, al encontrarse entre la película de goma y la fase aceite, provocó dos fenómenos:

- a).- Aumento de tamaño de gota de emulsión primaria.
- b).- Incremento en la concentración de agua en el interior de la emulsión primaria.

Como consecuencia de estos fenómenos la presión osmótica en el interior de la gota aumenta considerablemente hasta ser mayor que la suma de fuerzas del sistema, entre las cuales se encuentran:

- a).- Fuerza de la cadena macromolecular,
- b).- Presión de agua del medio
- c).- Disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el agua (generada por el uso de agentes tensoactivos de bajo peso molecular como el Tween y el Span)

Este desequilibrio de fuerzas trae como consecuencia el rompimiento de la cadena macromolecular con el tiempo de añejamiento, con lo cual se romper la emulsión múltiple.

La emulsión múltiple de goma arábica con alta relación de fase interna en fase externa, obtuvo una cinética de coalescencia para su emulsión primaria de $2.73 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, como sucedió en el caso anterior aquí hubo una entrada de agua de la fase externa al interior de la emulsión primaria a través de la película de goma arábica y que generó un aumento de concentración así como de presión osmótica en el interior de la gota, aun cuando aumentó la concentración de agua en el interior de la emulsión primaria, la diferencia de presión osmótica en el interior como en exterior de esta, no en tan grande como para romper con facilidad el equilibrio de presiones que hay a un lado y a otro de la fase aceite, esta diferencia de presión no fue tan importante como para aumentar considerablemente la velocidad de difusión al interior de la emulsión, y que trajera como consecuencia aumentó de presión osmótica y posteriormente rompimiento de la emulsión múltiple.

En el caso de las emulsiones múltiples preparadas con goma de mezquite las cinéticas de coalescencia de las emulsiones primarias son como sigue:

La emulsión múltiple preparada con una baja relación de fase interna en fase externa, obtuvo una cinética de coalescencia para su emulsión primaria de $1.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, y se considera estable de acuerdo con las cinéticas de coalescencia de emulsiones sencillas que es de 10^{-7} s^{-1} , la buena estabilidad de esta emulsión se debió principalmente a los efectos que le proporcionó la goma de mezquite, estos son, buena adsorción de la goma de mezquite sobre la superficie de la gota de aceite y formación de una película de goma de mezquite de tipo impermeable sobre la misma gota; la goma de mezquite al tener una cadena macromolecular altamente ramificada se adsorbió sobre la superficie de la gota y formo una barrera de tipo mecánico estructural, puesto que las colas de la cadena son lo suficientemente ramificada ella logra engancharse sobre toda la superficie de la gota formando entrecruzamientos compactos y si agregamos que la cadena

polimérica de goma tiene afinidad por la fase aceite entonces esta se adsorbe con mayor fuerza hacia el interior de la gota dándole una mayor estabilidad a la emulsión, el gradiente de presión osmótica en la emulsión primaria es relativamente grande sin embargo no afecta a la cadena macromolecular de goma de mezquite por que al estar fuertemente adsorbida la película de goma, esta impide la entrada de agua del exterior al interior de la gota de emulsión primaria y no permite que haya un cambio en el gradiente de presión del sistema, manteniendo a este sin cambio aparente.

A pesar de que las gotas de la emulsión múltiple con goma de mezquite forman redes tridimensionales las gotas de la emulsión no se enganchan por el tipo de colas de la cadena polimérica la cual presenta menor cantidad de L-arabinosa con afinidad por la fase acuosa, la capa de goma actuó como una barrera protectora y le confirió a la emulsión primaria elasticidad suficiente para que la película de goma en la superficie de la gota no se enganchara a otras gotas, y que trajera como consecuencia el fenómeno de floculación y finalmente el de coalescencia, o rompimiento de la emulsión.

La emulsión múltiple preparada con una alta relación de fase interna en fase externa, obtuvo una cinética de coalescencia para su emulsión primaria de $1.49 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, y se considera estable de acuerdo con las cinéticas de coalescencia de emulsiones sencillas de 10^{-7} s^{-1} , la excelente estabilidad de esta emulsión es como en el caso anterior, pero podría decirse que la diferencia en la presión osmótica no es tan significativa comparada con la emulsión de baja relación de fase interna fase externa, en donde la concentración de agua en el interior de la gota era inferior, esta situación se debió a que la capa polimérica no permitió la transferencia de agua desde el exterior al interior de la gota.

Aparentemente en las emulsiones múltiples preparadas con gomas arábica y de mezquite la tasa de coalescencia de las emulsiones primarias es más discriminativa que la tasa de coalescencia global; en las emulsiones primarias se llegó a detectar más fácilmente una diferencia entre la estabilidad de las emulsiones a las cuales se incorporó goma de mezquite, que a las que se incorporo goma arábica.

Por lo anterior, se realizó un análisis comparativo entre las tasa de coalescencia global y las tasa de coalescencia de la emulsión primaria, con el propósito de determinar diferencias y semejanzas en el comportamiento del fenómeno de coalescencia en el tiempo (ver Tabla 9).

Relación entre tasa de coalescencia interna y global.

Es muy difícil evaluar la estabilidad de una emulsión múltiple en términos cuantitativos, ya que mientras que en algunos casos el tamaño de glóbulo externo permanece constante, el interno puede crecer aceleradamente, e incluso invertir la emulsión W/O/W a una emulsión O/W con tamaño de glóbulo equivalente. En otros casos, como en este trabajo, parece existir una fuerte dependencia de la tasa de coalescencia de los glóbulos externos y de los internos.

Por lo anterior, se realizó un análisis comparativo entre las tasas de coalescencia global y la tasa de coalescencia interna nos percatamos que sacando una relación entre estos dos valores ya fuese como (coalescencia global /coalescencia interna) o como (coalescencia interna /coalescencia global) conforme esta relación tiende a 1 (ver Tabla 10), más estable resulta ser la emulsión W/O/W.

Tabla. 9 Cinéticas de coalescencia de las emulsiones primaria y múltiple

EMULSION	Tasa de Coalescencia emulsión primaria (s^{-1})	Tasa de Coalescencia de la emulsión múltiple (s^{-1})
GAB	3.61×10^{-5}	1.55×10^{-6}
GAA	2.73×10^{-5}	8.77×10^{-7}
GMB	1.33×10^{-7}	3.8×10^{-8}
GMA	1.49×10^{-7}	2.5×10^{-8}

Esta tabla muestra como es el comportamiento de cada una de las emulsiones en el tiempo de añejamiento.

En primer lugar se aprecia que la emulsión múltiple elaborada con goma arábica con baja relación de fase interna en fase externa, presentó una cinética de coalescencia de su emulsión primaria de $3.61 \times 10^{-5} s^{-1}$ respecto de su cinética global que es de $1.55 \times 10^{-6} s^{-1}$, esto quiere decir que como la goma arábica no es tan impermeable existió un flujo de agua hacia el interior de la gota en la emulsión primaria consiguiendo con esto que la gota de agua en el interior de la emulsión primaria creciera rápidamente y como la diferencia de presión osmótica en el exterior de la gota y el interior es importante, esto favoreció el flujo de agua al interior de la gota y con ello la presión osmótica en el interior de la misma fuera cada vez más grande presionando a la

fase aceite contra la pared de la goma, obligando a la cadena macromolecular a crecer, pero no tan rápido debido al tipo de enganches del polímero y finalmente ocurre la coalescencia.

Para el caso de la goma arábica con alta relación de fase interna en fase externa, la tendencia de la cinética de coalescencia para la emulsión primaria es similar, al caso anterior; crecimiento mas acelerado de la gota de emulsión primaria que su respectiva emulsión múltiple lo que implica que el tamaño de la emulsión múltiple no varía significativamente con respecto de la emulsión primaria en el mismo tiempo, por lo que la fase acuosa en la emulsión primaria crece más rápidamente que lo que crece la emulsión múltiple reafirmando la suposición de que los polímeros de alto peso molecular son buenos emulsificantes.

En el caso de las emulsiones preparadas con goma de mezquite, la emulsión múltiple con baja relación de fase interna en fase externa, presentó una cinética de coalescencia en la emulsión primaria de $1.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y que fue más grande que la cinética de coalescencia de su respectiva emulsión múltiple $3.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, esto se debió a que la goma de mezquite al tener afinidad por la fase oleosa se adsorberse en la superficie de esta, además como la cadena macromolecular de la goma de mezquite es altamente ramificada induce a su estructura a formar entrecruzamientos con las colas de la cadena polimérica e impide que se formen redes tridimensionales por el hecho de que ya formada la capa de polímero las colas de la cadena por su afinidad al aceite tienden a compactarse hacia el centro de la gota, lo que le confiere cierta elasticidad a la gota y al mismo tiempo impiden la entrada de agua al interior de la gota por consiguiente no hay un cambio en la presión osmótica de la emulsión total, y trae como resultado buena estabilidad a la emulsión múltiple.

La emulsión múltiple preparada con una alta relación de fase interna en fase externa, presentó para su emulsión primaria una cinética de coalescencia de $1.49 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, presentándose el mismo fenómeno que en la emulsión con una baja relación de fase interna en fase externa, en la emulsión con alta relación de fases se encontró que la cinética de coalescencia de la emulsión múltiple es de $2.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, esto indica que la estabilidad de la emulsión múltiple, es favorecida por que no hay un cambio aparente en el gradiente de presión osmótica puesto que la goma le proporciona a la gota de emulsión primaria una barrera mecánico estructural que impide el flujo de agua al interior de la gota, proporcionando a la emulsión múltiple mayor estabilidad.

Con esto en mente, se obtuvo la relación de ambas tasas de coalescencia con el objeto de ver si esto permitía establecer con mayor certidumbre un criterio para establecer la estabilidad de las

emulsiones múltiples. En la Tabla 10. Se muestra la relación de las tasas de coalescencia de las emulsiones primarias y las múltiples.

Tabla 10. Relación de las tasas de coalescencia global e interna de emulsiones múltiples.

EMULSION	Coalescencia Global / Coalescencia Interna	Coalescencia interna / Coalescencia global
GAB	0.043	23.29
GAA	0.032	31.13
GMB	0.286	3.5
GMA	0.168	5.96

Se ve claramente que las cinéticas de coalescencia para ambos casos (Coalescencia global / Coalescencia interna, como la Coalescencia interna / Coalescencia global), la mayor estabilidad se tiene cuando la relación se aproxima a la unidad, puesto que es donde se observan las menores variaciones en cuanto a tamaño de gota para las emulsiones primarias como para las emulsiones múltiples, esta situación es aplicable cuando las cinéticas de coalescencia evaluadas por separado rebasen la estabilidad de las emulsiones sencillas que es de 10^{-7} s^{-1} , por supuesto que entre mas pequeño sea el orden por separado para cada emulsión la estabilidad aumenta considerablemente, y si la relación tiende a uno, esto garantiza estabilidad para cualquier sistema disperso complejo.

Las emulsiones de goma de mezquite no presentaron cambios radicales como lo fue la goma arábica, la viscosidad prácticamente se mantuvo constante quizá con ciertas variaciones pero no tan significativos que hicieran pensar en cambios tanto estructurales como de propiedades en la emulsión múltiple, la goma de mezquite le proporcionó a la emulsión múltiple estabilidad por que su estructura altamente ramificada formo una barrera mecánica prácticamente impenetrable para la fase acuosa de la fase exterior y de forma simultanea esto impedía el flujo de agua hacia el interior de la gota aun cuando la diferencia de presión osmótica fue significativa, la emulsión con baja relación de fase interna fase externa tuvo un gradiente de presión osmótica importante, la emulsión con alta relación de fase interna fase externa presentó un menor gradiente de presión osmótica, pero la clave fue que la goma de mezquite formo una capa de polímero impenetrable que le dio a la emulsión una gran estabilidad a través de formar una barrera mecánico estructural, que protegió a la gota de la coalescencia.

Modulo elástico instantáneo

El comportamiento elástico de las emulsiones múltiples resulta más complejo (Fig. 35), el cambio en el modulo elástico instantáneo de las emulsiones múltiples con el tiempo de añejamiento tiende a disminuir durante los primeros días, para luego aumentar con el tiempo de añejamiento después de llegar a un mínimo.

Vernon-Carter et al.^(10, 24) reportaron que la elasticidad de películas adsorbidas de goma de mezquite en interfaces aceite agua eran de 2-5 veces más elásticas que sus contra partes de goma arábica, dependiendo del pH del sistema.

Las emulsiones múltiples mostraron un comportamiento inverso al de la viscosidad aparente, es decir, a menor viscosidad aparente y una tasa de corte constante mostraron una mayor elasticidad. Este fenómeno se cree que está íntimamente ligado al tamaño de gota de la emulsión primaria. La prueba utilizada para determinar la elasticidad instantánea es una prueba no destructiva, en donde se aplica un pequeñísimo esfuerzo cortante a la emulsión múltiple con el cual se midió la deformación instantánea de las gotas.

A menor tamaño de gota de la emulsión múltiple y de la emulsión primaria más cercanas se encuentran las gotas dispersas y mayor es la interacción que ocurre.

Como las emulsiones múltiples preparadas con goma arábica mostraron mayor tamaño de gota que las preparadas con goma de mezquite, esto implica que existe menor interacción entre gotas adyacentes de la emulsión y que al aplicar un esfuerzo de deformación a la emulsión múltiple, este esfuerzo mandó ondas a través de la fase continua de la emulsión múltiple a la capa polimérica de goma adsorbida en la superficie de la emulsión primaria, la cual mandó una señal que se propagó a lo largo de la capa adsorbida llegando a la gota de aceite y finalmente hasta la gota acuosa interior, la cual rebotó la señal al exterior, estas ondas de rebote deformaron los glóbulos de la emulsión externa obligando a las capas moleculares de goma a interaccionar entre ellas; sin embargo estas ondas se contraponen unas con otras, puesto que cuando las ondas finales viajaron en un sentido las ondas iniciales van regresando reduciéndose el efecto del esfuerzo cortante puesto que se observó un efecto de amortiguamiento entre las ondas y la estructura de las gotas. Y si a esto agregamos que existe una mayor cantidad de espacios vacíos entre las gotas que forman la red tridimensional de la emulsión múltiple de goma arábica entonces podemos decir que la emulsión presentó un carácter menos elástico.

Otra situación importante que hay que señalar a favor de este fenómeno es que la goma arábica en la superficie de la gota adsorbe mayor cantidad de agua y si sumamos además que con el paso del tiempo existen menos cantidad de gotas de emulsión múltiple por el fenómeno de coalescencia entonces podemos entender por que disminuye el carácter elástico de las emulsiones de goma arábica.

Las emulsiones preparadas con goma de mezquite mostraron un tamaño de gota menor que aquellas preparadas con goma arábica; por lo que la interacción que ocurre entre las gotas es mayor, proporcionando a la emulsión un carácter más sólido, y debido a que la goma de mezquite no varia su tamaño en el tiempo, esto indica que la goma actúa como una capa impermeable en la cual no se adsorbe prácticamente nada de agua provocando una mayor elasticidad, aquí también se aplicó un esfuerzo de deformación muy pequeño a la emulsión múltiple, de igual forma que en el caso anterior este esfuerzo mandó ondas a través de la fase continua de la emulsión múltiple a la capa polimérica de goma adsorbida en la superficie de la emulsión primaria, la cual mandó una señal que se propagó a lo largo de la capa adsorbida llegando a la gota de aceite y finalmente hasta la gota acuosa interior, la cual rebotó la señal al exterior; sin embargo aquí hay que señalar que como el tamaño de gotas de la emulsión con goma de mezquite es más pequeño que la emulsión con goma arábica las ondas de rebote viajan más rápido y en tal caso la deformación de los glóbulos de la emulsión externa obligan a las capas moleculares de goma de mezquite a interaccionar entre ellas más rápidamente, además como existe una menor cantidad de espacios vacíos entre las gotas que forman la red tridimensional de la emulsión múltiple de goma de mezquite esto provocó que la emulsión múltiple de esta goma presentara un carácter mas elástico. Por lo anterior se puede decir que a mayor concentración de agua en el interior de la emulsión primaria y menor tamaño de gota en la emulsión múltiple existe mayor carácter elástico. De allí que el orden de elasticidad creciente a decreciente sea $GMA > GMB > GAA > GAB$. Al predominar la coalescencia sobre la floculación de los glóbulos, disminuye la elasticidad y al establecerse un equilibrio entre la tasa de coalescencia y de floculación con el tiempo vuelve a aumentar la elasticidad de las emulsiones múltiples. En general cada uno de los polisacáridos presenta diferentes características que dependen básicamente de la formación del polímero, de la presencia de grupos funcionales reactivos en su molécula y de su peso molecular.

Muchas de estas propiedades se deben a la facilidad que tienen para interaccionar con moléculas de agua a través de puentes de hidrogeno, produciendo grandes agregados hidratados. El agua que rodea a todo el polisacárido de una manera ordenada, forma capas paralelas de fluido sobre la

-
superficie externa del polímero de tal manera que las moléculas de agua más cercanas a los hidroxilos del polisacárido se encuentran “inmovilizadas”, y son seguidas de otras que son más flexibles y sueltas.

La interacción entre las moléculas del polisacárido generan una estructura que es capaz de retener grandes cantidades de agua en la superficie externa de la capa polimérica en donde la flexibilidad y dureza están determinadas por el grado de hidratación y concentración de los polímeros y por sus interacciones intermoleculares⁽²⁶⁾.

9 CONCLUSIONES

Las emulsiones múltiples preparadas con goma de mezquite mostraron mayor estabilidad desde el punto de vista tasa de coalescencia global, y también menor viscosidad aparente así mismo presentan menor gradiente de viscosidad; las emulsiones con goma arábica presentaron menor estabilidad mayor viscosidad aparente y un mayor gradiente de viscosidad, la elasticidad instantánea de la emulsión con goma de mezquite es mayor que la que mostró la emulsión con goma arábica. De igual forma se encontró que las emulsiones con mayor concentración en su fase interna, presentaron menor elasticidad instantánea que aquellas con menor concentración.

En ésta tesis se contiene que el mejor indicador de la estabilidad de las emulsiones múltiples se obtiene a través de la relación de la tasa de coalescencia de la emulsión múltiple /tasa de coalescencia de la emulsión interna; tasa de coalescencia emulsión interna / tasa de coalescencia de la emulsión múltiple.

Para las emulsiones múltiples preparadas con los dos tipos de goma (arábica, mezquite), resultaron más estables aquellas emulsiones con una mayor concentración de agua en la emulsión primaria que aquellas con menor concentración, independientemente del tipo de goma utilizado. Así mismo las emulsiones múltiples preparadas con goma de mezquite resultaron mas estables que las de goma arábica. De estos resultados se deriva que la relación de tasas de coalescencia fue como sigue:

EMULSION	Coalescencia Global / Coalescencia Interna	Coalescencia interna / Coalescencia global
GAB	0.043	23.29
GAA	0.032	31.13
GMB	0.286	3.5
GMA	0.168	5.96

Por lo tanto la goma de mezquite resulto ser un mejor emulsificante que la goma arábica.

Puede decirse como corolario que la goma de mezquite le proporcionó a las emulsiones múltiples las siguientes características:

- a) Capa polimérica impermeable, la cual impide la entrada o salida de agua, solo atrapa moléculas de agua en la superficie externa de la goma
- b) Genera emulsiones con gotas de tamaño menor que las que son preparadas con goma arábica.
- c) La viscosidad aparente de la emulsión preparada con esta goma es menor que la viscosidad que proporciona la goma arábica a su emulsión correspondiente.
- d) Las elasticidades instantáneas de las emulsiones de goma de mezquite son mayores que las presentadas por las emulsiones de goma arábica

Reuniendo las características antes mencionadas, puedo decir que la relación de tasa de coalescencia es un buen indicador para medir la estabilidad de una emulsión, y que cuando esta tiende a la unidad resulta la emulsión más estable, sin embargo no hay que olvidar que esta relación funciona para cinéticas de 10^{-6} s^{-1} o menores. Aun cuando las emulsiones múltiples sean sistemas muy complejos y que hasta el momento en las distintas investigaciones no se haya logrado establecer un criterio para evaluar su estabilidad. Sería importante que se consideraran los resultados aquí presentados, para futuras investigaciones.

10. BIBLIOGRAFIA.

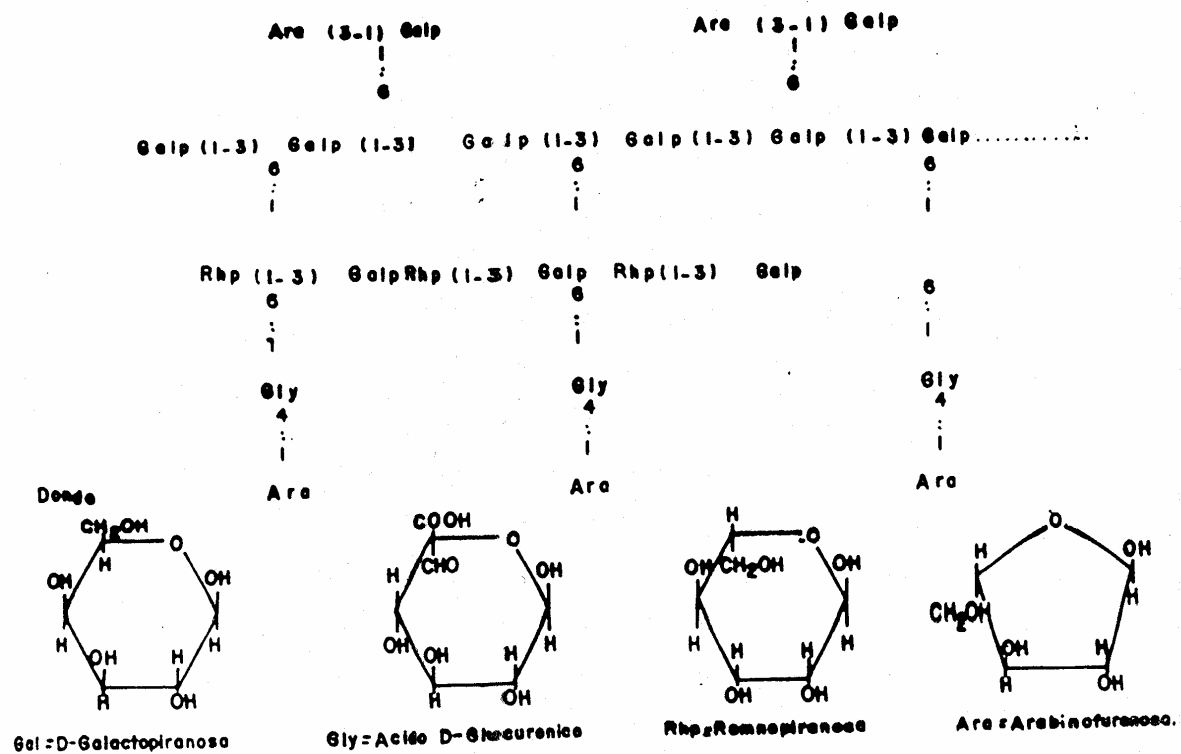
- [1] Adeyeye, C. M. y Price, J.C. (1990). Effect of dextrose in the internal aqueous phase on formation and stability of W/O/W multiple emulsions. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **16**(6), 1053-1071
- [2] Ohwaki, T., Nitta, K., Ozawa, H., Kawashima, Y., Hino, T., Takeuchi, H., y Niwa, T., (1992). Improvement of the formation percentage of water-in-oil-in-water multiple emulsions by the additions of surfactant in the internal aqueous phase of the emulsio. *Int. J. Pharm.* **85** 19-28.
- [3] Takayuki, O., Ryouichi, M., Hiroshi, O., Yoshiaki, K., Tomoaki, H., Hirofumi, T., y Toshiyuki, N. (1993). Improvement of the stability of water-in-oil-in-water multiple emulsions by the addition of surfactants in the internal aqueous phase of the emulsions. *Int. J. Pharm.* **93** 61-74
- [4] Adeyeye, C. M. y Price, J. C. (1991). Effects of non-ionic surfactant concentration and type on the formation and stability of W/O/W multiple emulsions: microscopic and conductometric evaluations. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **17** (5), 725-736
- [5] Villagómez Zavala, D.L. (1992). Evaluación de la Formación, Propiedades y Estabilidad de Emulsiones Múltiples Incorporando Polímeros Naturales Como Emulsificantes. *Tesis de Maestria. Universidad Iberoamericana*
- [6] Nissim, Garti. (1997). Progress in Stabilization and Transport Phenomena of Double Emulsion in Food Applications. *Lebensm Wiss. U. Technol.* **30**, 222-235.
- [7] Hughes, W. F. (1970). *Dinámica de los fluidos*. Ed. Mc Graw Hill, México.
- [8] Kitchener, J. A. y Musselwhite, P. R. (1968). The theory of stability of emulsions. En: *Emulsion Science*. Ed. P. Sherman, Academic Press. Londres y Nueva York. Cap. 2.
- [9] Vernon Carter, E.J. y Sherman, P. (1980). Rheological properties and applications of mezquite tree (*Prosopis juliflora*) gum 2. Rheological properties and stability of O/W emulsions containing mesquite gum. *J. Texture Studies* **11**, 351-365.
- [10] Vernon Carter, E.J. y Sherman, P. (1981). Rheological properties and applications of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) gum 4. Rheological properties of mesquite gum films at the oil-water interface. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2**, 399-413
- [11] Osman, M. E., Williams, P. A., Menzies, A. R., Phillips, G. O. (1993). Characterization of commercial samples of gum arabic. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 71-77.
- [12] Islam, A. M., Phillips, G. O., Slijivo, A., Snowden, M. J. y Williams, P. A. (1997). A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocoll.* **11**, 493-505.

- [13] Vernon-Carter, E. J. Pedroza-Islas, R. y Beristain, C. I. (1998). Stability of *Capsicum annuum* oleoresin-in-water emulsions containing *Prosopis* and *Acacia* gums. J. Textures Studies **29**, 553-567.
- [14] Vernon-Carter, E. J., Beristain, C. I. y Pedroza-Islas, R. (1999). Mesquite gum (*Prosopis gum*). En: Novel Macromolecules in Food Systems, Ed. G. Doxastakis y V. Kiosseoglou. Elsevier Science (en prensa).
- [15] Napper, H. (1977). Steric stabilization. En: Colloid and Interface Science, Vol. 1. Ed. M. kerker, R. L. Rowell y A.C. Zettlemoyer. Academic Press, Nueva York. Pp. 390-393.
- [16] Ottewill, R. H. (1977). Stability and instability of disperse systems. En: Colloid and Interface Science, Vol. 1. Ed. M. kerker, R. L. Rowell y A. C. Zettlemoyer. Academic Press. Nueva York. Pp. 390-393.
- [17] Van Vliet, T., Lyklema, J. y Van den Tempel (1978). Rheology of polyelectrolyte stabilized emulsions, J. Colloid Interface. Sci. **65**, 505-508.
- [18] Vernon Carter, E.J. y Sherman, P. (1981). Rheological properties and applications of mesquite tree (*Prosopis juliflora*). Gum 1. Rheological properties of aqueous mesquite gum solutions. J. Texture Studies. **11**, 339-349.
- [19] Meer, W. (1980). Gum arabic. En: Handbook of Water-Soluble Gums and Resins. Ed. Davidson. R. L. Mc Graw Hill Book Co. Cap. 8.
- [20] Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K. y Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. Carbohydrate Polym. **27**, 37-45.
- [21] Muller, H. G. (1978). Introducción a la Reología de los Alimentos. Ed. Acribia Zaragoza, España.
- [22] Dickinson, E. (1993). Towards more natural emulsifiers. Trends Food Sci. Technol. **4**, 330-334.
- [23] Vernon-Carter, E. J., Guzmán, R. y González, E. E. (1984). A comparative rheological study between arabic and mesquite gums as emulsifying and microencapsulation agents. Adv. Rheology **4**, 101-109.
- [24] Vernon-Carter, E. J., González, H. E. y Jarquin, C. H. (1986). Estudio reológico comparativo de emulsiones e interfases aceite-agua incorporando goma arábica o de mezquite. Avances Ing. Quím. 1986, 317-335.
- [25] Vernon-Carter, E. J., Gomez, S. A., Beristain, C. I., Mosqueira, G., Pedroza-Islas R., Moreno-Terrazas, R. C. (1996). Color degradation and coalescence kinetics of Aztec marigold oleoresin-in-water emulsions atabilized by mesquite or arabic gums and their blends. J. Texture Studies **27**, 97-103.

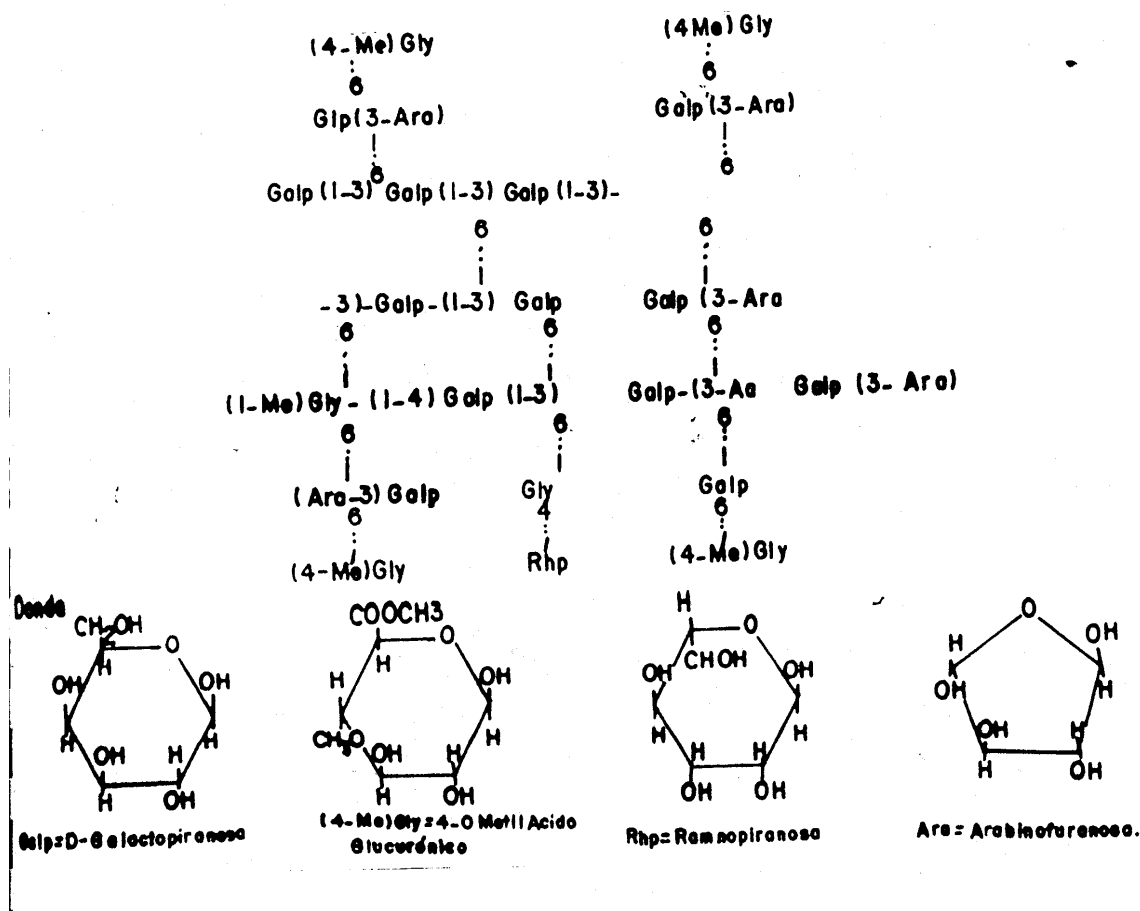
- [26] White, E. V. P. (1946). The constitution of mesquite gum. 1. The methanolysis products of methylated mesquite gum. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 272-275.
- [27] Aspinall, G.O. y Whitehead, C.C.P. (1970). Mesquite gum. 1. The 4-0-methyl glucoronogalactan core. *Can. J. Chem.* **48**, 3840-3849.
- [28] Dickinson, E., Murray, B.S., Stainsby, G. y Anderson, D. M. W. (1988). Surface activity and emulsifying behaviour. of some *Acacia* gums. *Food Hydrocoll.* **2**, 477-490.
- [29] Dickinson, E., Elverson, D. J. y Murray, B. S. (1989). On the films-forming and amulsion stabilizing properties of gum arabic: dilution and flocculation.aspects. *Food Hydrocoll.* **3** 101-114.
- [30] Garti, N. y Reichman, D. (1993). Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers. *Food Structure* **12**, 411-426.
- [31] Chavéz Casillas Alejandro (1987). Funciones de los emulsificantes en productos alimenticios. México, D.F. (Tesis).
- [32] Gerhardt Ulrich. (1980). *Aditivos e ingredientes*. Ed. Acribia Zaragoza, España.
- [33] Fennema, O. R. (1982). *Introducción a la ciencia de los Alimentos*. Ed. Reverté, S.A. España.
- [34] Matsumoto, S., Kita, Y., Yonezawa, D. (1976). An attempt at preparing water-in-oil-in-water multiple phase emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **57**(2), 353-361.
- [35] Matsumoto, S., Inoue, T., Kohda, M. e Ikura, K. (1980). Water permeability of oil layers in W/O/W emulsions under osmotic pressure gradients. *J. Colloid Interface Sci.* **77**(2), 555-573.
- [36] Florence, A. T. y Whitehill, D. (1981). Some features of breakdown in water-in-oil-in water multiple emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **79**(1), 243-256.
- [37] Matsumoto, S., Makino, H. y Ueno, A. (1987). Formation of W/O/W emulsions through the simple agitation of oil-water mixtures. *J. Japan Oil. Chem.* **36**, 320-327.
- [38] Kawashima, Y., Hino, T., Takeuchi, H., Niwa, T. y Horibe, K. (1991). Rheological study of W/O/W emulsion by a cone and plate viscometer: negative thixotropy and shear induced phase inversion. *Intern. J. Pharm.* **72**, 65-77.
- [39] Vernon-Carter, E. J., Villagómez, D. L., Vizcarra, M. G. y Ruíz, R. S. (1992). Algunos factores que afectan la estabilidad de emulsiones múltiples incorporando agentes poliméricos. *Avances ing. Quím.* **2**, 283-287.

- [40] Komatsu, H. y Sherman, P. (1974). A modified rigidity modulus technique for study of the rheological properties of W/O emulsions containing microcrystalline wax. *J. Texture Studies* **5**, 97-103.
- [41] Van den Tempel, M. (1958). Distance between emulsified oil globules upon coalescence. *J. Colloid Sci.* **13**, 125-133.
- [42] James A. Omotosho, Tony L. Whateley, Tak k.Law and Alexander T. Florence. (1986). The nature of the oil phase and the release of solutes from multiple (w/o/w) emulsions. *J.Pharm. Pharmacol* **38**, 865-870.
- [43] O. Ozer, V. Muguet, E. Roy, J. L. Grossiord end M. Seiller. (2000). Stability study of W/O/W viscified multiple emulsions. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. **26**, (11) 1185-1189.
- [44] Antje Koberstein-Hajda, Dickinson, E. (1996). Stability of water-in-oil-in-water emulsions containing faba bean proteins. *Food Hydrocolloids* **10**, (2) 251-254.
- [45] Vernon Carter, E. J. (1981). Rheological properties and applications of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) gum in emulsion stabilization. *Ph.D. Thesis, University of London*.
- [46] Badui, D. S. *Química de los Alimentos* . Ed. Alhambra Universidad, México. Cap. 2.
- [47] Carroll, B. J. (1976). The stability of emulsions and mechanisms of emulsion breakdown. En: *Surface and Colloid Science* Vol. 9. Ed. E. Matijevic. John Wiley & Sons. Nueva York. Pp. 1-67.
- [48] Peter H. and Klaus R. Jenni. (1996). Optimizing multiple-emulsion stability through choice of emulsifier structure, HLB and molecular weight. *Cosmetic & Toiletries magazine* Vol. **111**. July. 39-48.
- [49] Jong-Wook Ha and Seung-Man Yang. (1999). Breakup of a Multiple Emulsion Drop in a Uniform Electric Field. *Journal of Colloid and Interface Science*. **213**, 92-100.

Anexo A ESTRUCTURA DE LA GOMA DE MEZQUITE



Anexo B ESTRUCTURA DE LA GOMA ARÁBIGA



REPRESENTACIÓN DE LAS GOMAS TOMADA DE VILLAGOMEZ ZAVALA (1992) ⁽⁵⁾

Anexo C (Metodología del Cálculo del tamaño de gota por el paquete estadístico del Malvern)

* Medidor de tamaño partículas, Laser Diffraction Droplet & Particle Size Analyzers Serie 2600. Malvern Instruments (medidor óptico). Este aparato utiliza un método óptico convencional de Fourier, consta de tres partes:

- Fuente de rayo láser Helio-Neon de baja potencia (5 miliwatts)
- Celda de medición
- Detector constituido por 32 bandas

El equipo utiliza un paquete estadístico, para realizar las mediciones utiliza la difracción de rayo láser, la cual está sustentada en el hecho de que las partículas dentro de la celda de medición esparcirán la luz la cual llegará a los lentes de medición los cuales concentrarán el haz y el detector reunirá la luz esparcida mediante los ángulos de esparcimiento.

Nota: El equipo considera que las gotas medidas son esferas perfectas.

La distribución de tamaño de partícula V_i se relaciona con los datos D_j mediante.

$$D_j = U_{ij} V_i \quad \text{ec.1}$$

donde : i = número de banda, j = elementos detectados, U_{ij} Describe como las partículas en el número de bandas i desvían la luz al detectar los elementos j .

Análisis de modelo independiente

El análisis de la distribución de volumen se basa en la estimación y medición de los datos del haz de luz y en las distribuciones de dicho haz en el equipo la cual se calcula de la siguiente forma.

$$\log D = \log_{10} (\sum (D_j - L_j)^2) \quad \text{ec.2}$$

donde: D_j dato de medición, L_j dato calculado de la estimación de las distribuciones de volumen (D_j es obtenido de la corrección de la solución inicial y de una nueva serie de valores L_j calculados).

Análisis de modelo log-Normal.

La frecuencia de volumen para el modelo esta descrito por la siguiente ec.

$$F_d = 1 / \log_e(N) (2\pi)^{1/2} \exp - [\log_e(d) - \log_e(X)^2 / 2 (\log_e(N))^2] \quad \text{ec.3}$$

donde: X = distribución geométrica, N = desviación estándar geométrica

Diámetro derivado y Distribución estadística

La medición del tamaño de partícula es el resultado de una distribución de volumen. La cual es convertida en la transformada de la distribución de la siguiente forma.

$$X_i = V_i d_i^{T-3} \quad \text{ec.4}$$

El diámetro medio del número de bandas i es tomado como la media geométrica, en donde el volumen y la transformada de la distribución puede ser descritos usando la media y la desviación estándar como parámetros estadísticos, cuyos términos están descritos en términos del diámetro derivado $D(m, n)$ como sigue.

$$D(m, n) = [D_m N(D) dD / D_n N(D) dD]^{1/m-n} = [\sum V_i d_i^{m-3} / \sum V_i d_i^{n-3}]^{1/m-n} \quad \text{ec.5}$$

donde: V_i es volumen en el número de bandas i , d_i diámetro medio en el número de bandas i , $N(D)$ es el número de partículas de tamaño D

$$D(m, n)^{m-n} = D |m, 0|^m / D |n, 0|^n \quad \text{ec.6}$$

las ecs. 5 y 6 contienen a la sumatoria del volumen relativo de cada número de banda multiplicado por el diámetro medio de ese número de banda.

La distribución estadística de los datos se da como sigue.

$$\text{Media } d_i = \sum d_i X_i / \sum X_i = d[k+1, k] \quad \text{ec.7}$$

donde: d_i = diámetro medio en el número de banda i , X_i es la distribución ponderada de los datos, V_i es el volumen en el número de bandas i

$$\text{s. d. } \delta = (\sum (d_i - d)^2 X_i / \sum X_i)^{1/2} \quad \text{ec.8}$$

donde: d_i es el diámetro medio en el número de banda i , d es el diámetro medio de la distribución, X_i es la media.

Area de superficie específica (SSA) es el área de la superficie en un volumen de partículas.

$$SSA = \text{Area total} / \text{Vol. total} = \quad \text{ec.9}$$

donde: V_i = volumen en el número de banda i , d_i es el diámetro para ese número de banda i .

Descripción del método

* Para el tamaño de gota se agito la muestra para que fuera lo más homogénea posible, posteriormente se lleno la tina del analizador de partículas Malvern Serie 2600, con una pipeta pasteur se tomo una alicuota de aproximadamente 0.5ml, la cual se agregó gota a gota, en la tina

del analizador hasta que llegó a una concentración de aproximadamente de 0.20 unidades con vol. concentración de 0.0019 %. Estos datos fueron registrados e impresos por un equipo de computo directamente conectado al analizador.

CRECIMIENTO DEL TAMAÑO DE GOTA CON EL TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES DE TIPO AGUA EN ACEITE EN AGUA.

TIEMPO (DIAS)	Diámetro (μm) GAB	Diámetro (μm) GMB	Diámetro (μm) GAA	Diámetro (μm) GMA
0	4.10	3	5.76	2.97
1	4.50	3.02	5.86	2.97
2	5.35	3.03	5.69	2.97
6	6.09	3.02	5.77	2.98
10	6.52	3.17	5.76	3.17
16	10.04	3.02	6.50	3.22
23	12.02	3.02	7.24	3.29
30	16.02	3.02	8.32	3.07
36	26.57	3.04	10.67	3.07
43	27.12	3.04	12.53	3.04

Anexo D

* Se midió la viscosidad aparente de las emulsiones con un reómetro Brookfield mod. DV III el cual estaba conectado con una computadora el software de la misma era el encargado de calibrar el reómetro; se tomó una muestra de 16ml, los cuales fueron colocados en la tina que correspondía al spin especificado, en todos los casos se utilizó el spin ULA después de colocada, la muestra se mantuvo a una temperatura constante mediante un baño, todas las lecturas se realizaron a 25 ± 0.1 ° C. La velocidad de corte utilizada fue de 0.1 a 14 r.p.m. con un incremento constante de 0.1 r.p.m. cada 10 segundos. El muestreo de 0.1 a 14 r.p.m. y de 14 a 0.1 r.p.m. Para determinar la viscosidad aparente de es necesario considerar dos aspectos el primero que depende de la velocidad de deformación y en segundo que también depende de la duración de la deformación, el primero de estos aspectos es común a todos los líquidos no newtonianos; el segundo lo es solo a aquellos cuyo comportamiento depende del tiempo(fenómeno de tixotropía o reopexia).

COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE CON EL TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE EMULSIONES MÚLTIPLES A UNA TASA DE CORTE CONSTANTE

TIEMPO (DIAS)	Viscosidad Aparente (Pa·s) GAB (5 r.p.m.)	Viscosidad Aparente (Pa·s) GMB (5 r.p.m.)	Viscosidad Aparente (Pa·s) GAA (5 r.p.m.)	Viscosidad Aparente (Pa·s) GMA (5 r.p.m.)
0	0.1324	0.0462	0.0927	0.0306
1	0.1195	0.0415	0.0837	0.028
2	0.120	0.0378	0.0833	0.0229
6	0.1134	0.032	0.0816	0.0224
10	0.1069	0.0325	0.081	0.0271
16	0.0966	0.0325	0.0787	0.0271
23	0.087	0.0313	0.0672	0.0268
30	0.0816	0.0288	0.0675	0.0248
36	0.0681	0.0298	0.0569	0.025
43	0.0619	0.029	0.0476	0.0236

COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE CON EL TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE EMULSIONES MÚLTIPLES A UNA TASA DE CORTE VARIABLE

TASA DE CORTE (r.p.m.)	Viscosidad Aparente (Pa·s) GAB	Viscosidad Aparente (Pa·s) GMB	Viscosidad Aparente (Pa·s) GAA	Viscosidad Aparente (Pa·s) GMA
1	0.5487	0.0978	0.385	0.042
2	0.3484	0.0738	0.2082	0.0387
3	0.2744	0.0678	0.1358	0.0376
4	0.1944	0.0552	0.1072	0.0357
5	0.1173	0.0462	0.0927	0.0306
6	0.0817	0.0448	0.0826	0.030
7	0.0766	0.0404	0.0758	0.0288
8	0.0733	0.0395	0.071	0.0279
9	0.0728	0.0378	0.067	0.0275

Anexo E

Funcionamiento del equipo experimental diseñado: Un flujo de aire se hizo pasar por un tubo de vidrio cuyo diámetro externo es de 1 cm, el tubo se encuentra conectado a un tanque de almacenamiento, el flujo de aire es controlado por una llave de paso seguido de un manómetro el cual fija la presión que se medirá en el tanque de almacenamiento; en este, hay dos salidas de aire, una se conecta con un manómetro diferencial y la otra se conecta con una manguera que a su vez se conecta con uno de los extremos de un tubo en U (el cual esta diseñado como sigue: la mitad lo constituye un tubo de vidrio con diámetro interno de 1.5 cm y la otra mitad es un tubo capilar de 0.2 cm diámetro interno) el otro extremo se conecta con otro capilar (con un diámetro interno de 0.2 cm) colocado en forma horizontal, el capilar tiene una longitud de 4 m el cual se encuentra soportado por una barra de aluminio el extremo final del capilar se encuentra expuesto al medio ambiente, por otra parte el tanque de almacenamiento de aire se encuentra colocado dentro de un baño de agua con temperatura constante, con el propósito de controlar las posibles variaciones en la presión debido a cambios en la temperatura del medio ambiente .

* Se colocan 60ml de tetracloruro de carbono coloreado en el tubo en U, después se agrega cuidadosamente 20ml de la muestra (emulsión múltiple) en el tubo que contiene el tetracloruro de carbono (con el propósito de que no quede aire atrapado en el interior de la muestra), y que a su vez esta conectado en uno de sus extremos con un tubo capilar, en seguida se conecto el otro extremo a una bomba de aire, una vez colocada la muestra, ésta se deja reposar hasta el momento en el que el líquido indicador no sufra movimiento, el cual se origino con el peso de la emulsión. Se inicia la prueba cuando aplicamos una presión de aire sobre la emulsión, (esta fue muy pequeña 1 lb/pul²) la cual se encuentra en el tubo en U registrándose la deformación de la emulsión en el tiempo, esta puede ser medida, debido al desplazamiento que sufre el tetracloruro de carbono, ya que este se mueve libremente en el capilar horizontal. El tubo en U se encuentra sumergido en el baño de agua con el objeto de controlar la temperatura de la emulsión y la presión de aire contenida en el tanque de almacenamiento.

RESPUESTA DE LA EMULSIÓN MÚLTIPLE A LA DEFORMACIÓN BAJO UNA PRESIÓN MÍNIMA

TIEMPO (DIAS)	GMA (m)	GAB (m)	GMB (m)	GAA (m)
0	0.055	0.083	0.054	0.076
1	0.057	0.089	0.058	0.082
2	0.059	0.095	0.062	0.084
4	0.060	0.096	0.064	0.085
6	0.062	0.10	0.066	0.087
10	0.064	0.103	0.067	0.086
16	0.064	0.107	0.070	0.087
23	0.063	0.105	0.064	0.086
30	0.052	0.101	0.060	0.084
36	0.051	0.099	0.057	0.084

El módulo elástico (G) de la emulsión múltiple esta dado por:

$$G = PR^4 / [8 L r^2 h]$$

donde: R = radio del recipiente (m), r = radio del capilar (m), L = altura de la emulsión (m), P = presión de aire (Pa), h = desplazamiento del colorante en el tubo capilar (m).

$$R_t = 0.0075 \text{ m} \quad L = 0.05 \text{ m} \quad h = 0.055 \text{ m}$$

$$P = 0.05 \text{ Kg/cm}^2 \quad R_c = 0.001 \text{ m}$$

$$G = PR^4 / [8 L r^2 h] = (49035 \text{ dinas/cm}^2)(0.75 \text{ cm})^4 / 8(5 \text{ cm})(0.1 \text{ cm})^2(5.5 \text{ cm})$$

$$G = 705.226 \text{ Newton/m}^2$$

CÁLCULO DEL MÓDULO ELÁSTICO INSTANTÁNEO DE EMULSIONES MÚLTIPLES

TIEMPO (DIAS)	GMA N / m ²	GAB N / m ²	GMB N / m ²	GAA N / m ²
0	705.22636	468.44746	720.95632	510.36118
1	681.6775	437.28805	671.06315	473.01768
2	654.08853	407.85962	625.60403	460.65855
4	646.4575	403.61551	606.05391	458.4805
6	629.6664	386.71436	590.37215	447.37543
10	608.90816	377.30983	575.48145	449.97042
16	605.10842	360.14345	556.49139	445.83276
23	612.75592	368.35185	605.10842	451.54191
30	751.69477	384.79613	645.38186	460.65855
36	768.06832	392.18857	676.91885	462.30572

CINÉTICA DE COALESCENCIA DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES (MALVERN 2600)

Determinación de las cinéticas de coalescencia de las emulsiones múltiples

La constante de la tasa de coalescencia (C) se derivó de la tasa de cambio en la concentración numérica de gotas por ml (N_t) de la emulsión múltiple o de la emulsión interna al tiempo (t) utilizando la ecuación de primer orden:

$$N_t = N_0 \exp(-C t) \quad \text{Ln } N_t = N_0 - C t$$

y

$$N_t = 6 \phi / D_{3,2}^3(t)$$

donde: ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa, $D_{3,2}$ es el tamaño superficial promedio de glóbulo y N_0 es el número de gotas inicial a $t = 0$.

$$N_t = 6 (.30) \times 10^{12} / \pi (4.10 \times 10^{-6})^3 = 1.8 \times 10^{12} / 2.16522 \times 10^{-16} = 8.313243 \times 10^{27}$$

$$\text{Ln}(8.313243 \times 10^{27}) = 64.287$$

Al graficar $\text{Ln}(N_t)$ vs t La pendiente de la gráfica es la cinética de coalescencia “C” de la emulsión múltiple.

$\text{Ln}(N_t)$ PARA DETERMINAR LA CINÉTICA DE COALESCENCIA DE LAS EMULSIONES MÚLTIPLES DE TIPO AGUA EN ACEITE EN AGUA.

TIEMPO (DIAS)	Ln (N_t) GAB	Ln (N_t) GMB	Ln (N_t) GAA	Ln (N_t) GMA
0	64.28	65.22	63.26	65.25
1	64	65.2	63.21	65.25
2	63.48	65.19	63.29	65.25
6	63.09	65.2	63.25	65.24
10	62.89	65.06	63.26	65.06
16	61.59	65.2	62.9	65.01
23	61.05	65.2	62.57	64.95
30	60.19	65.2	62.15	65.16
36	58.67	65.19	61.41	65.16
43	58.61	65.19	60.93	65.19

$\ln(N_t)$ PARA DETERMINAR LA CINÉTICA DE COALESCENCIA DE LAS EMULSIONES INTERNAS.

TIEMPO (DIAS)	$\ln (N_t)$ GAB	$\ln (N_t)$ GMB	$\ln (N_t)$ GAA	$\ln (N_t)$ GMA
0	66.17	67.32	64.64	67.76
1	65.89	67.09	64.38	67.53
2	65.77	67.02	64.19	68
6	64.98	67.28	63.88	67.76
10	64.77	67.09	63.66	67.76
16	64.11	67	62.92	67.43
23	62.95	67	62.16	67.76
30	62.09	67	61.69	67.76
36	61.28	67	60.57	67.76
43	60.51	67	60.52	67.76

Anexo G

Se realizó un análisis estadístico a los datos de viscosidad aparente con el propósito de determinar cual es el modelo del mejor ajuste y así poder determinar la ecuación teórica que gobierna a la viscosidad en el tiempo, se propusieron dos modelos de tipo potencial, 1) Regresión lineal y 2) Regresión no lineal.

1) Regresión lineal

La recta de regresión lineal esta dada por $Y = A + B X$ en donde Y representa la viscosidad aparente de la emulsión múltiple ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), A representa la viscosidad aparente inmediatamente después de preparada ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), B es la caída de la viscosidad aparente en el tiempo ($\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{r.p.m}$), X representa la velocidad rotacional (r.p.m) y el coeficiente de correlación “ r ” nos indica que tan bien se ajustan los datos reales a una curva teórica calculada.

Se realizó un primer ajuste de tipo lineal y se obtuvieron los siguientes resultados Tabla 9.

Tabla 9. resultados del ajuste de regresión lineal

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
31	A	0.2885	0.46839	0.04267	0.08993
	B	-0.0304	-0.1539	-0.00189	-0.0068
	r	-0.8077	-0.8962	-0.9673	-0.921
34	A	0.08846	0.12379	0.02677	0.03907
	B	-0.00086	-0.0015	-0.000056	-0.000295
	r	-0.9689	-0.9870	-0.34	-0.7891

Es evidente que la regresión de tipo lineal no dará un ajuste aceptable a los datos de la viscosidad, por lo que se procede a la regresión no lineal.

2) Regresión no lineal de segundo orden (regresión de tipo lineal)

La recta de regresión no lineal de segundo orden esta dada por la ecuación:

$$Y = A + B_1 X + B_2 X^2$$

En este caso una línea recta no describe el comportamiento de la viscosidad aparente de las emulsiones múltiples en el tiempo, ya que la relación entre variables es demasiado compleja y a esta curva los datos se aproximan de forma más aceptable sin embargo los factores de correlación todavía no se encuentran en un rango de aceptable, la Tabla 10, muestra los resultados del ajuste no lineal de segundo orden.

Tabla 10. resultados del ajuste no lineal de segundo orden

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
31	A	0.44399	0.67685	0.04569	0.11176
	B ₁	-0.11529	-0.016766	-0.00354	-0.01871
	B ₂	0.00848	0.01137	1.6461E-4	0.00119
	r	0.91195	0.95709	0.97206	0.98175
34	A	0.39161	0.519	0.04157	0.0729
	B ₁	-0.00968	-0.01597	-8.2404E-4	-0.00337
	B ₂	8.73471E-5	1.66493E-4	1.39347E-5	6.20624E-5
	r	0.95709	0.98223	0.48081	0.69424

En este caso, también los factores de correlación todavía no se encuentran en un rango de aceptable, de confiabilidad.

3) Regresión no lineal múltiple parcial de cuarto orden

El polinomio de regresión de cuarto orden es el siguiente:

$$Y = A + B_1 X + B_2 X^2 + B_3 X^3 + B_4 X^4$$

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
31	A	0.69048	0.78227	0.04257	0.12442
	B ₁	-0.39586	-0.28569	-1.43913E-4	-0.03261
	B ₂	0.09885	0.0485	-8.59955E-4	0.00544
	B ₃	-0.01092	-0.00435	1.13241E-4	-4.78911E-4
	B ₄	4.41142E-4	1.69172E-4	-4.05012E-6	1.76282E-5
	r	0.99872	0.99322	0.97892	0.98926

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
32	A	0.35531	0.40861	0.0279	0.05013
	B ₁	-0.18857	-0.19807	0.00608	-0.01461
	B ₂	0.04697	0.04748	-0.00244	0.00413
	B ₃	-0.00521	-0.00519	3.42249E-4	-4.99398E-4
	B ₄	2.11772E-4	2.09237E-4	-1.59382E-5	2.16492E-5
	r	0.99807	0.99876	0.92932	0.92788

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
34	A	0.4137	0.54815	0.04504	0.08738
	B ₁	-0.02248	-0.0332	-0.00273	-0.01223
	B ₂	0.00127	0.00185	1.77877E-4	9.35347E-4
	B ₃	-3.55399E-5	-5.37211E-5	-4.54316E-6	-2.81012E-5
	B ₄	3.38643E-7	5.44029E-7	3.91994E-8	2.86929E-7
	r	0.97988	0.99784	0.61372	0.901

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
35	A	496.1542	456.68144	690.89924	703.89411
	B ₁	-14.45469	-18.18625	-8.72626	-31.77013
	B ₂	1.2782	1.24389	-0.50602	2.28569
	B ₃	-0.0429	-0.0351	0.05569	-0.06146
	B ₄	4.9807E-4	3.6743E-4	-9.20488E-4	6.09111E-4
	r	0.82421	0.93937	0.92991	0.94286

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
6	A	5.75805	9.57126	3.51581	4.44731
	B ₁	1.66703	0.22402	0.01922	0.01854
	B ₂	-0.15356	-0.01083	-0.00106	-1.54013E-5
	B ₃	0.0067	3.35601E-4	2.40976E-5	-3.43165E-5
	B ₄	-7.12863E-5	1.59241E-6	-1.93505E-7	5.79987E-7
	r	0.98497	0.99927	0.92615	0.97172

FIGURA		GAA	GAB	GMA	GMB
7	A	2.29047	2.4680	1.30155	1.5077
	B ₁	0.17309	0.1310	-0.0097	0.01087
	B ₂	4.70546E-4	-0.00541	0.00157	-2.78497E-5
	B ₃	-3.26965E-4	3.93446E-4	-6.5486E-5	-1.00809E-5
	B ₄	8.82773E-6	-4.36765E-6	7.93856E-7	1.57456E-7
	r	0.99586	0.9991	0.12762	0.63132

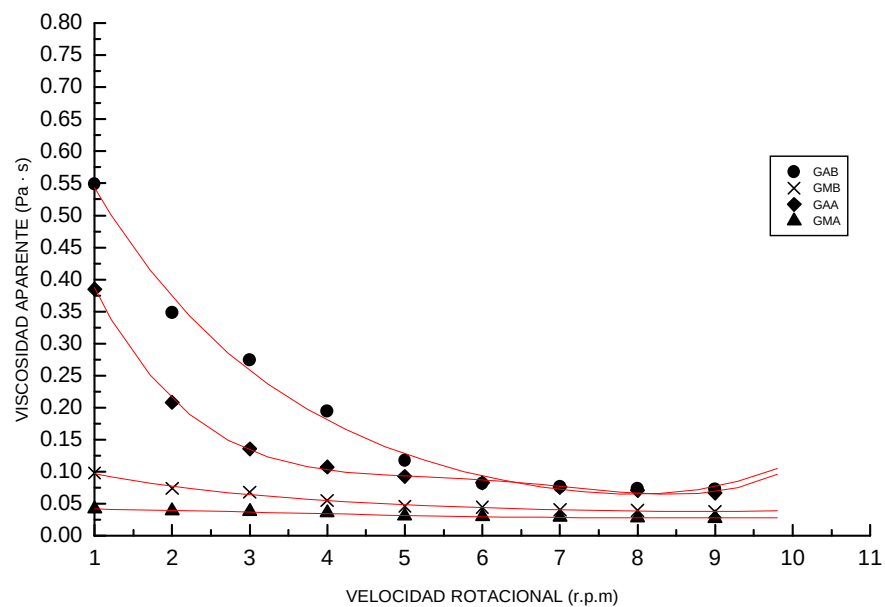


Fig. 31 COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A $t=0$ DIAS DE PREPARADAS

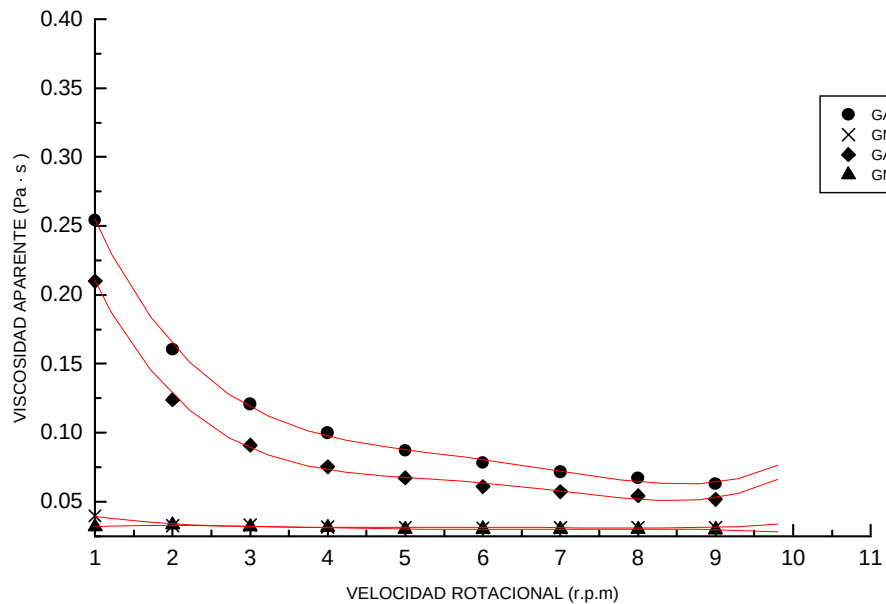


Fig. 32 COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A $t=24$ DIAS DE PREPARADAS

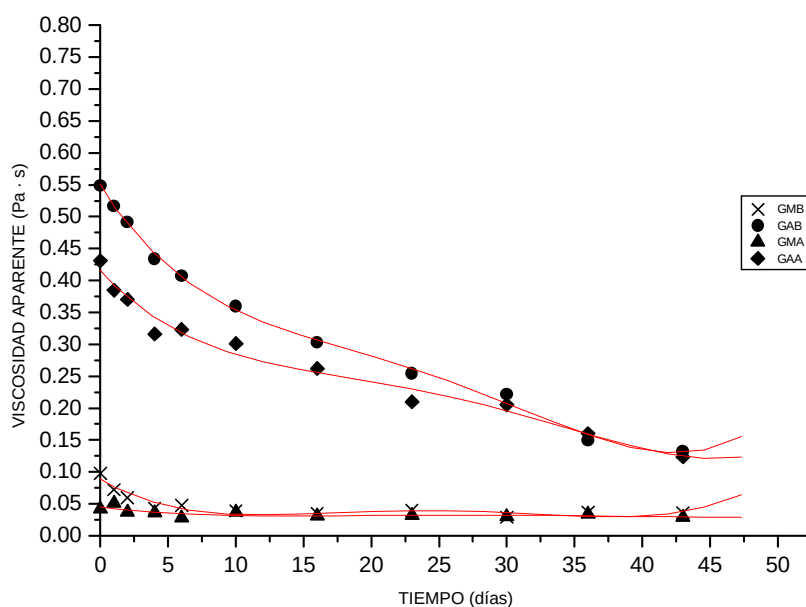


Fig. 34 VISCOSIDAD APARENTE DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE A UNA VELOCIDAD ROTACIONAL CONSTANTE (5 r.p.m).

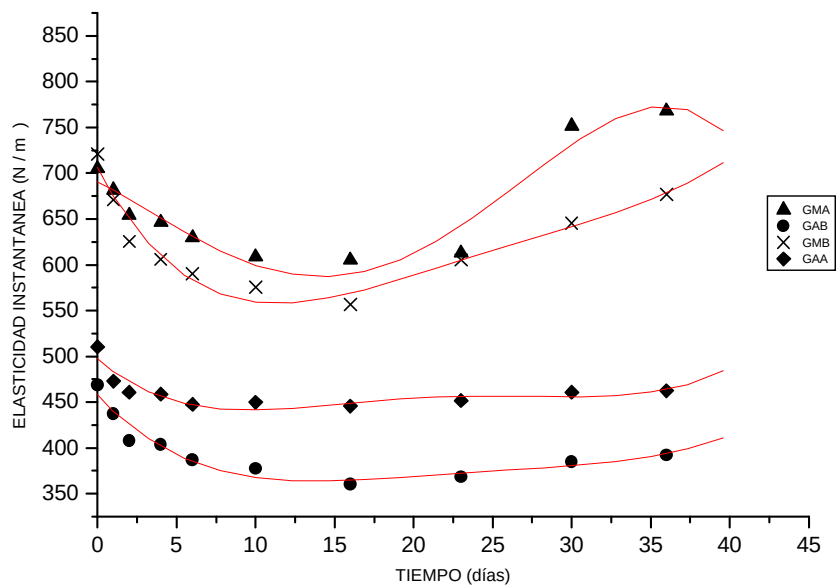


Fig. 35 MÓDULO ELÁSTICO INSTANTANEO DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE

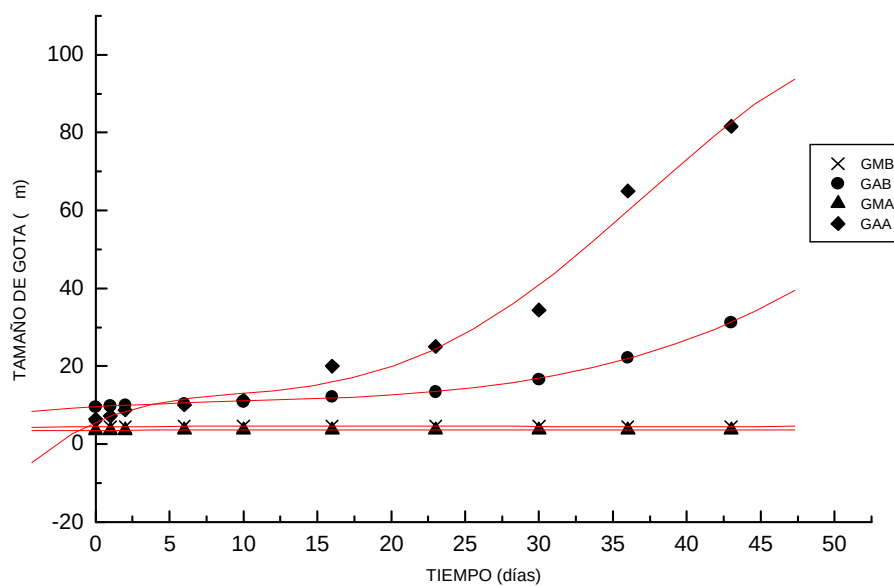


Fig. 6 CRECIMIENTO DEL TAMAÑO EXTERNO DE GOTA CON EL TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE EMULSIONES MÚLTIPLES PREPARADAS CON GOMA ARÁBIGA Y DE MEZQUITE

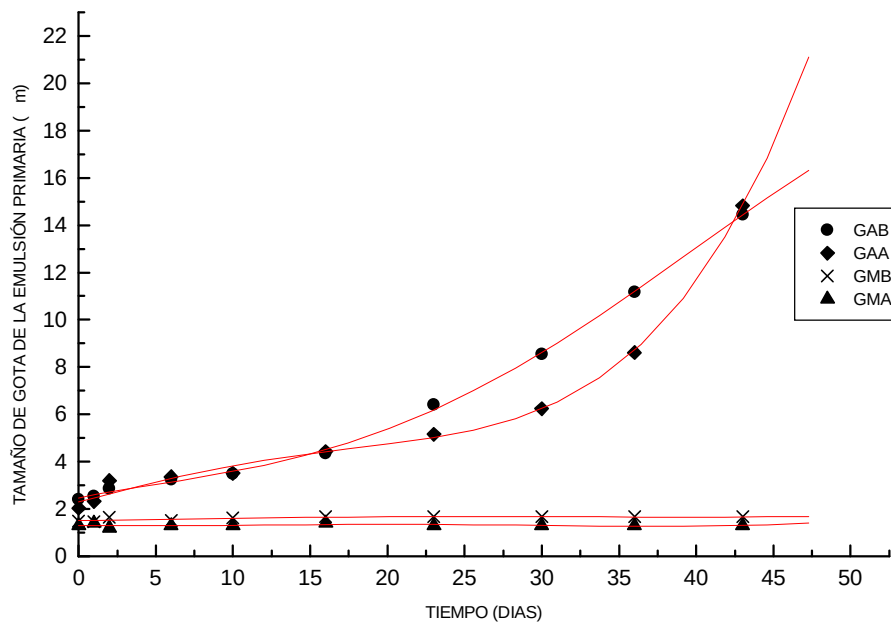


Fig. 7 CRECIMIENTO DEL TAMAÑO DE GOTA DE LAS EMULSIONES PRIMARIAS EN EL TIEMPO