

**APORTACIONES DE LA CONDUCTIMETRIA
AL ESTUDIO DE LA FORMACION Y
ESTABILIDAD DE EMULSIONES O/A
OBTENIDAS POR INVERSION DE FASE**

**Memoria que, para optar al
Grado de Doctor en Farmacia,
presenta
Coloma Barba i Rocabert**

6.1.2. ADICION DE LSS A LA FORMULA BASICA n°47, ELABORADA A UN HLB INFERIOR AL REQUERIDO

En la elaboración de la fórmula n°47, se utiliza como emulgente una mezcla de tensiactivos no iónicos de familia química distinta a la considerada en el apartado anterior: mezcla de estearatos en lugar de la mezcla de laurato y oleato utilizada en la fórmula n°17.

Los límites de los HLB teóricos de las mezclas de tensiactivos estudiadas se han establecido entre 9,8 (valor por debajo del cual las emulsiones no llegan a invertirse ni siquiera en el proceso de enfriamiento) y 11,2, por encima del cual se obtienen emulsiones O/A inestables, por exceso de hidrofilia del emulgente.

Además se han planteado las experiencias de modo que el HLB teórico del emulgente utilizado en la fórmula básica de la serie no iónica estudiada (HLB = 9,8), es notoriamente inferior al HLB requerido a $\tau = 70^\circ$, previamente determinado por nosotros (HLB aproximado = 11).

Como en el caso anterior, a la fórmula básica se añaden cantidades crecientes de LSS, con lo que cabe esperar que al incrementarse la hidrofilia del emulgente entre los límites indicados, se optimicen los resultados en cuanto a la formación y estabilidad de las emulsiones O/A, lo que debe apreciarse en los diferentes perfiles de las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento.

Las fórmulas de las emulsiones preparadas, se incluyen en el Cuadro 6-5, en el que figuran también los HLB teóricos calculados para el emulgente mixto iónico-no iónico, sobre la base de aditividad algebraica de los HLB de los tensiactivos que constituyen la mezcla emulgente. También se incluye en dicho cuadro la fórmula 47a, elaborada con el mismo emulgente no iónico, a HLB = 11 (HLB próximo al requerido a $\tau = 70^\circ\text{C}$).

Fórmula n°	Emulgentes			PL	Agua c.s.p.	HLB teórico de la mezcla emulgente *
	Tw 60	Sp 60	LSS			
47	2	2	-	20	100	9,8
200			0,015			9,9
201			0,025			10,0
202			0,050			10,2
203			0,075			10,4
204			0,100			10,5
205			0,150			10,9
206			0,200			11,2
47a			2,5			1,5

* Suma algebraica de los HLB de los tensiactivos iónicos y no iónicos que integran la fórmula (HLB de los anfifilos, Tw 60: 14,9; Span 60: 4,7; LSS: 40)

Cuadro 3-5. Formulaciones n° 47, 47a y derivadas de la n° 47 con concentraciones crecientes de LSS.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

a) Formulación básica (n°47)

Proceso de vertido a 70°C.

Debido al bajo HLB del emulgente utilizado no se produce inversión de fases durante el proceso de vertido a $t = 70^{\circ}\text{C}$, temperatura más alta que la T_{HLB} del emulgente en el sistema. El producto final se presenta en forma de emulsión líquida, espesa, de tipo A/O, muy inestable, que se corta al cesar la agitación.

Proceso de enfriamiento.

Durante el enfriamiento con agitación del producto resultante del proceso anterior, se produce una gráfica prácticamente nula entre 65 y 35°C. A esta última temperatura (t_1) se aprecia un rápido ascenso de la conductancia con un máximo a 30°C (t_M), que pone de manifiesto la tardía inversión de fases, con una rama descendente muy corta (Figura 6-7). El producto resultante se presenta en forma de crema O/A grumosa, de mal aspecto, inestable por reposo a temperatura ambiente, como era lógico de esperar en un sistema en el que la T_{HLB} del emulgente es muy baja ($t_M = 34^{\circ}\text{C}$).

Este tipo de gráficas conductimétricas que reflejan una inversión tardía, a temperatura inferior a la aplicada durante el proceso de vertido (en este caso 70°C), las denominamos genéricamente Gráficas tipo B (Figura 6-8). Como se verá más adelante, corresponden a emulsiones de grado de dispersión más grosero que las de tipo A, y pueden presentar modificaciones en su perfil (ver 6.1.2.1.)

La gráfica de enfriamiento de tipo B, que produce la fórmula estudiada, cuyos parámetros conductimétricos se indican en el Cuadro 6-7, corresponde, como se ha hecho constar, a un sistema inestable en las condiciones de la experiencia.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, la posibilidad de mejorar la estabilidad, por ejemplo mediante una adecuada homogeneización, que no se ha aplicado ni en este ni en ninguno de los procesos preparativos de este bloque de ensayos, en el que se pretende estudiar la manipulación directa, sin adición de suplementos de tipo mecánico que influyen cuantitativamente en los resultados del ensayo de estabilidad.

Por lo tanto, la fórmula n°47 se presenta como un sistema cuya inestabilidad es debida tanto a las características químicas de los anfifilos como al bajo HLB de la mezcla utilizada. (Emulgente excesivamente lipófilo)

b) Fórmula n°47a

La fórmula 47a corresponde a la emulsión de parafina líquida elaborada con el mismo emulgente no iónico que la n°47 (mezcla de Tw 60/ Sp 60), pero cuyo HLB es 11, próximo al HLB requerido para el emulgente a 70°C.

Proceso de vertido a 70°C.

Los valores de t_1 y t_M que se exponen en el Cuadro 6-6, (cuya gráfica conductimétrica representativa se refleja en la Figura 6-6), corresponden a la formación de una emulsión O/A a una temperatura $\tau = 70^\circ\text{C}$ que proporciona sobre la línea de dilución E + O en el diagrama ternario, puntos de transición I_t y E_t próximos a los correspondientes al HLB requerido por la fase lipófila en el sistema estudiado. La estabilidad térmica de la emulsión a 50°C, en las condiciones de nuestras experiencias figuran en el Cuadro 6-8.

Proceso de enfriamiento.

El proceso de enfriamiento de esta emulsión da lugar a una gráfica conductimétrica tipo A, en consonancia con el proceso de vertido.

c) Fórmulas derivadas de la n°47 por adición de cantidades crecientes de LSS

Como se ha indicado, la fórmula 47 se ha elaborado con emulgentes no iónicos de HLB teórico (HLB = 9,8), inferior en más de una unidad al requerido por la fase lipófila para la mezcla de anfifilos utilizada (HLB requerido = 11). La adición de cantidades crecientes de LSS, al elevar el valor del HLB teórico del emulgente no iónico influye favorablemente en la calidad de la emulsión, dentro de los límites que se determinan en el Cuadro 6-6.

Proceso de vertido a 70°C.

Las gráficas conductimétricas representativas del vertido a 70°C (Figura 6-6), muestran que las fórmulas n°47, 200, 201 y 202 no dan lugar a inversión de fases durante este proceso, lo que indica que HLB teóricos inferiores a 10,2 son, en principio, inaplicables para la formación, en este caso, de emulsiones de tipo O/A durante el proceso de vertido a 70°C. Los productos finales se presentan como emulsiones de tipo A/O (no producen registro de conductancia), inestables, que se rompen al cesar la agitación.

A partir de la fórmula 203, se presentan procesos de inversión de fases, cuyos parámetros t_1 y t_M , que se recogen en el Cuadro 6-6, decrecen al incrementarse el HLB de los emulgentes utilizados.

En la formulación 203, la transición A/O \rightarrow O/A (I_T) se produce con una relación A/O alta ($t_1/O = 1,24$), que sitúa la I_T en la región central del diagrama: en consecuencia no existe E_T a 70°C en esta región, y la transición tiene lugar en el proceso de enfriamiento, a temperatura baja (ver Figura 6-6 y Cuadro 6-7). Por ello, la emulsión O/A formada es grosera y poco estable a 70°C, aunque puede estabilizarse relativamente a temperatura inferior, durante el proceso de enfriamiento, como se verá más adelante, en forma de emulsión grosera y polidispersa.

Fórmula n°	%	t_1				t_M				E/O
		LSS	min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	
47	0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
200	0,015	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
201	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
202	0,050	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
203	0,075	2,9	124	0,16	1,24	4,8	212	0,10	2,12	0,20
204	0,10	1,7	75	0,27	0,75	3,2	141	0,14	1,41	0,20
205	0,15	1,3	57	0,36	0,57	2,8	124	0,17	1,24	0,21
206	0,2	0,8	35	0,59	0,35	2,5	111	0,19	1,11	0,21
47a	0	0,5	22	0,9	0,22	2,0	88	0,23	0,88	0,20

Cuadro 6-6. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas n° 47, 47a y derivadas de la n° 47 con concentraciones crecientes de LSS.

A partir de la fórmula n° 203, los valores de t_1 se van reduciendo, lo que indica que la hidrofilia del emulgente crece en relación con el incremento de LSS, pero sin alcanzar el óptimo en la fórmula n° 206, cuya relación A/O (coeficiente de reparto en I_T) es de 0,35, frente a la relación 0,22 que proporciona la fórmula 47a. Y lo mismo sucede con los valores de t_M cuyas relaciones respectivas de A/O (coeficiente de reparto en E_T) son todavía superiores a 1 en la fórmula n° 206 (1,14) frente a prácticamente 0,9 de la fórmula 47a.

Por otra parte, la resistencia a la coalescencia de las emulsiones con LSS (n° 204, 205 y 206) es independiente de la proporción de emulgente no iónico/emulgente iónico dentro de los límites estudiados y, en todo caso superior a la de la emulsión n° 47a, sin LSS. Ello significa que mínimas cantidades de tensiactivo iónico pueden condicionar tanto la hidrofilia del emulgente no iónico en el punto de transición I_t (límite más bajo en cuanto a la formación del sistema laminar E/A, a t_c , sobrepasado el cual tiene lugar la inversión de fases), como en el punto de transición E_t , de máxima dilución de la mesofase laminar: entre uno y otro, señalados por los parámetros conductimétricos t_i y t_M , se producen emulsiones de estabilidad análoga frente a la coalescencia (ver Cuadro 6-8). Por debajo del t_i mínimo no existe punto de transición I_t por defecto de fase acuosa, mientras que por encima del t_M límite, las condiciones de estabilidad se hallan afectadas por defecto de hidrofilia (la adición de LSS es escasa).

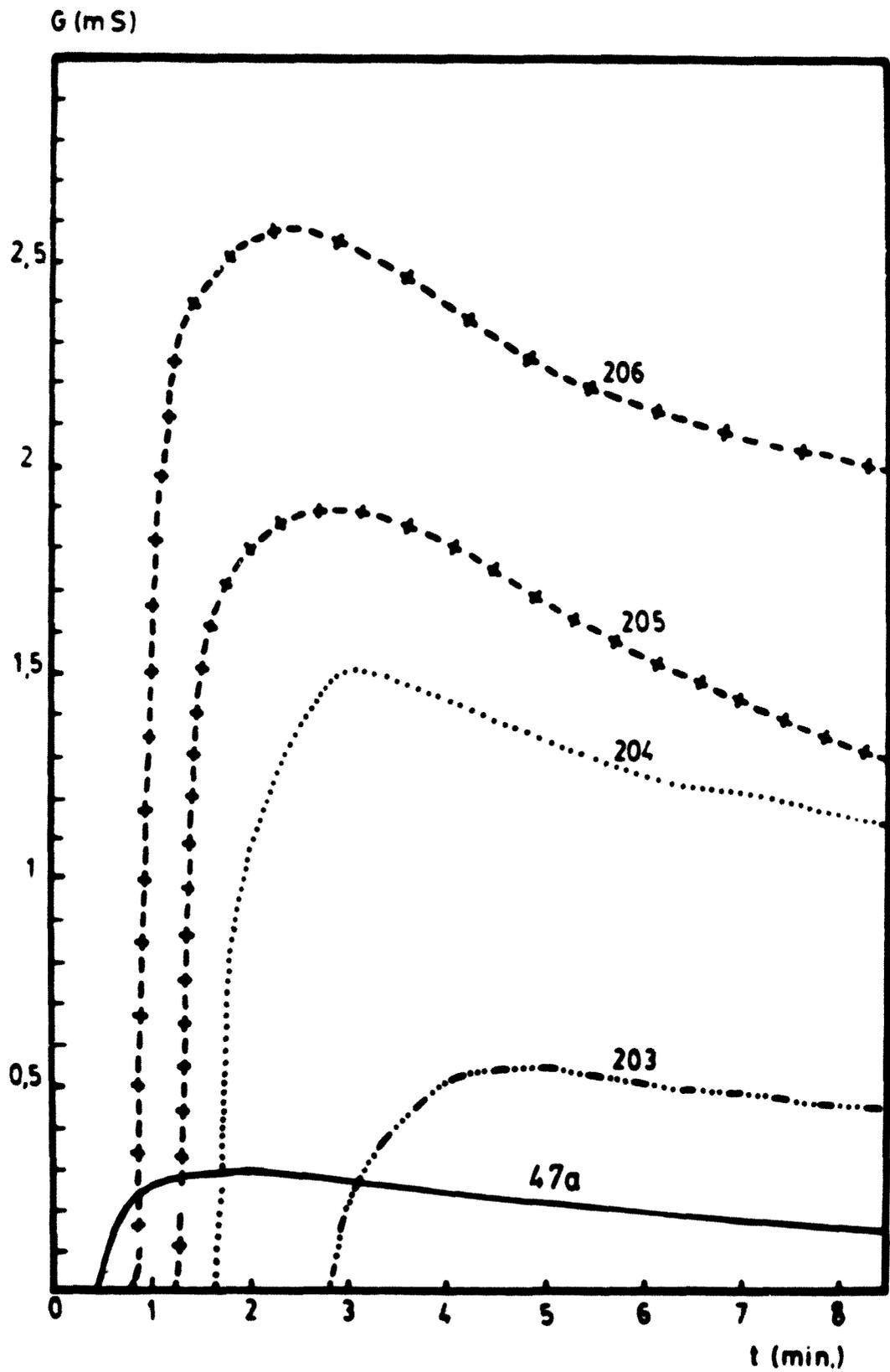


Fig. 6-6. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico correspondiente a las formulas 47a y derivadas de la 47 con concentraciones crecientes de LSS. (Las formulaciones 47, 200 y 202 presentan registro de conductancia nulo).

Proceso de enfriamiento.

Las gráficas conductimétricas del proceso de enfriamiento entre 65 y 25°C (Cuadro 6-7, Figura 6-7) complementan a las de vertido en caliente. Las que corresponden a las fórmulas n°47 (sin LSS) y 200, 201 y 202 (con 0,015 0,025 y 0,05% de LSS), que no se invierten durante el proceso de vertido, son de tipo B (ver modelo de gráfica en la Figura 6-8), muestran una transición tardía a emulsiones O/A, (entre 45 y 30°C) y dan lugar a productos inestables, que se separan rápidamente al cesar la agitación.

Fórmula n°	% LSS	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temperat. (°C)	
			G ₆₅	G ₂₅	G _M	G _I	t _I	t _M
47 ⁽¹⁾	-	B	-	0,28	0,30	-	34	30
200 ⁽¹⁾	0,015		-	0,37	0,41	-	43	30
201 ⁽¹⁾	0,025		-	0,43	0,46	-	42	29
202 ⁽¹⁾	0,05		-	0,56	0,58	-	44	29
203	0,075	C	1,08	0,72	0,83	0,73	40	35
204	0,100	A	2,14	1,01	-	-	-	-
205	0,150		2,77	1,26	-	-	-	-
206	0,200		3,40	1,48	-	-	-	-
47a	-		0,40	0,13	-	-	-	-

(1) Productos inestables que se cortan al cesar la agitación

Cuadro 6-7. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmulas 47a y 47 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS.

La fórmula n°203 (con 0,075% de LSS), presenta una gráfica que denominamos tipo C (ver *Figura 6-9* e interpretación de la misma en el apartado 6.1.2.1), presenta una estabilidad al cremado análoga a la del resto de las emulsiones con contenido superior en LSS, pero es más sensible que estas a la coalescencia, como corresponde a su lenta transición que solo se culmina a baja temperatura, a τ_1 próxima a 40° y τ_M poco acusado a unos 35°C (ver *Cuadro 6-8*): la microfotografía correspondiente muestra un grado de dispersión grosero y muy polidisperso (ver *Figura 6-10*).

Por el contrario, las fórmulas 47a (sin LSS), 204, 205 y 206 (0,1, 0,15 y 0,2% de LSS) dan lugar a gráficas del tipo A, que corresponden a emulsiones O/A fluidas, homogéneas, de buen aspecto y aceptable estabilidad al cremado y a la coalescencia, que será comentada más adelante. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que la adición de LSS a la mezcla emulgente no iónica de HLB bajo incrementa el HLB, acercándolo al HLB requerido por la fase oleosa a 70°C , pero, a semejanza de lo que se observa en las formulaciones derivadas de la fórmula n°17, estudiada en el apartado anterior, la calidad de la emulsión depende de un contenido mínimo de LSS, entre límites: en este caso entre 0,1 y 0,2% del tensiactivo iónico.

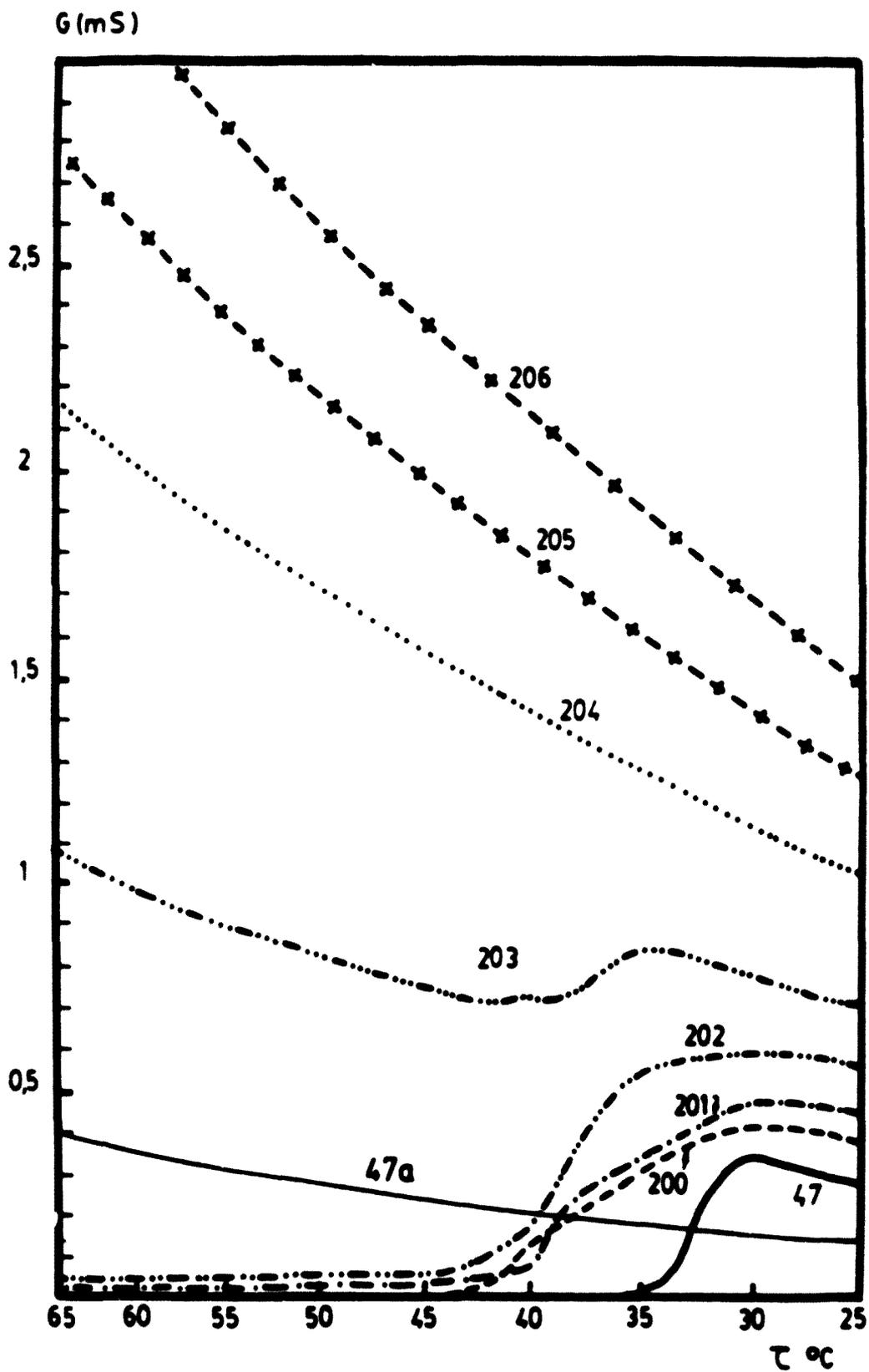
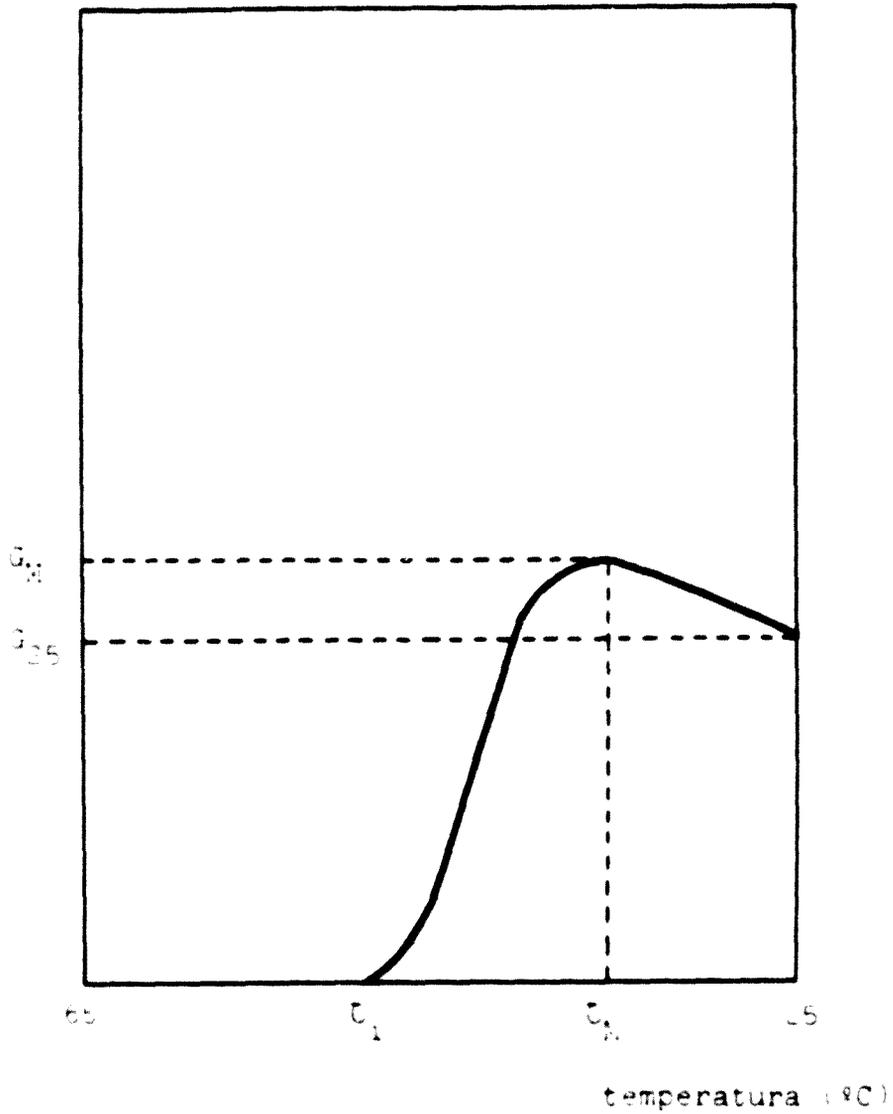


Fig. 6-7. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula 47a y a la 47 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS.

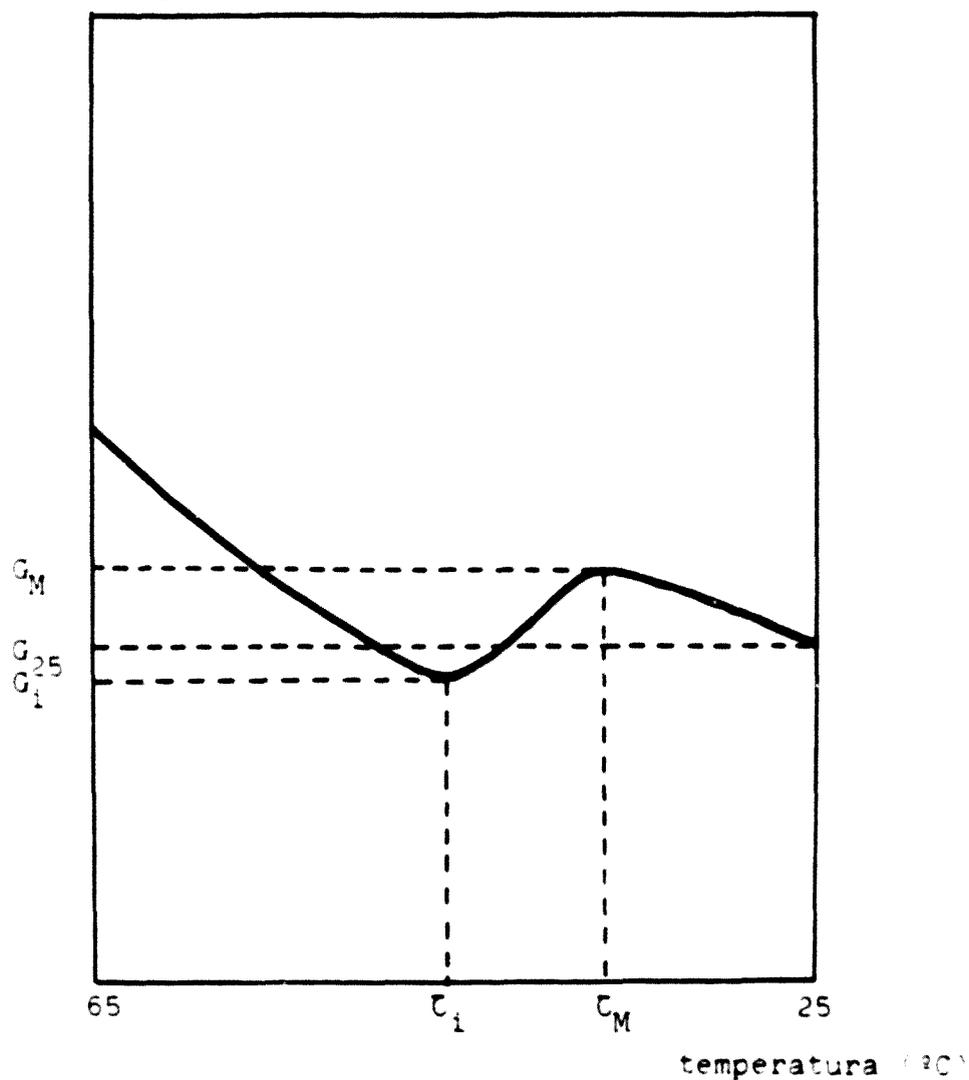
conductancia G (ms)



T_i = Temperatura en el inicio de la inversión
 T_M = Temperatura en el máximo de conductancia
 G_M = Conductancia en el máximo

Fig. 6-8. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento entre 65 y 25 $^{\circ}\text{C}$, denominada tipo B.

conductancia G (mS)



T_i = Temperatura en que se inicia el ascenso de la conductancia

T_M = Temperatura en el máximo

G_i = Conductancia en el mínimo

G_M = Conductancia en el máximo

Fig. 6-9. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento entre 65 y 25 °C, denominada tipo C.

Estabilidad térmica

Los datos acerca de la estabilidad térmica de las fórmulas n°203 a 206, se recogen en el *Cuadro 6-8*. Como se ha indicado, las fórmulas n°47, 200, 201 y 202 corresponden a emulsiones inestables, que se rompen al cesar la agitación (HLB del emulgente excesivamente bajo: $\tau < T_{HLB}$).

La estabilidad al cremado a 30 y 40°C es análoga para todas estas fórmulas. Debe señalarse el valor relativamente alto de la estabilidad en estos casos, debido a la naturaleza química de los tensioactivos, de elevada T_c (ver 2.3.1.4.1.).

Los resultados de la prueba de exudación (resistencia a la coalescencia), son análogos para las fórmulas n°204 a 206 (0,1% a 0,2% de LSS : HLB = 10,5-11,2), a 30 y 40°C, y lo mismo sucede a la temperatura de 50°C. La fórmula n°203 es particularmente sensible a 50°C porque esta temperatura es superior a la τ_i de su gráfica de enfriamiento (tipo C), y pone de manifiesto defectos de la película interfacial debido al HLB poco adecuado de la mezcla emulgente, por su relativamente alta lipofilia.

Esta serie de ensayos ratifican una aditividad práctica de los valores calculados de HLB en las mezclas de los emulgentes no iónicos utilizados y del LSS, iónico, observada en el apartado anterior (6.1.1.)¹.

La aditividad se produce entre límites estequiométricos que pueden determinarse experimentalmente mediante ensayos conductimétricos y de estabilidad térmica.

¹ A este respecto debe indicarse que mientras que el HLB de los emulgentes no iónicos de tipo Tween y Span se calculan en función de la relación ponderal: fracción hidrófila/peso molecular del tensioactivo, el HLB del LSS se determina experimentalmente, por comparación con los anteriores, frente a la parafina líquida, fase lipófila utilizada por nosotros.

Fórmula n°	LSS %	Muestra	Aspecto	Estabilidad térmica					
				30°C		40°C		50°C	
				Cre.	Ex.	Cre.	Ex.	Cre.	Ex.
203	0,075	V	Emulsiones fluidas homogéneas	12 sem.	16 sem.	12 sem.	16 sem.	- ¹	3 sem.
		E		12 sem.	16 sem.	12 sem.	16 sem.	- ¹	3 sem.
204	0,10	V		12 sem.	> 1 año	12 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
		E		12 sem.	> 1 año	12 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
205	0,15	V		12 sem.	> 1 año	12 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
		E		12 sem.	> 1 año	12 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
206	0,20	V		13 sem.	> 1 año	13 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
		E		13 sem.	> 1 año	13 sem.	> 1 año	- ¹	13 sem.
47a	-	V						2 sem.	5 sem.
		E						2 sem.	5 sem.

¹ No se aprecia la formación de cremado.

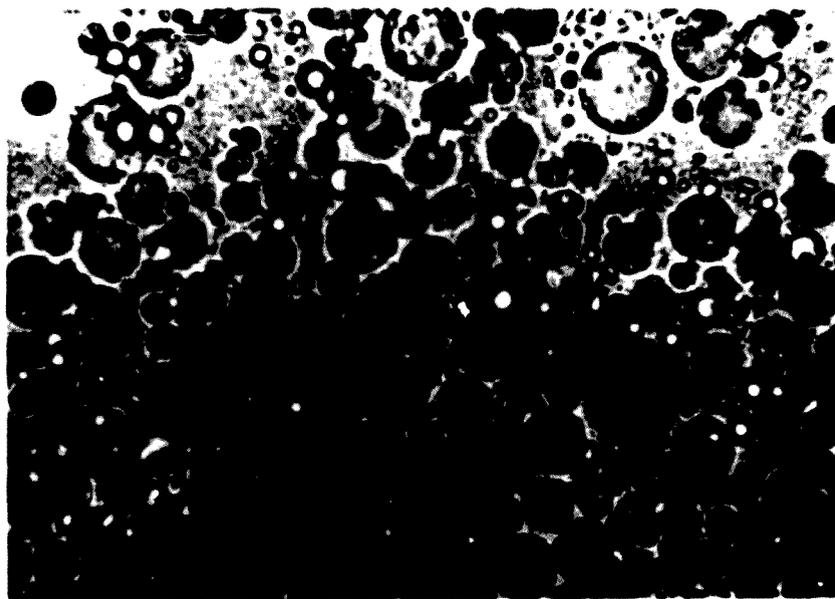
Las fórmulas 47 (sin LSS) y 200, 201, y 202 (0,015; 0,025 y 0,05% de LSS, respectivamente) dan lugar a productos inestables en reposo (muestras E) o emulsiones A/O que se rompen al enfriarse (muestras V)

Cuadro 6-8. Estabilidad térmica de la fórmula n° 47 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS

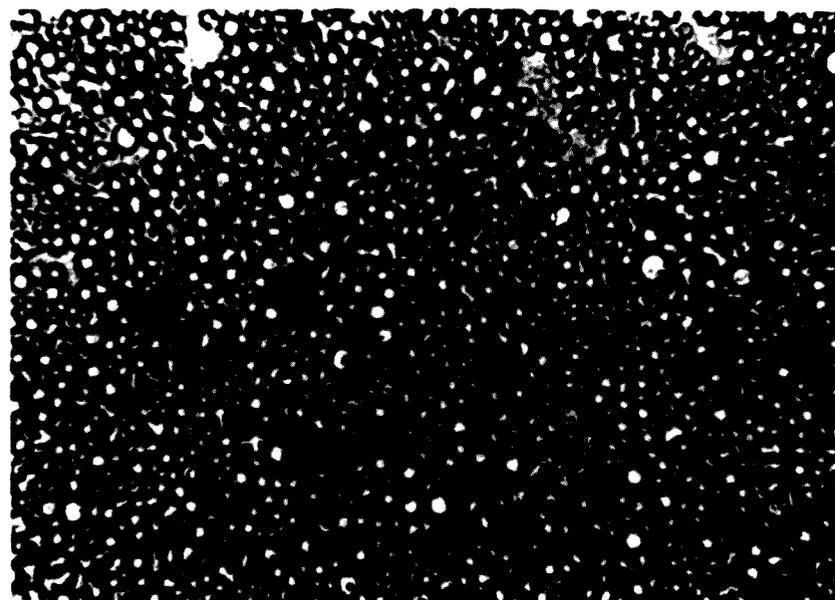
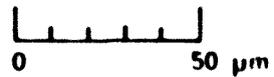
Aspecto microfotográfico

Las microfotografías de las emulsiones números 203 a 206 (Figura 6-10 y 6-11), confirman los resultados de las pruebas de estabilidad térmica, que pueden predecirse del análisis de las respectivas gráficas de vertido y de enfriamiento. Se puede observar en ellas, que la fórmula n°203 presenta un deficiente grado de dispersión, con mezcla de gotículas de muy diferentes tamaños. Esta característica mejora progresivamente con el incremento de LSS (Fórmulas 204 a 206) que permite la inversión de fases durante el proceso de vertido, relacionada indudablemente con la calidad de la película interfacial. Ello depende de una mejor relación entre el HLB requerido por la fase lipofílica y el de la mezcla emulgente iónica-no iónica en la zona comprendida entre HLB 10,5 y 11,2 , precisamente la que corresponde a la zona de HLB requerido para el emulgente no iónico Tw 60/Sp 60 sin adición de LSS.

De todas maneras, la calidad de estos productos es claramente inferior a los derivados de la emulsión n°17, estudiada en el apartado anterior, en cuanto al grado de dispersión, que es más grosero y a la floculación, que es más acusada).



A.- Emulsión 203



B.- Emulsión 204

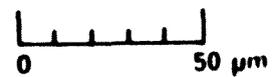
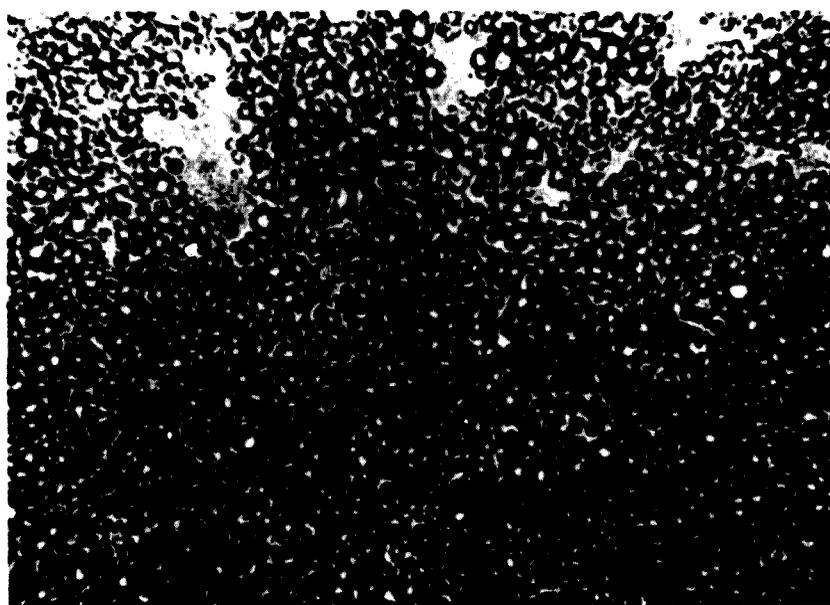
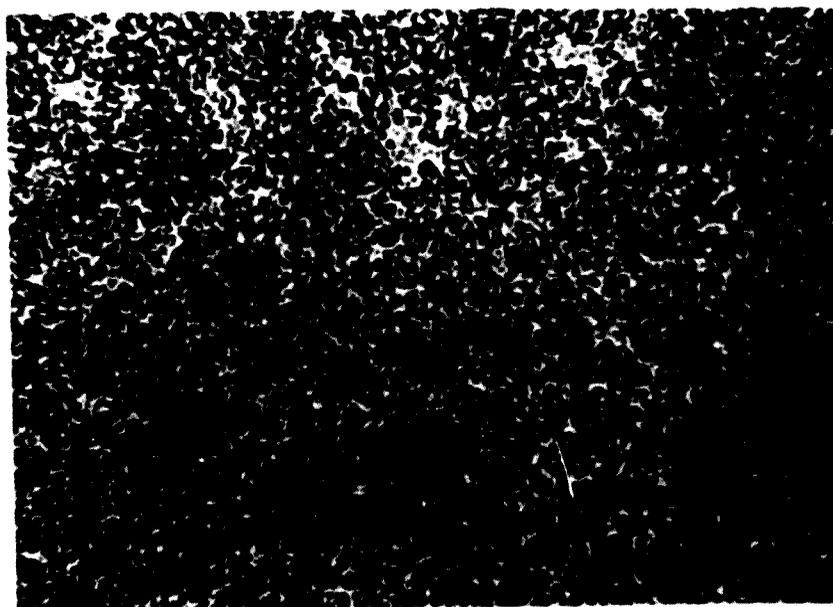
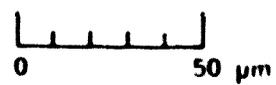


Fig. 6-10. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 205



B.- Emulsión 206

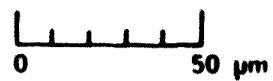


Fig. 6-11. Microfotografías (× 520) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento

6.1.2.1. Interpretación de las gráficas de enfriamiento tipos B y C

a) Gráfica conductimétrica tipo B

Para la mejor comprensión del significado de las gráficas conductimétricas de tipo B en un sistema AEO determinado, elaborado por inversión de fases a una temperatura dada, τ , es preciso considerar el diagrama ternario de equilibrio de fases, tanto durante el proceso de vertido del componente acuoso (A) sobre la mezcla de los componentes emulgente + aceite (E + O) a temperatura constante (τ), como el subsiguiente proceso de enfriamiento a temperatura decreciente del producto diluido a un volumen constante, que es el determinado por la formulación.

Proceso de vertido

Durante este proceso, la adición de cantidades crecientes de A sobre la mezcla constante E + O da lugar a la coexistencia de tres fases, E/A, E/O y A/O cuya composición viene determinada sobre la línea de dilución de E + O en el diagrama ternario de equilibrio de fases, para cada valor de A.

La formación de un sistema emulsión sólo es posible a partir del equilibrio de las tres fases que coinciden sobre la línea de dilución, a la temperatura τ , lo que presupone la presencia de una estructura laminar equilibrada, en la que el emulgente se halla repartido en manera equitativa entre el agua y el aceite del sistema trifásico; ello depende de la naturaleza y proporción del componente lipófilo (aceite) en la mezcla E + O y del equilibrio hidrófilo lipófilo del emulgente en el sistema, que varía de acuerdo con la temperatura, puesto que su hidrofilia disminuye al incrementarse aquella y aumenta al decrementarse.

Como se indica en los Capítulos 3 y 4, cuando se utilizan emulgentes no iónicos, cuyo HLB (Griffin) se establece por la relación ponderal entre la porción hidrófila de su molécula y el peso molecular, y se trabaja a una temperatura adecuada, se puede conseguir un reparto

equitativo del emulgente entre los componentes A y O con la mínima cantidad de agua, cuando $E/A = 1$ que coincide con un valor mínimo del coeficiente de reparto del emulgente entre las fases O y A (ver apartado 3.3.6.).

En este punto de la línea de dilución (I_{τ}), el equilibrio entre E/A y E/O da lugar a la formación de emulsión de tipo O/A en un sistema laminar equilibrado constituido por E + O (cantidades constantes) y la mínima cantidad de agua, a la temperatura de trabajo (EIP mínimo a τ).

Si a este sistema se adicionan cantidades crecientes de agua, ésta es absorbida por las bicapas hidrófilas del emulgente, manteniéndose el equilibrio, y por lo tanto la estructura laminar hasta un contenido máximo en agua que corresponde, sobre la línea de dilución, al punto de transición E_{τ} , con una relación A/O = 1, en la cual, el coeficiente de reparto del emulgente entre los componentes O y A del sistema trifásico AEO se hace igual a 1.

En este punto, el emulgente llega a su máximo grado de hidratación en la fase laminar E/A, y la emulsión a su máxima estabilidad.

Adiciones posteriores de agua al sistema así formado no entran ya a formar parte de la estructura laminar, sino que dan lugar a otras estructuras E/A más hidratadas en las que se hallan dispersas las gotículas de la fase oleosa en equilibrio con la fase laminar ya establecida. A efectos prácticos, la significación de esta agua adicionada a la emulsión O/A preexistente puede considerarse como "agua libre".

Esta descripción corresponde a sistemas elaborados con emulgentes no iónicos a una temperatura a la que el HLB del emulgente coincide con el "HLB requerido" por la fase lipófila. Cualquier modificación referida al HLB del emulgente o a la temperatura de trabajo, varía estas condiciones óptimas en cuanto al comportamiento del equilibrio hidrófilo-lipófilo del emulgente con respecto a la fase lipófila del sistema y en consecuencia produce variaciones en la situación de los puntos I_{τ} y E_{τ} que se manifiestan en la estabilidad de las emulsiones respectivas y van desde pequeñas alteraciones en la estabilidad hasta

la inviabilidad de las emulsiones elaboradas, y que pueden ser detectadas tomando en consideración los parámetros conductimétricos t_1 y t_M , como se ha comprobado experimentalmente.

En líneas generales, desviaciones positivas de hasta 10 - 20% en la relación $A/O = 1$, característica del E_T en el HLB requerido, dan lugar a emulsiones estables aunque con estabilidad menor, pero por encima de ellas se produce una franca inestabilidad en el sistema O/A . Ello se debe a que en estas condiciones es predominante la lipofilia del emulgente debido a que la temperatura de trabajo es demasiado elevada para su HLB en el sistema particular de que se trata: normalmente no se produce t_M en la gráfica conductimétrica de vertido.

Si la lipofilia del emulgente es más acusada, no se producen valores de t_1 , o lo que es lo mismo, no se produce inversión $A/O \rightarrow O/A$ en el proceso de vertido. En estos casos, la formación de emulsiones O/A puede acontecer durante el proceso de enfriamiento.

En el caso de asociaciones de emulgente no iónicos con tensioactivos iónicos hidrófilos (p. ej. LSS) en los que el HLB no responde a la relación ponderal de su fracción hidrófila en la molécula, las situaciones de los puntos I_T y E_T no guardan proporcionalidad estricta con el HLB calculado para la asociación, ni con la temperatura, pero a efectos prácticos se observa que pequeñas cantidades de emulgente iónico, dentro de límites que es preciso establecer en cada caso, influyen mejorando la estabilidad de la emulsión como indican las experiencias que se han descrito en éste y en el anterior apartado de la Memoria. Un exceso de tensioactivo iónico es, sin embargo, desaconsejable.

Proceso de enfriamiento

Durante el proceso de vertido en caliente, el punto I_T corresponde a la inversión $A/O \rightarrow O/A$, y el punto E_T , que señala la máxima hidratación del emulgente corresponde a un sistema carente de "agua libre" que luego se diluye hasta completar la formulación. en la que se mantienen las características de estabilidad de la emulsión primaria, que se produce en E_T .

Por el contrario, si no se origina I_t a la temperatura de vertido, el producto resultante está constituido por dispersiones groseras de tipo A/O en las que el emulgente se encuentra desigualmente distribuido entre las fases A y O, su coeficiente de reparto es alto y no se constituye una estructura laminar en la interfase.

Gráfica conductimétrica de tipo B

Si este tipo de mezcla se somete, con agitación, a temperaturas progresivamente decrecientes, se incrementa la hidrofilia del emulgente hasta el punto que se llega a formar sistema laminar E/A equilibrado con la relación E/O a una temperatura dada, que corresponde a la relación A/O = 1. Por lo tanto, desde el punto de vista conductimétrico, esta temperatura, τ_1 , corresponde aproximadamente al inicio de una transición O \rightarrow A que culmina en τ_M dando lugar a un sistema emulsionado O/A que se pone de manifiesto porque se aprecia un máximo de conductancia, debido a la formación de un sistema trifásico en equilibrio, dispersado en un excedente de "agua libre", cuyas relaciones son E/O = E/A y A/O (coeficiente de reparto) = 1.

Gráfica conductimétrica tipo C

Es un tipo particular de la anterior en que en el proceso de vertido la I_t y la E_t se producen tardíamente, con relaciones E/A y A/O respectivamente muy alejadas de las que corresponden al HLB requerido a τ como se puede apreciar en el caso experimental que figura en este mismo apartado (fórmula n°203).

Ello es debido a que la temperatura de trabajo (τ) es superior a la precisa para que se produzcan las transiciones en la zona del diagrama correspondiente al HLB requerido, y en consecuencia se necesita más cantidad de agua para producirías, con lo que el punto I_t se desplaza hacia la zona central del mismo y, consiguientemente, E_t también estará desplazado en el mismo sentido. En el proceso de enfriamiento, el descenso de temperatura establece el equilibrio que corresponde al T_{HLB} del emulgente.

6.2. EMULSIONES ESPESADAS

6.2.1. CREMAS O/A ELABORADAS CON UN EMULGENTE MIXTO DE TENSIATIVO ANIONICO (LSS) Y ALCOHOL CETOESTEARILICO (ACE)

6.2.1.1. Crema acuosa de la BP y variantes

Para el estudio de las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento en este tipo de emulsiones, hemos elegido la crema acuosa (Aqueous cream, Hydrous Emulsifying Ointment) de BP, cuya composición porcentual es la siguiente:

Alcohol cetosteárico.....	8,1 g
Lauril sulfato sódico.....	0,9 g
Vaselina blanca.....	15,0 g
Parafina líquida.....	6,0 g
Clorocresol.....	0,1 g
Agua.....	69,9 g

De esta crema se han elaborado distintas variantes, que se consignan a continuación:

Fórmula BP

Corresponde a la prescripción de la Farmacopea Británica:

- Preparación de una cera emulgente (Anionic Emulsifying Wax) con 9p. de alcohol cetosteárico y 1 p. de lauril sulfato sódico.
- Preparación de una pomada emulgente (Emulsifying Ointment) por fusión conjunta de 3 p. de cera emulgente, 5 p. de vaselina blanca y 2 p. de parafina líquida.
- Preparación de la crema acuosa, por emulsión en caliente de 30 p. de pomada emulgente fundida y 69,9 p. de agua, adicionados de 0,1 p. de clorocresol².

² Las precauciones tomadas (ver 5.3.4. y 5.4.1) han permitido la elaboración, en la presente Memoria, de las emulsiones y cremas sin conservante.

Esta última fase preparativa (c) se ha efectuado en los dispositivos de vertido y enfriamiento utilizados para la obtención de las correspondientes gráficas conductimétricas (ver 5.2.) siguiendo las condiciones de vertido de la fase acuosa, temperaturas y velocidad de agitación allí descritos.

Fórmula n° 36

Análoga a la BP pero, en su preparación se ha seguido totalmente la técnica propuesta en nuestro trabajo, partiendo en consecuencia de los productos individualizados (Dispersión a 70°C de LSS y ACE en la fase lipófila constituida por parafina blanca + vaselina líquida).

Fórmula n° 25A

Preparada como la fórmula BP, pero utilizando una "cera emulgente" comercial como emulgente complejo ("Lanette SX").

Fórmula n° 18

Elaborada como la fórmula n°36, pero utilizando como fase lipófila únicamente parafina líquida.

Fórmula n° 25

Preparada como la 25A, utilizando una "cera emulgente comercial" como emulgente complejo ("Lanette SX"), pero la fase lipófila está constituida únicamente por parafina líquida.

Las fórmulas n°18 y 25 obedecen a la conveniencia experimental de normalizar la fase lipófila en base a un sólo componente de características bien establecidas, que es el que se ha utilizado en todas las formulaciones que se presentan en la Memoria. Se ensayan aquí para comprobar comparativamente si su comportamiento conductimétrico es análogo al de la fórmula BP y sus variantes números 36 y 25A.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

Durante el proceso de vertido se ha observado en todas las fórmulas ensayadas un registro conductimétrico nulo, sin inversión de fases durante dicho proceso, a cuyo término el producto se presenta como emulsión A/O inestable, que se "corta" al cesar la agitación. Ello significa que a 70°C, el HLB del emulgente complejo (HLB = 8,23), calculado sobre bases teóricas aditivas (LSS, HLB = 40; ACE, HLB = 4,7) es demasiado bajo para invertir la emulsión.

Proceso de enfriamiento

Los parámetros conductimétricos del proceso de enfriamiento de dichos productos y las gráficas representativas se recogen en el Cuadro 6-9 y Figura 6-13.

Fórmula n°	Tipo de curva	Conductancias (mS)		Temperaturas (°C)	
		G ₂₅	G _M	τ _i	τ _M
BP	B	0,32	0,86	50	47
36		0,34	0,82	50	47
18		0,48	0,86	46	43
25A		0,52	1,33	53	46
25		0,70	1,37	47	41-43

Cuadro 6-9. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmulas BP y similares (ver texto).

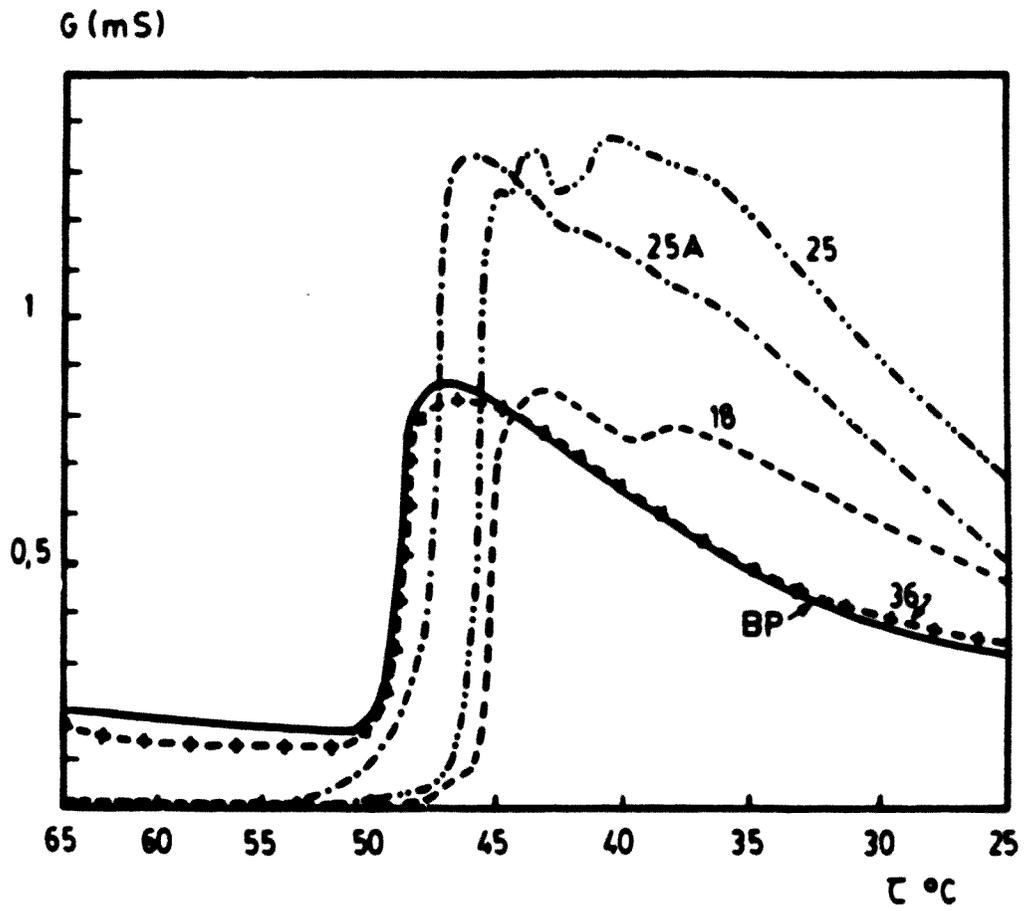


Fig. 6-13. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento de las fórmulas BP y similares

Corresponden a un modelo de gráfica tipo B (Figura 6-8) que pone de manifiesto una inversión A/O \leftrightarrow O/A que se inicia entre 50 y 45°C (τ_1) y muestra un máximo de conductancia alrededor de los 45°C (τ_M), según los casos. El descenso de la conductancia que se produce a continuación está condicionado, por una parte, por la disminución de la movilidad iónica debida en parte a la disminución progresiva de la temperatura y principalmente por la estructuración de la fase dispersante.

Los parámetros τ_1 y τ_M ponen de manifiesto la similitud, a este respecto entre las fórmulas ensayadas (grupo 36, 25A y BP frente a 18 y 25). Las variaciones en la τ_1 pueden atribuirse a diferencias debidas al HLB requerido por la fase interna, constituida en el primer caso por vaselina blanca y parafina líquida y en el segundo por parafina líquida solamente.

Los valores de G_M son superiores y análogos entre sí para las fórmulas obtenidas con la "cera emulgente comercial" (fórmulas 25A y 25), e inferiores, pero también análogos entre sí para las elaboradas con los emulgentes seleccionados para los ensayos de nuestra Memoria. Ello se debe a la diferente contaminación iónica de los productos utilizados.

Peculiaridades de la gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento en relación con la gráfica "tipo B"

En el caso que se considera no se produce inversión A/O \leftrightarrow O/A durante el proceso de vertido a $\tau = 70^\circ\text{C}$, lo que significa que en las condiciones dadas, el HLB atribuible al emulgente es inferior al HLB requerido por la fase lipófila a dicha temperatura ($\tau > T_{\text{HLB}}$).

Durante el proceso de enfriamiento, el ACE, anfifilo lipófilo del emulgente mixto, se va insolubilizando progresivamente, con el consiguiente incremento de la hidrofilia del emulgente. Entre 50 y 45°C (τ_1), se produce la transición hacia un sistema O/A, a la vez que la fase laminar E/A se enriquece en agua y en consecuencia, la conductancia se incrementa rápidamente hasta alcanzar un máximo en la

τ_M a partir del cual inicia un descenso ostensible, que caracteriza a un sistema multifásico que, como ha puesto de manifiesto Eccleston en un reciente trabajo [91] estaría constituido, como mínimo por cuatro fases: Fase dispersa grasa, fase de gel cristalino compuesto por bicapas de tensiactivo (en este caso LSS) y de alcohol graso (en este caso ACE) separadas por amplias capas de agua interlaminar fijada, hidratos cristalinos de alcohol graso y agua libre [21]. A este tipo de estructura corresponde una alta viscosidad y menor conductancia, dotado de elevada estabilidad frente al cremado, y la coalescencia de las gotículas dispersas.

Extensibilidad

También se aprecian diferencias en las pruebas de extensibilidad de las emulsiones espesadas (Cuadro 6-10, Figura 6-14): las cremas preparadas con la "cera emulgente comercial" (Lanette SX) presentan menor consistencia que las elaboradas con LSS y ACE, de la calidad estándar utilizada para los trabajos experimentales de esta Memoria. A este respecto debe observarse en las gráficas correspondientes que los resultados son homogéneos para cada uno de los grupos estudiados, si se tiene en cuenta las posibles diferencias en calidad del emulgente mixto. También debe notarse que, para cada grupo, las cremas que contienen sólo parafina líquida como fase interna son proporcionalmente más fluidas.

Fórmula n°	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
		d ₁	d ₂	
BP	10	24	24	450
	20	25	24,5	480
	50	28	27	595
	100	31	31	755
36	10	24	23	435
	20	25	25	490
	50	28	28	615
	100	31	32	780
18	10	26	27	550
	20	27	28	595
	50	31	30	730
	100	34	34	910
25A	10	31	30	730
	20	33	32	830
	50	36	34	960
	100	38	36	1075
25	10	31	30	730
	20	34	32	855
	50	36	36	1020
	100	38	38	1135

Cuadro 6-10. Extensibilidad de las cremas BP y similares

Superficie media (mm²)

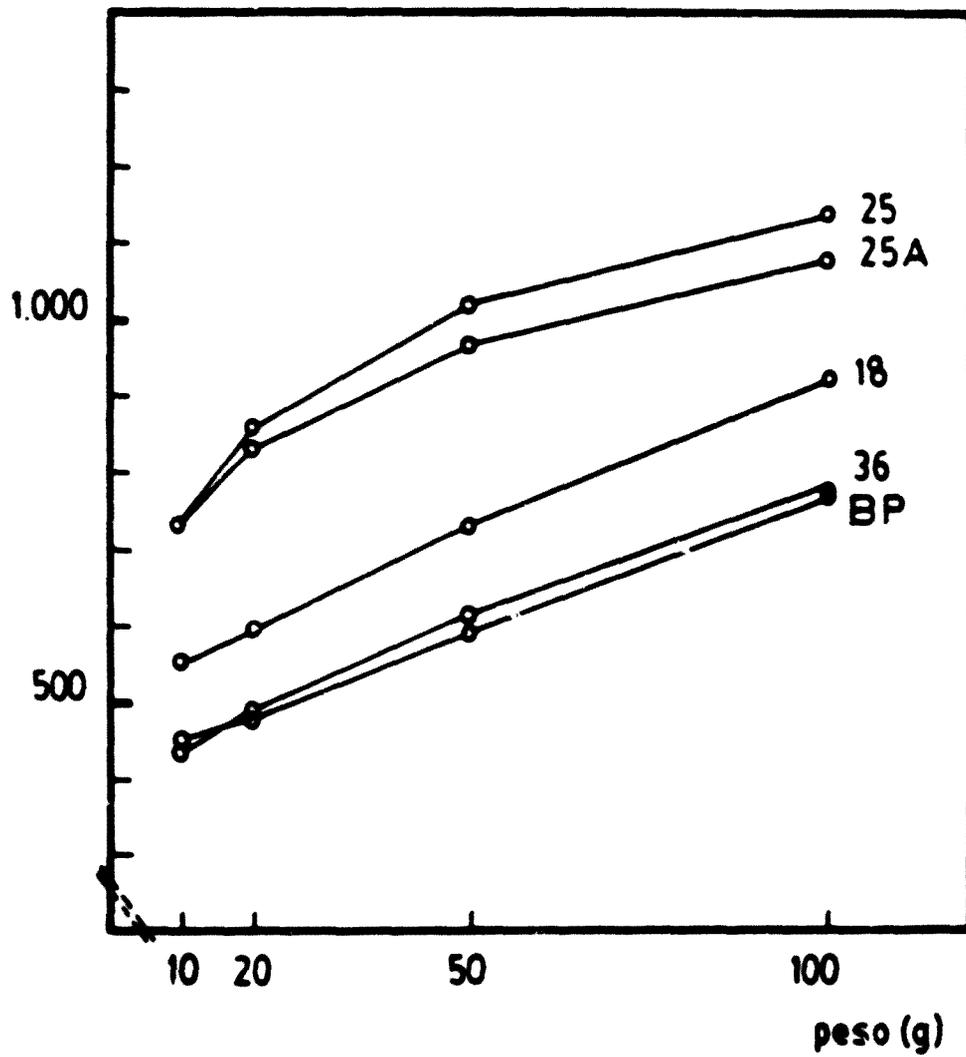


Fig. 6-14. Gráficas de extensibilidad correspondientes al Cuadro 6-10.

Aspecto macroscópico y estabilidad térmica

El aspecto macroscópico y el comportamiento a la prueba de estabilidad térmica, que se recogen en el Cuadro 6-11, son análogos para todas las fórmulas ensayadas, y ponen de manifiesto la similitud detectada por las gráficas conductimétricas.

Los resultados satisfactorios a la estabilidad térmica a 30 y 40°C, contrastan con la baja estabilidad a 50°C. Ello se explica porque esta última temperatura coincide con un proceso de transición: mientras que a temperaturas inferiores se origina una fase de gel estructurado de alta viscoelasticidad, a esta temperatura el sistema laminar no es gran obstáculo para el cremado, lo que facilita la coalescencia de las gotículas dispersas en la fase acuosa.

Fórmula n°	Aspecto del producto después del proceso de enfriamiento ¹	Estabilidad térmica					
		30°C		40°C		50°C	
		Cre. y	Ex.	Cre. y	Ex.	Cre.	Ex.
BP	Crema blanca brillante y homogénea	> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
36		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
25A		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
18		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
25		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.

¹ Después del proceso de vertido todos los productos se presentan como emulsiones A/O inestables, que se cortan al cesar la agitación

Cuadro 6-11. Estabilidad térmica de las cremas BP y similares

6.2.1.2. Emulsiones de parafina líquida elaboradas con LSS y cantidades variables de ACE

Para complementar la interpretación del comportamiento conductimétrico de este tipo de emulsiones O/A hemos creído interesante estudiarlo durante el ciclo completo de elaboración, manteniendo constante la cantidad de fase oleosa (parafina líquida) y de LSS y empleando cantidades variables de ACE.

La elaboración de emulsiones de parafina líquida con el concurso de LSS como emulgente único, no da lugar, en ningún caso, a productos estables debido a la alta hidrofilia del tensiactivo. Por el contrario, la asociación de LSS y ACE, proporciona emulgentes mixtos, de hidrofilia más baja, capaces de ocasionar emulsiones cremosas de alta estabilidad. En este capítulo se estudian, a través de las gráficas conductimétricas, diversas asociaciones LSS + ACE, que se recogen en el Cuadro 6-12, en el que figuran también los HLB teóricos de las emulgentes, establecidos en base a la aditividad de los HLB atribuidos a los anfifilos.

Fórmula n°	Emulgentes		PL	Agua c.s.p.	HLB teórico de la mezcla emulgente ¹
	LSS	ACE			
	0,9	2	21	100	15,7
27		4			11,2
27A		5			10,1
28		6			9,3
18		8,1			8,2

¹ Suma algebraica de los HLB de los componentes de la mezcla emulgente. LSS: 40; ACE: 4,7

Cuadro 6-12. Formulaciones elaboradas con tensiactivo iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

En el Cuadro 6-13 se exponen los datos del proceso de vertido de la fase acuosa a 70°C, de las formulaciones de esta serie, cuyas gráficas conductimétricas representativas se reflejan en la Figura 6-15.

Fórmula n°	% emulgentes (ACE + LSS)	t ₁		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	
26	2,9	0,4	18	0,8	0,17	0,14
27	4,9	0,6	27	0,9	0,25	0,23
27A	5,9	3,0	133	0,22	1,26	0,28
28	6,9	3,3	146	0,24	1,39	0,33
18	9,0	-	-	-	-	0,43

Cuadro 6-13. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico de formulaciones elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE

Fórmulas n° 26 y 27. En el Cuadro 6-13 y Figura 6-15 se aprecia una transición con valores bajos de t₁, pero no se produce t_M. Ello significa que la hidrofilia del emulgente es demasiado alta, por encima del HLB requerido por la fase lipófila del sistema a 70°C. Por lo tanto, el I_T debe considerarse como "aparente" porque en este punto no se da el equilibrio de fases preciso para la transición A/O ↔ O/A, lo que queda ratificado por la inexistencia de una E_T en la región central del diagrama ternario.

En estos casos el producto final del proceso de inversión en caliente (τ = 70°C), está constituido por emulsión O/A muy gruesa y muy inestable a la temperatura de elaboración.

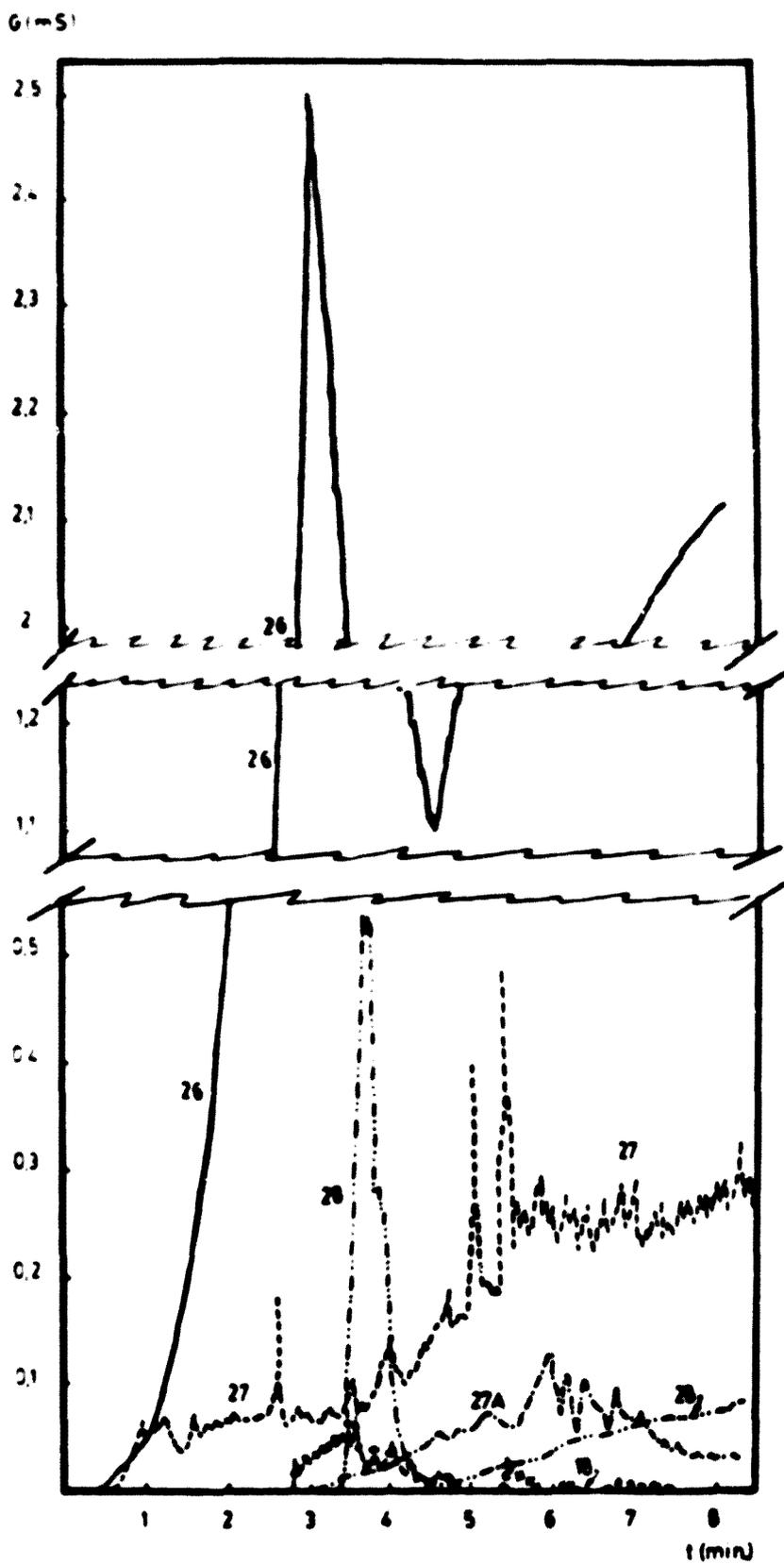


Fig. 6-15. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico de formulaciones elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE

Fórmulas 27A, 28 y 18 ; Tampoco en estos ejemplos puede tomarse en consideración una transición A/O \leftrightarrow O/A como se aprecia por los valores muy altos de τ_1 (que no se produce en la fórmula 18) y la inexistencia de τ_M . Los productos son mezclas heterogéneas de ambas fases, o emulsiones A/O, que se separan rápidamente por reposo a la temperatura de elaboración.

Proceso de enfriamiento

Los datos del proceso de enfriamiento se exponen en el Cuadro 6-14 y las gráficas conductimétricas representativas en la Figura 6-16.

Fórmula n°	% ACE	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temperatura (°C)		
			G ₆₅	G ₂₅	G _M	G ₀	τ_1	τ_M	τ_0
26	2	D	8,10	1,48	-	5,20	-	-	43
27	4		4,10	0,62	-	3,00	-	-	46
27A	5	B	-	0,53	0,94	-	47	43	-
28	6		-	0,36	0,73	-	46	43	-
18	8,1		-	0,48	0,86	-	46	43	-

Cuadro 6-14. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmulas elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE.

Las fórmulas n° 26 y 27 (2 y 4% de ACE respectivamente) dan lugar a gráficas de enfriamiento que denominamos de tipo D, que se esquematizan en la Figura 6-17.

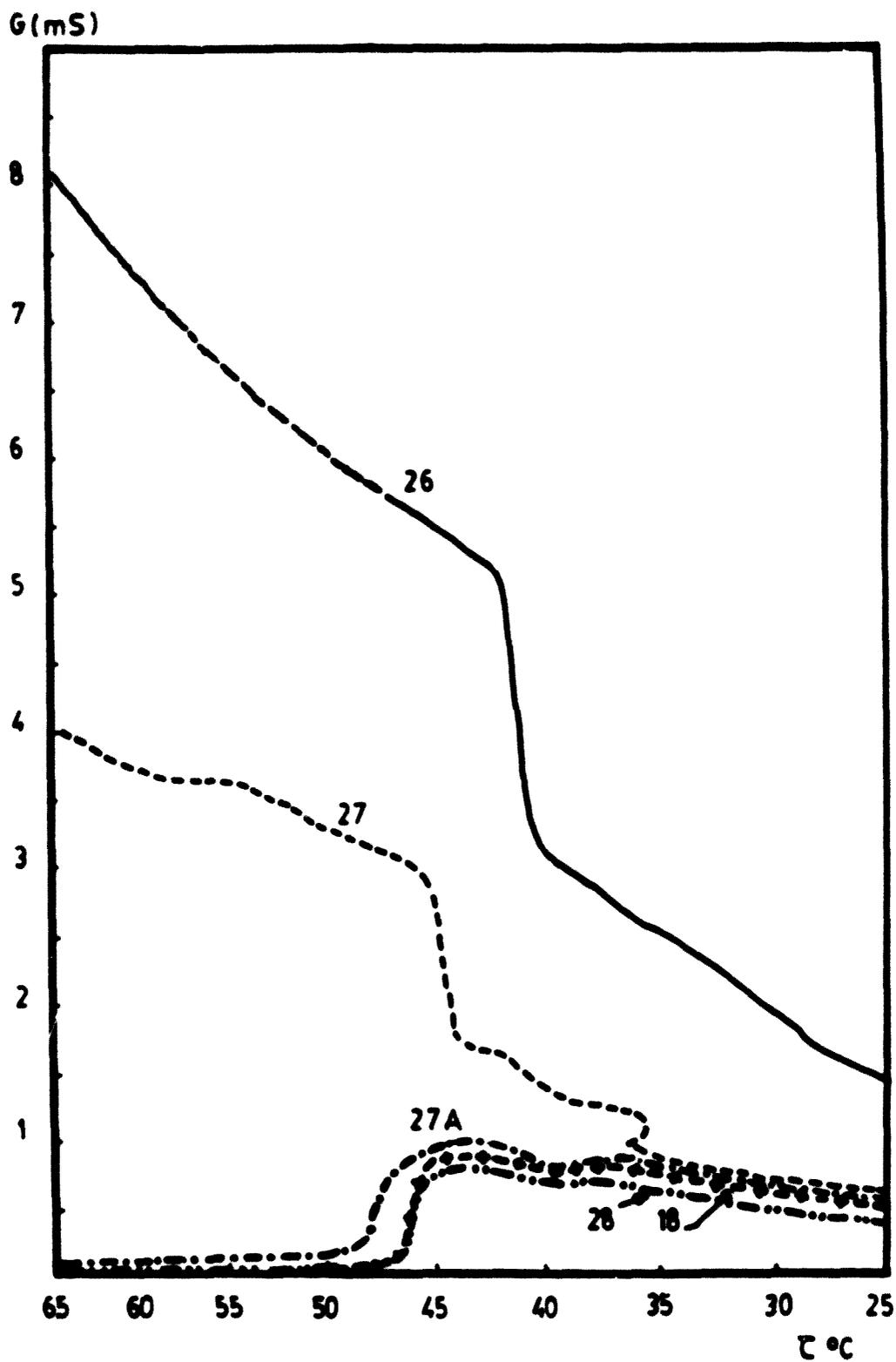


Fig. 6-16. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a formulaciones elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE

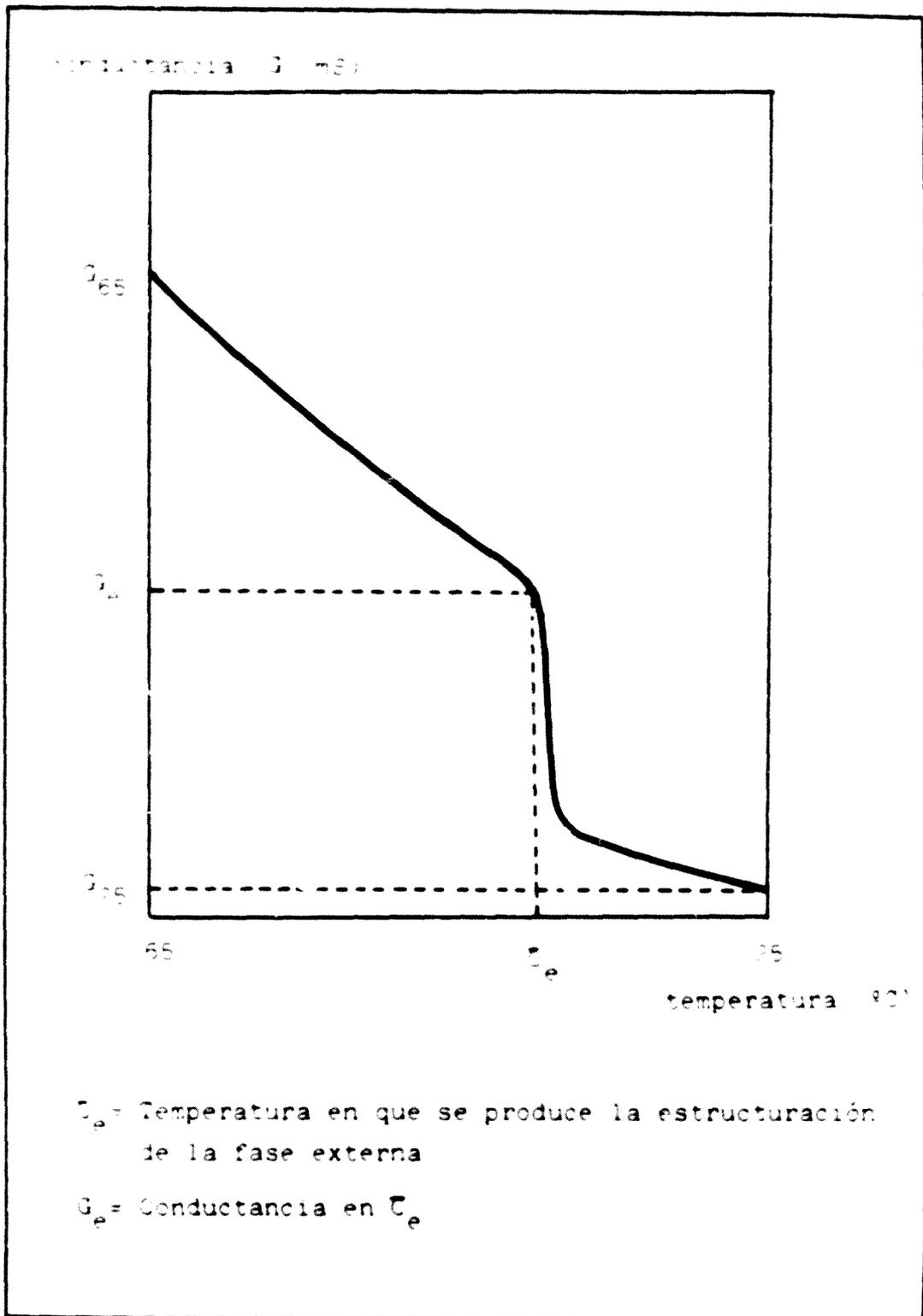


Fig. 6-17. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento entre 65 y 25°C, denominada tipo D

En ellas el valor inicial de la conductancia es alto a 65°C y corresponde, como se ha anticipado, a emulsiones O/A muy groseras, polidispersas e inestables, como se pone de manifiesto en las microfotografías de la *Figura 6-19*.

La gráfica de enfriamiento señala, entre 46 y 40°C, una rápida caída de la conductancia, debido a la formación de gel estructurado con aumento brusco de la viscosidad de la fase acuosa. Este aumento es responsable de la resistencia al cremado de las gotículas gruesas de fase grasa que se han formado durante el proceso de vertido en caliente, puesto que la viscosidad impide cualquier reestructuración del sistema hacia un grado de dispersión más elevado. En las gráficas, tipo D, se señala como τ_g el valor concreto de la temperatura a que se pone de manifiesto la estructuración de la fase acuosa del producto.

Las pruebas de estabilidad térmica de estas emulsiones son satisfactorias a 30°C pero a 50°C se pone de manifiesto su dependencia de la estructuración de la fase dispersante (ver *Cuadro 6-16*).

Las fórmulas 27A, 28 y 18, de tipo B, se invierten entre 50°C y 45°C (τ_i) y alcanzan el máximo de conductancia entre 45°C y 40°C. Las microfotografías muestran un grado de dispersión más alto que en los casos anteriores (la inversión se produce antes de la estructuración de la fase acuosa). Pero la calidad global de los productos es totalmente comparable.

Extensibilidad

Las pruebas de extensibilidad se corresponden con el contenido en ACE (Cuadro 6-15, Figura 6-18).

Fórmula n°	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
		d ₁	d ₂	
26	10	57	58,5	2620
	20	60	62,5	2950
	50	63	65,5	3245
	100	66	67,5	3500
27	10	46	42,5	1540
	20	48	44	1660
	50	51,5	47	1905
	100	56	52	2290
27A	10	38	36	1075
	20	39	37	1135
	50	42	40	1320
	100	47	45	1660
28	10	29	31	710
	20	30,5	32,5	780
	50	33,5	36	950
	100	38	40	1195
18	10	26	27	550
	20	27	28	595
	50	31	30	730
	100	34	34	910

Cuadro 6-15. Extensibilidad de las cremas elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE

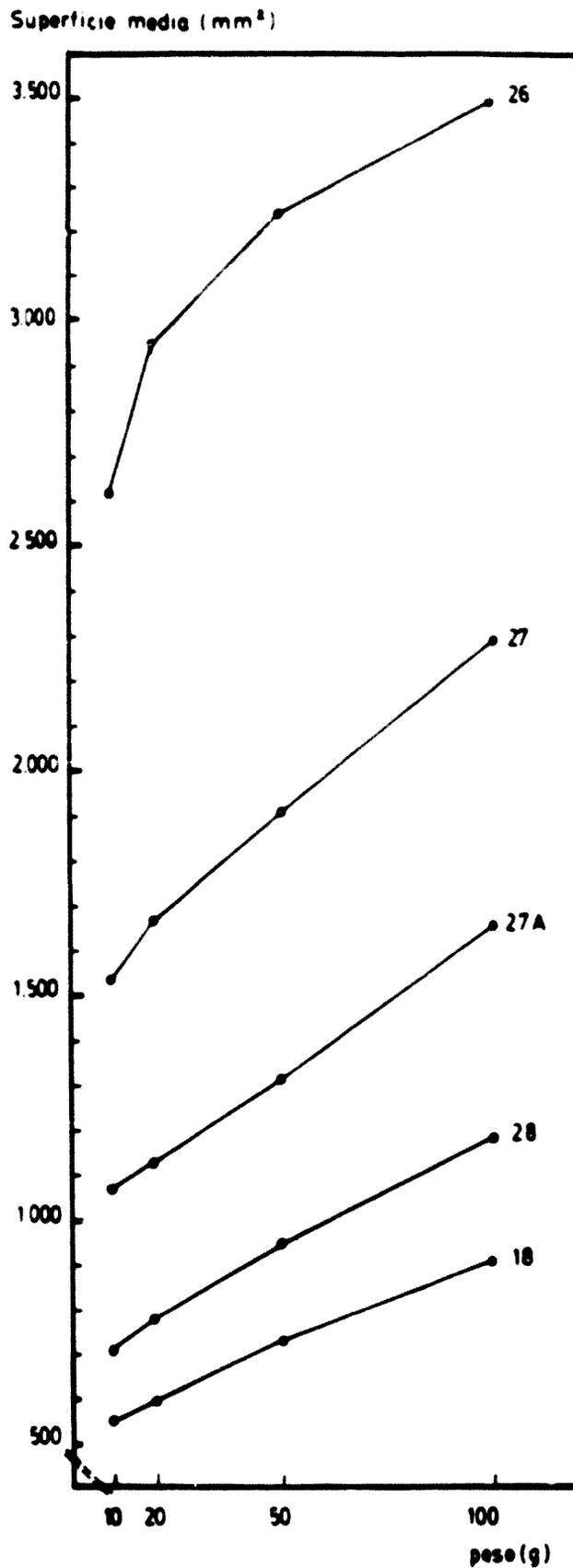


Fig. 6-18. Gráficas de extensibilidad correspondientes al Cuadro 6-15

Estabilidad térmica y aspecto microfotográfico

En la prueba de estabilidad térmica a 30°C todas las emulsiones presentan una estabilidad a la coalescencia superior a un año. A 40°C, en la fórmula n°26 (2% de ACE) se produce cremado rápido (2 semanas) y la prueba a la exudación muestra una resistencia inferior a la del resto de las emulsiones, por deficiencia de espesante (conductancia final alta en gráfica tipo D). A esta misma temperatura, la resistencia al cremado y a la exudación es más alta para el resto de las fórmulas que contienen desde el 4 al 6% de ACE. La más estable es la que contiene el 8,1% de ACE (ver Cuadro 6-16).

En la prueba a 50°C se pone de manifiesto para todas las fórmulas la escasa protección atribuible a la acción espesante del ACE, por tratarse de una zona térmica superior a la de transición de la fase cristalina al gel estructurado. Para todas las emulsiones de esta serie la velocidad de cremado es rápida y análoga. La aparición de exudado es también rápida en la fórmula 26 que contiene solamente 2% de ACE y puede relacionarse con el empleo de una mezcla emulgente de HLB teórico demasiado alto. El resto de las emulsiones, con 4 a 8,1% de ACE, se comporta más satisfactoriamente que la 26, y sin diferencias entre ellas. Corresponden a sistemas groseros y polidispersos cuya calidad no llega a diferenciarse por este tipo de prueba, en las condiciones en que se realiza, pero que se pone de manifiesto en las microfotografías de las Figuras 6-19 y 6-20. En ellas se observa un incremento del grado de dispersión en función del contenido en ACE, que puede corresponder a una mejora paulatina de concordancia entre el HLB del emulgente mixto después de la separación del ACE a baja temperatura y el HLB requerido por la fase lipofílica de la emulsión. De todas formas debe recalarse que se trata de emulsiones groseras y polidispersas que se invierten a una τ_i baja, y cuya estabilidad a las diferentes temperatura de almacenamiento depende estrechamente de la fase de gel cristalino constituido por la asociación LSS + ACE.

El aspecto macroscópico de este tipo de cremas puede mejorarse por reducción de las gotículas, mediante homogeneización, a temperaturas no superiores a 45°C.

Fórmula n°	ACE %	Aspecto ¹	Estabilidad Térmica a					
			30°C		40°C		50°C	
			Cre.	Ex.	Cre.	Ex.	Cre.	Ex.
26	2	Crema fluida homogénea	> 1 año	> 1 año	2 sem.	22 sem.	1 sem	2 sem.
27	4	Crema homogénea	> 1 año	> 1 año	47 sem.	47 sem.	1 sem	5 sem.
27A	5	Cremas espesas homogéneas	> 1 año	> 1 año	47 sem.	47 sem.	1 sem	5 sem.
28	6		> 1 año	> 1 año	48 sem.	48 sem.	1 sem	5 sem.
18	8,1		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem	5 sem.

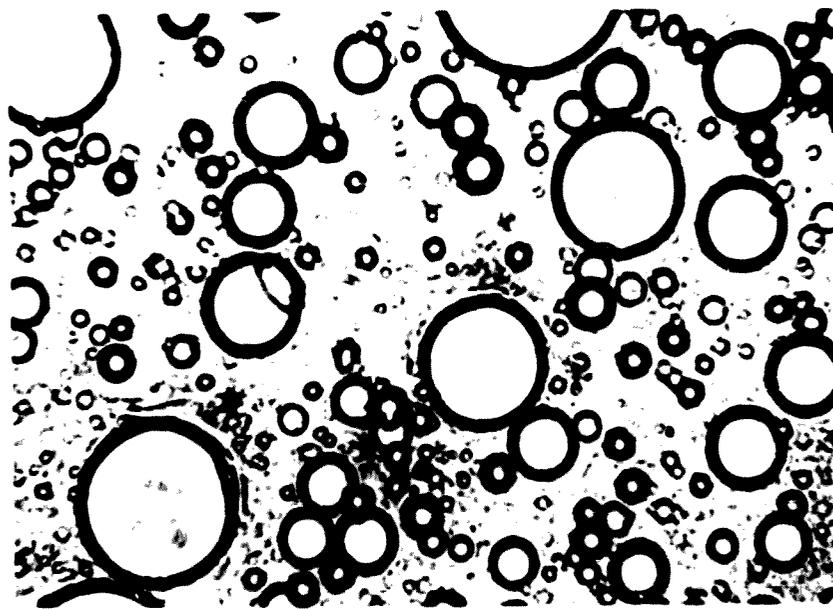
¹ Aspecto de los productos a temperatura ambiente, después del proceso de enfriamiento

Cuadro 6-16. Estabilidad térmica de las cremas elaboradas con emulgente iónico (LSS) y cantidades crecientes de ACE



A.- Emulsión 26

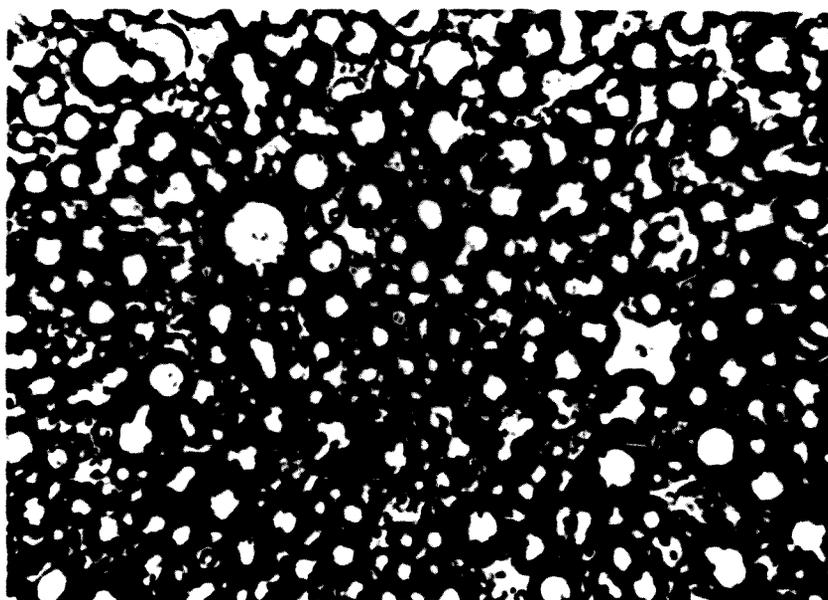
0 50 μm



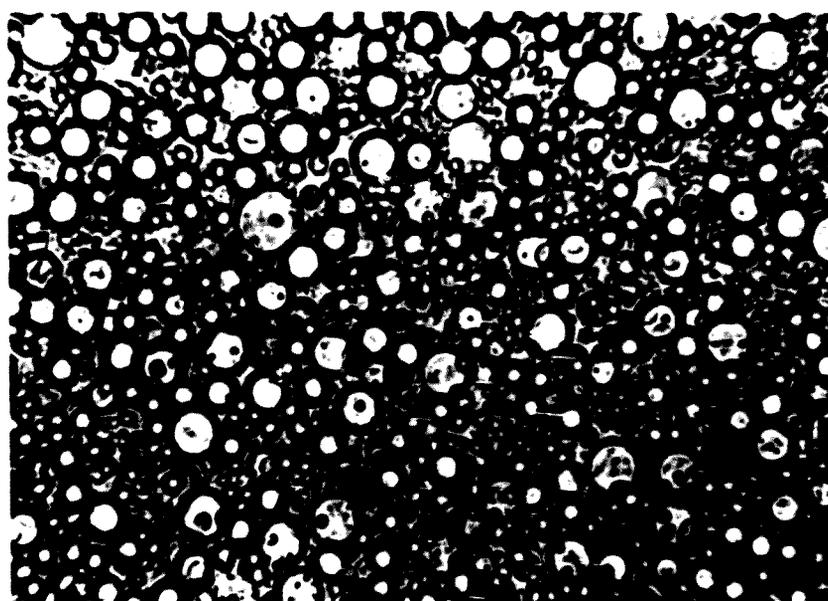
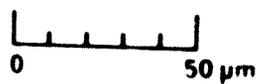
B.- Emulsión 27

0 50 μm

Fig. 6-19. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 28



B.- Emulsión 18

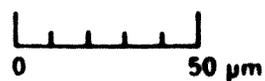


Fig. 6-20. Microfotografías (x 520) de las emulsiones después proceso de enfriamiento

6.2.2. EL ALCOHOL CETOESTEARILICO (ACE) COMO ESPESANTE DE EMULSIONES O/A ELABORADAS CON EMULGENTES NO IONICOS DE LA SERIE DE ESTERES DE SORBITANO Y POE-SORBITANO

6.2.2.1. Introducción

En 6.1.1. se ha puesto de manifiesto que en las emulsiones fluidas O/A de parafina líquida elaboradas básicamente con emulgentes no iónicos de las series Tween y Span, en el HLB requerido, las características del producto (grado de dispersión y resistencia a la coalescencia) se conforman durante el proceso de vertido en caliente de la fase acuosa, lo que se refleja en el proceso de enfriamiento en forma de gráfica conductimétrica lineal, con valores decrecientes de conductancia al descender la temperatura. La estabilidad de este sistema está lógicamente, limitada por el rápido cremado y coalescencia de las gotículas oleosas, debido a la viscosidad baja de la fase continua no estructurada.

Esta característica puede variarse mediante la adición de espesantes que influyen sobre la estructura de la fase dispersante, disminuyendo la velocidad de cremado.

En la práctica habitual, como se ha indicado, es frecuente la utilización de ACE como espesante de la fase acuosa. A este respecto hemos creído interesante estudiar el comportamiento del ACE en relación con las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento en emulsiones derivadas de las fórmulas 17 y 47, elaboradas con emulgentes no iónicos de predominio hidrofílico. En ambos casos, si el ACE actuara como anfifilo lipófilo asociado, su presencia daría lugar a una disminución sustancial en el HLB del emulgente no iónico tanto más acusada cuanto mayor fuese su porcentaje en la mezcla emulgente. Desde esta interpretación, en las series que estudiaremos a continuación, con concentraciones de 2 a 8% de ACE, el HLB oscilaría desde alrededor de 10 hasta aproximadamente 6,5, muy inferior al HLB requerido por la parafina líquida para formar emulsiones O/A (HLB próximo a 10), en la temperatura de la experiencia.

Experiencias realizadas previamente con la fórmula n°17 adicionada de ACE, originaron emulsiones O/A aceptablemente estables. Por esta razón, suponiendo que el ACE no actúa en este caso como emulgente lipófilo, sino como componente de la fase grasa durante el proceso de vertido, a 70°C, y a fin de mantener constante la fracción lipófila en las formulaciones de la serie durante este proceso, en los estudios definitivos que se incluyen en este apartado se ha sustituido parte de la parafina líquida por su equivalente ponderal en ACE.

Planteando el estudio de esta manera, aún a expensas de reducir la proporción de parafina líquida, se obtienen concentraciones proporcionalmente crecientes del espesante en el producto, manteniendo constante, como se ha indicado, la fracción lipófila (en este caso PL + ACE) durante el proceso de vertido en caliente.

6.2.2.2. Emulsiones de parafina líquida, espesadas con ACE, derivadas de la fórmula básica n°17

Se han preparado las fórmulas que se indican en el Cuadro 6-17.

Fórmula n°	Tw 20	Sp 80	PL	ACE	Agua c.s.p.
17	1,84	2,16	20	-	100
56			18	2	
57			16	4	
58			14	6	
59			12	8	
HLB 10 (prácticamente, es el HLB requerido por la fase lipófila del sistema, ver texto)					

Cuadro 6-17. Formulaciones derivadas de la n° 17 con concentraciones crecientes de ACE.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

En el Cuadro 6-18 se exponen los datos del proceso de vertido de la fase acuosa, a 70°C, de las formulaciones en estudio: las gráficas conductimétricas representativas se recogen en la Figura 6-21.

Fórmula n°	ACE	t _i		Rel. comp.		t _M		Rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
17	-	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
56	2	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
57	4	0,4	18	1,1	0,18	2,0	88	0,23	0,88	0,20
58	6	0,4	18	1,1	0,18	2,0	88	0,23	0,88	0,20
59	8	0,4	18	1,1	0,18	2,0	88	0,23	0,88	0,20

Cuadro 6-18. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmula 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ACE

Las gráficas de inversión de las fórmulas que contienen de 2 a 8% de ACE son semejantes, en sus parámetros conductimétricos, a las de la fórmula básica sin ACE, lo que ratifica su escasa significación en esta parte del proceso de elaboración de la emulsión en presencia de emulgentes no iónicos. La explicación de que se presenten valores de t_i muy semejantes reside en que el ACE, en este proceso de formación en caliente carece de función emulsiva y forma parte de la fase oleosa del sistema, que en todos los casos constituye el 20% del total de la fórmula.

G (mS)

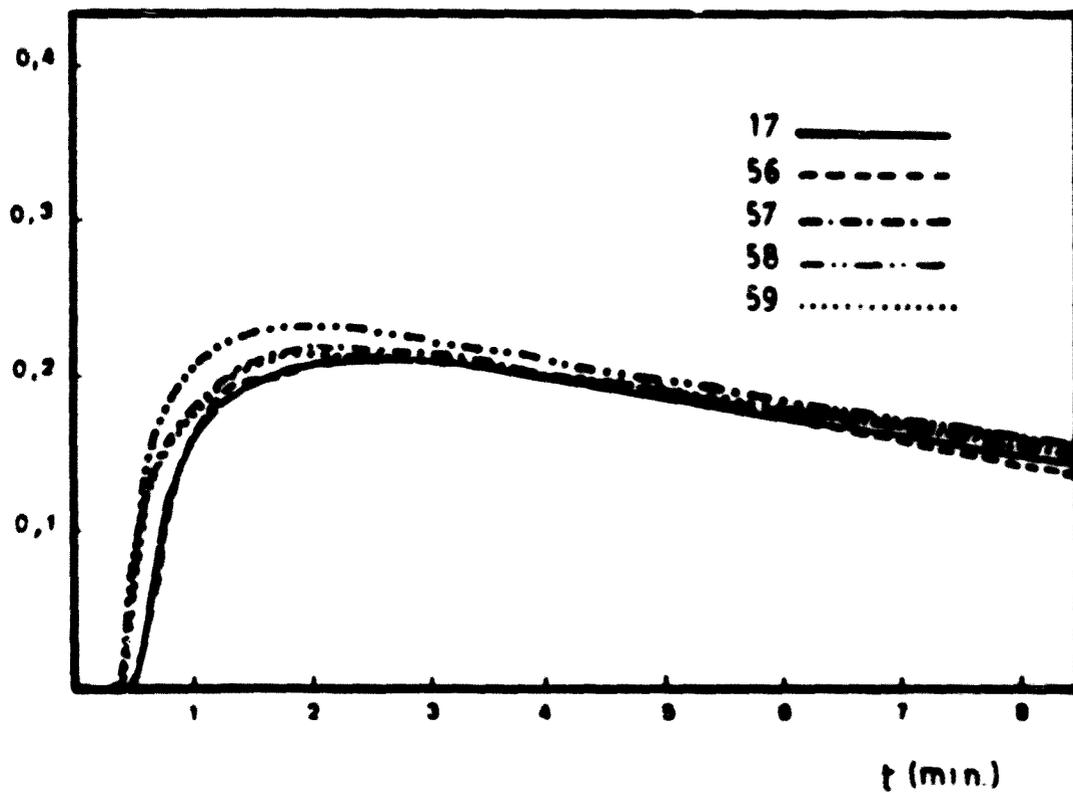


Fig. 6-21. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico correspondiente a la fórmula n° 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ACE

Según esto, para el cálculo del HLB del emulgente formador de la emulsión, debe prescindirse del HLB del ACE que, formando parte de la fase grasa durante el proceso de vertido, sólo influirá variando en alguna proporción su lipofilia, como se refleja en las curvas conductimétricas (a partir del 2% de ACE aparecen valores de t_1 y de t_M algo inferiores a los obtenidos en la emulsión preparada solamente con parafina líquida, sin ACE). Esto significa que la fase dispersa PL es más lipófila que la mezcla PL + ACE.

En todos los casos, los valores de t_1 coinciden con relaciones E/A próximas a la unidad en el I_{τ} , y los valores de t_M sitúan el punto de transición E_{τ} en la zona central del diagrama ternario de equilibrio de fases (CR = A/O entre 1,11 y prácticamente 0,9): Ello significa que a $\tau = 70^{\circ}\text{C}$, en todos los casos, el HLB de los emulgentes coincide aproximadamente con el HLB requerido por la fase lipófila en el sistema ternario, lo que debe proporcionar emulsiones con alto grado de dispersión (formación en caliente). La estabilidad debe ser razonable, pero muy ligada al valor de τ_0 en el proceso de enfriamiento, distinto en cada caso, y dependiente del contenido en ACE.

Proceso de enfriamiento

Las gráficas conductimétricas representativas de este proceso en las emulsiones de la serie se exponen en la *Figura 6-22* y los datos numéricos en el *Cuadro 6-19*.

Mientras que la gráfica conductimétrica de enfriamiento de la emulsión n°17, es una función prácticamente lineal del descenso de la temperatura (gráfica tipo A), las gráficas de los productos derivados por sustitución de parafina líquida por cantidades progresivamente crecientes de ACE, si bien se inician y discurren de manera análoga, se flexionan a una temperatura dada (τ_0) produciéndose un descenso brusco de la conductancia (gráficas tipo D) siendo tanto más elevada la temperatura τ_0 , cuanto más alta es la concentración de ACE en la fórmula. Con un 2% de ACE (fórmula n°56) la inflexión es menos abrupta y se produce a temperatura más baja que el resto de la serie (27°C).

Fórmula n°	ACE %	Tipo de curva	Conductancias (mS)			Temp. (°C)
			G ₆₅	G ₂₅	G _e	τ_e
17	-	A	0,34	0,16	-	-
56	2	D	0,37	0,13	0,19	27
57	4		0,41	0,04	0,22	32
58	6		0,38	0,04	0,23	35
59	8		0,39	0,04	0,24	37

Cuadro 6-19. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmulas 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ACE.

El intervalo de valores τ_e con 4, 6 y 8% de ACE, es reducido y se sitúa entre 31 y 37°C. La inflexión corresponde a una transición brusca en la estructuración de la fase dispersante, caracterizada, en éstos últimos casos por una caída prácticamente vertical de la gráfica conductimétrica, que se produce, más ostensiblemente a partir de una concentración mínima de 4% de ACE.

El ACE, que a 70°C forma parte de la fase lipófila disuelto en la parafina líquida, se insolubiliza durante el enfriamiento y migra progresivamente hacia la fase acuosa, en la que finalmente, a una temperatura determinada (τ_e), da lugar, por interacción con el exceso de emulgente no iónico, al gel estructurado en la fase laminar E/A.

En la Figura 6-23 se muestran las gráficas de variación de temperatura de las emulsiones frente al tiempo de enfriamiento. En ellas se aprecia el proceso endotérmico que debe corresponder al cambio de estructura de la fase dispersante, que señalan las correspondientes gráficas de conductancia/temperatura de la Figura 6-22. Este proceso es poco definido en el caso de la fórmula n°56 (2% de ACE) y, como es lógico no se manifiesta en absoluto, en la fórmula n°17.

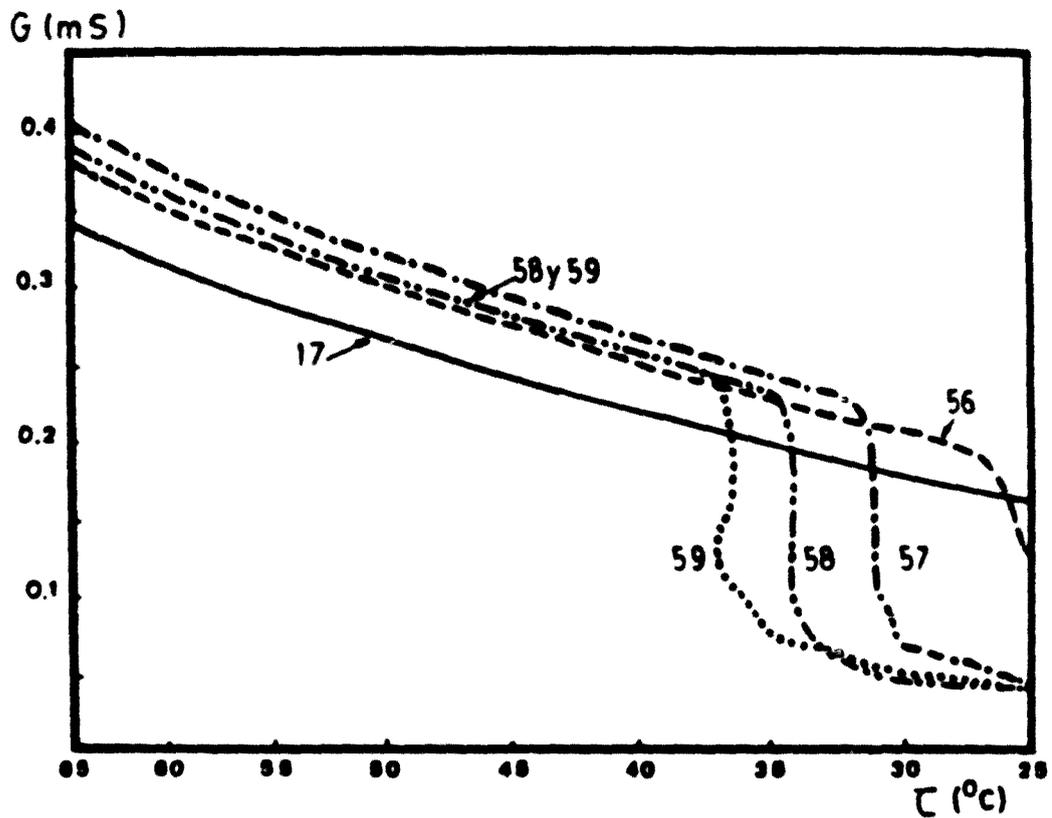


Fig. 6-22. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento, correspondiente a la fórmula n° 17 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ACE

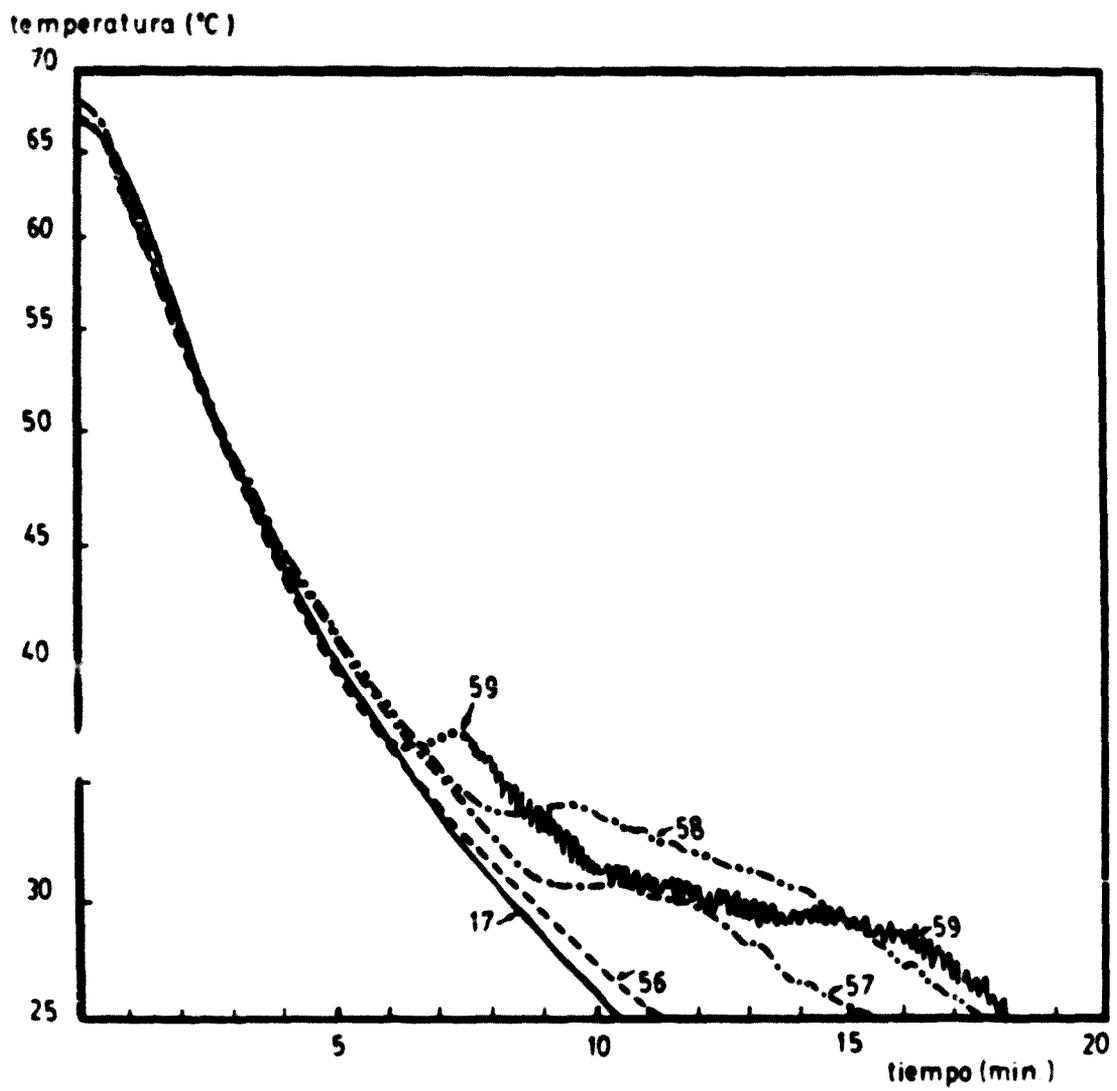


Fig. 6-23. Variaciones de la temperatura del producto durante el proceso de enfriamiento. Fórmula n° 17 y derivadas con concentraciones crecientes de ACE

Extensibilidad

La extensibilidad de las emulsiones cremosas que llevan incorporado ACE (la emulsión básica sin ACE es fluida y no entra en consideración) es progresivamente decreciente en función de su contenido en espesante (ver Cuadro 6-20 y Figura 6-24), por lo tanto la consistencia de la emulsión depende de la cantidad de ACE presente en la emulsión.

Fórmula n°	ACE %	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
			d ₁	d ₂	
56	2	10	47	46	1.700
		20	50	49	1.925
		50	57	55	2.460
		100	62	61	2.970
57	4	10	38	40	1.195
		20	42	44	1.450
		50	47	50	1.850
		100	54	58	2.460
58	6	10	39	36	1.105
		20	43	41	1.385
		50	48	46	1.735
		100	52	51	2.080
59	8	10	37	35	1.020
		20	39	38	1.165
		50	43	43	1.450
		100	49	48	1.850

Cuadro 6-20. Extensibilidad de las cremas derivadas de la fórmula n° 17, elaboradas con concentraciones crecientes de ACE

Superficie media (mm²)

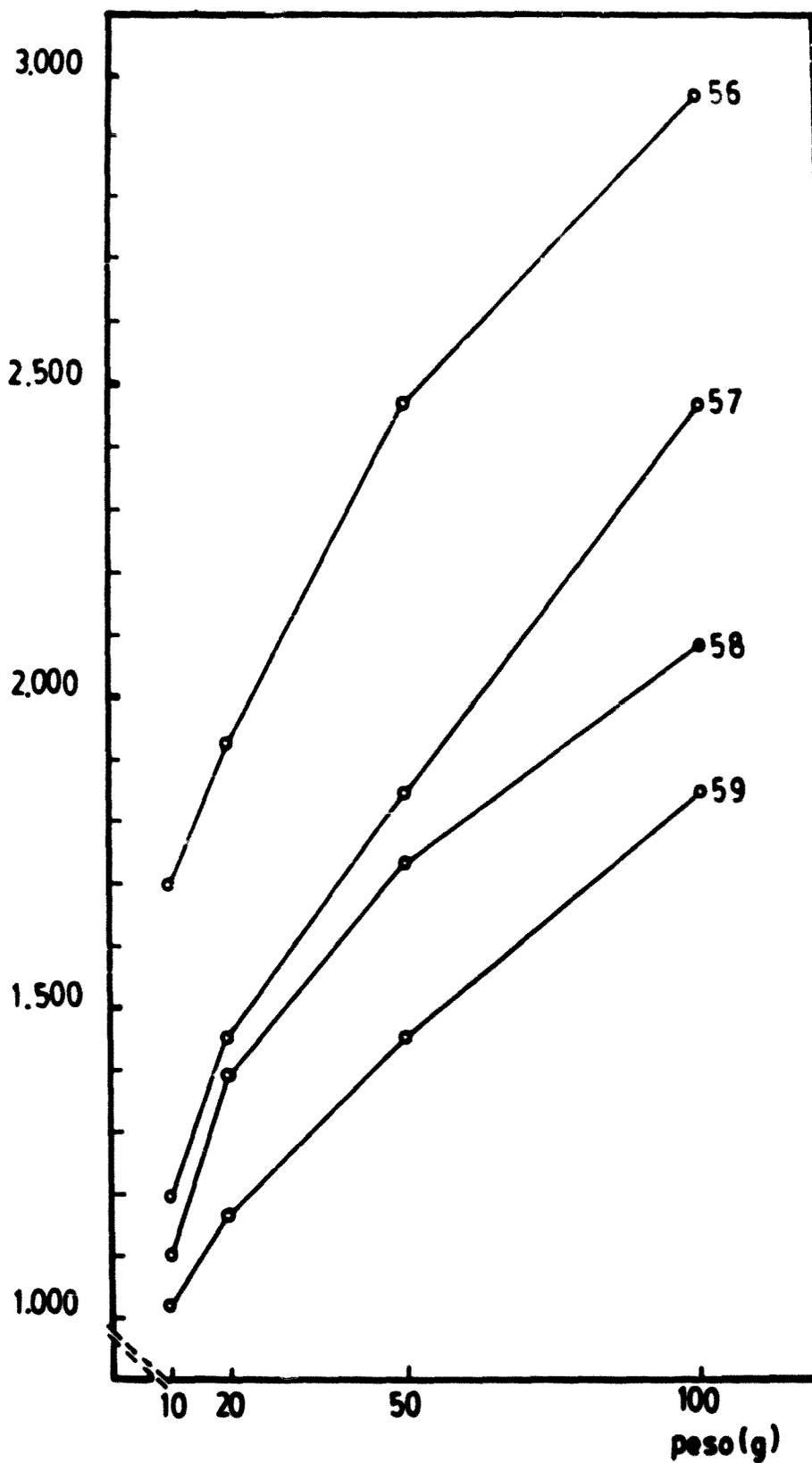


Fig. 6-24. Gráficas de extensibilidad correspondientes al Cuadro 6-20

Estabilidad térmica. Resistencia al cremado y a la coalescencia

Ensayos a 30 y 40 °C

La emulsión fluida básica (fórmula n°17), a 30 y 40°C presenta un corto tiempo de cremado y una estabilidad frente a la coalescencia relativamente buena, tanto para el producto enfriado sin agitación como para el sometido a agitación durante el enfriamiento (ver Cuadro 6-21).

A 30°C, se mejora notablemente la estabilidad al cremado y exudación de las emulsiones espesadas con ACE, con alguna dependencia de la agitación durante el enfriamiento. Por el contrario a 40°C, si bien se mejora la estabilidad al cremado en razón de la cantidad presente de ACE, no sucede lo mismo con la estabilidad al exudado, que no sobrepasa, en el mejor de los casos (8% de ACE), a los que exhibe la emulsión básica no espesada. En este caso, las emulsiones con 4 a 8% de ACE (en los que la estructuración de la fase dispersa está por encima de 30°C) muestran mejora progresiva de la estabilidad al cremado cuanto más alta es la temperatura de estructuración.

Ensayos a 50°C

A 50°C la velocidad de cremado es algo mayor para la emulsión no espesada, pero la resistencia a la coalescencia es análoga en todas las emulsiones ensayadas, incluida la fluida.

La explicación de este hecho reside en que la temperatura de ensayo es muy superior a la que corresponde a la transición de la fase dispersante esmética a gel estructurado. Por esta razón, la estabilidad al cremado es baja para las cremas, y próxima a la de la emulsión fluida no espesada.

Fórmula n°	ACE %	Muestra ²	Aspecto ¹	Estabilidad térmica					
				30°C		40°C		50°C	
				Cre.	Ex.	Cre.	Ex.	Cre.	Ex.
17	-	V	Lechas fluidas homogeneas	0,5 sem.	40 sem.	2 días	26 sem.	1 día	3 sem.
		E		0,5 sem.	40 sem.	2 sem.	26 sem.	1 día	3 sem.
56	2	V	Cremas fluidas brillantes homogeneas	0,5 sem.	40 sem.	0,5 sem.	26 sem.	0,5 sem.	3 sem.
		E		0,5 sem.	> 1 año.	0,5 sem.	26 sem.	0,5 sem.	3 sem.
57	4	V	Cremas blandas brillantes homogeneas	10 sem.	40 sem.	0,5 sem.	13 sem.	0,5 sem.	3 sem.
		E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	26 sem.	0,5 sem.	3 sem.
58	6	V		> 1 año	> 1 año	12 sem.	13 sem.	0,5 sem.	4 sem.
		E		> 1 año	> 1 año	25 sem.	26 sem.	0,5 sem.	4 sem.
59	8	V		> 1 año	> 1 año	26 sem.	27 sem.	0,5 sem.	3 sem.
		E		> 1 año	> 1 año	26 sem.	27 sem.	0,5 sem.	3 sem.

¹ Aspecto del producto a temperatura ambiente, después de los procesos de vertido y enfriamiento.

² V: Muestras tomadas inmediatamente después del proceso de vertido.

E: Muestras tomadas inmediatamente después del proceso de enfriamiento.

Cuadro 6-21. Estabilidad térmica de las cremas derivadas de la fórmula n° 17, elaboradas con concentraciones crecientes de ACE.

En todos los casos, los resultados ponen de manifiesto que la estabilidad dependiente de la calidad de la película interfacial (resistencia a la coalescencia), no se ve influida sustancialmente por la presencia de ACE, puesto que a esta temperatura no existe estructuración de la fase continua. Pero en los ensayos entre 30 y 40°C, la estabilidad global de las cremas, tomando en consideración el cremado, depende en gran parte de la concentración de ACE y de su significación en el gel reticulado que contribuye a formar la fase externa de la emulsión.

Aspecto microfotográfico

En todas las microfotografías de las emulsiones recientemente preparadas, después del proceso de enfriamiento con agitación, se aprecia un alto grado de dispersión aunque, dentro de los límites de ampliación microscópica utilizada (520 aumentos), se observan estructuras goticulares tanto más finas cuanto menor es el contenido en ACE (*Figuras 6-25, 6-26 y 6-27*)³. Aún admitiéndolo así, se puede afirmar que prácticamente son análogas a este respecto las emulsiones preparadas en el HLB Querido, para el emulgente no iónico y que en todos los casos indican una participación prácticamente nula del espesante en las condiciones del proceso de formación a 70°C, que dependen fundamentalmente de la mezcla de anfifilos no iónicos que constituye el emulgente utilizado. Ello queda de manifiesto en la gráfica conductimétrica de la *Figura 6-21* y en los resultados de los ensayos de estabilidad ya comentados, que muestran una análoga capacidad de resistencia a la exudación.

³ En la microfotografía de la emulsión n° 59 (*Figura 6-27 B*), que corresponde a un contenido de 8% de ACE, se aprecian partículas sólidas de dicho producto.

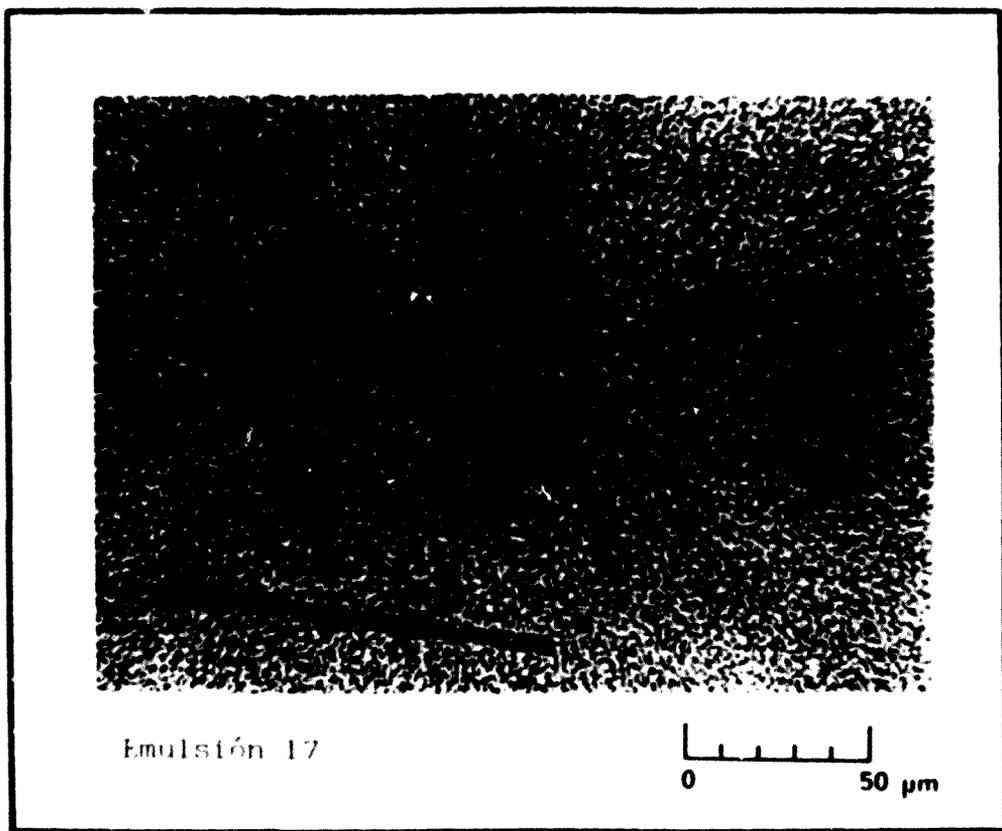
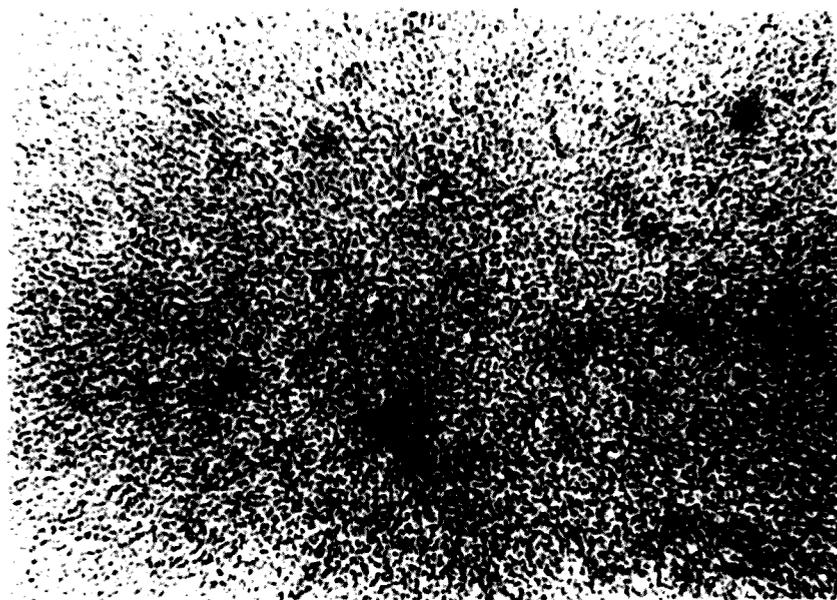
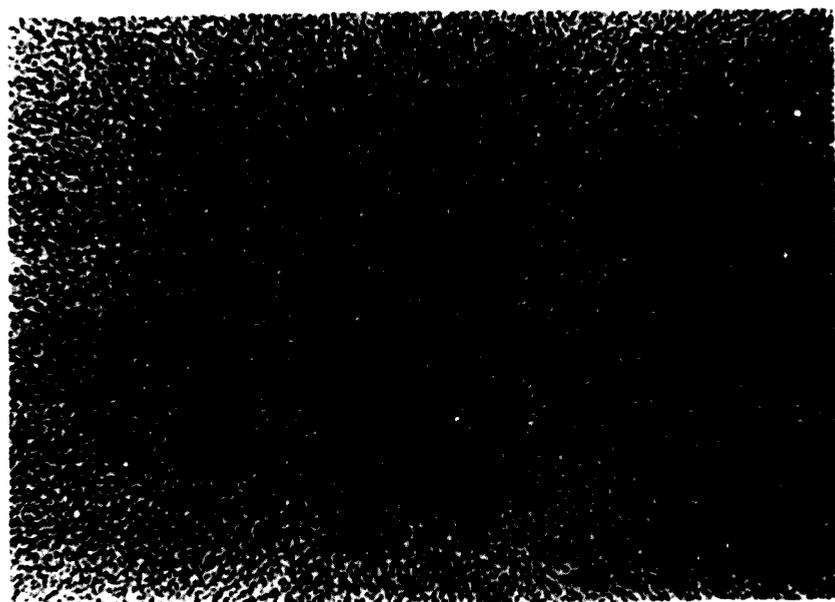
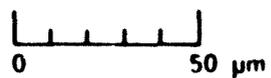


Fig. 6-25. Microfotografía ($\times 520$) de la emulsión después del proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 56



B.- Emulsión 57

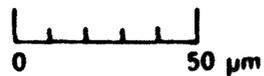
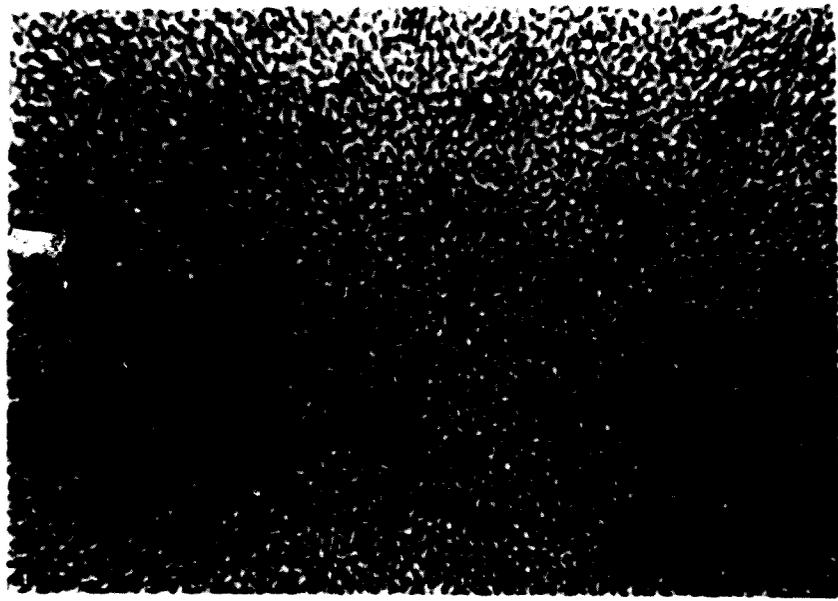
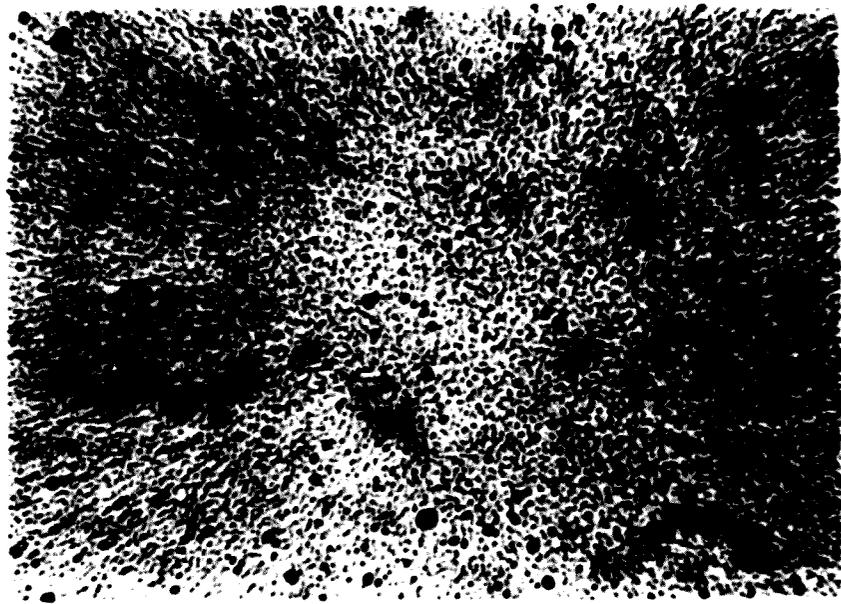
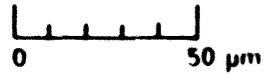


Fig. 6-26. Microfotografías (×520) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 58



B.- Emulsión 59

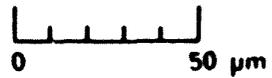


Fig. 6-27. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento

6.2.2.3. Emulsiones de parafina líquida, espesadas con ACE derivadas de la fórmula básica n° 47

Esta serie de experiencias se han diseñado para estudiar la influencia que sobre los parámetros conductimétricos ejerce la adición de ACE a emulsiones elaboradas con emulgente no iónico a un HLB no requerido, y por lo tanto, inicialmente deficientes. Para ello se ha elegido la fórmula n°47, con 20% de parafina líquida y 4% de emulgente no iónico constituido por mezcla de Tw 60/Sp 60, con un HLB teórico de 9,8 inferior al HLB requerido (HLB = 11).

En esta fórmula base, y de acuerdo con el criterio ya expresado con anterioridad, parte de la parafina líquida se va reemplazando por cantidades crecientes de ACE, estudiándose en cada caso las gráficas conductimétricas de los procesos de vertido de agua (a 70°C), y del subsiguiente enfriamiento con agitación desde 65°C a 25°C del producto obtenido, y considerando las características de la emulsión final.

Las fórmulas estudiadas se incluyen en el Cuadro 6-22.

Fórmula n°	Tw 60	Sp 60	PL	ACE	Agua c.s.p.
47 ¹	2	2	20	-	100
61			18	2	
62			16	4	
63			14	6	
64			12	8	
¹ HLB = 9,8 (inferior al requerido: HLB apr. 11 a $\tau = 70^{\circ}\text{C}$, ver texto)					

Cuadro 6-22. Formulaciones derivadas de la n° 47 con concentraciones crecientes de ACE.

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

El registro de conductancia, tanto en la fórmula básica n°47 como en las obtenidas con cantidades crecientes de ACE, es nulo en todo su desarrollo, en el que se forman emulsiones A/O, blancas, aparentemente homogéneas, pero inestables, que se cortan con rapidez al cesar la agitación. Ello se debe, como se ha indicado, a que la T_{HLB} del emulgente en el sistema es inferior a 70°C.

Proceso de enfriamiento

Durante este proceso, todas las formulaciones originan gráficas conductimétricas tipo B, irregulares en la mayoría de los casos, con τ_1 y τ_M diferentes (ver gráficas de la *Figura 6-28* y *Cuadro 6-23*).

La fórmula básica n°47, sin ACE, es inestable y da lugar a una gráfica prácticamente nula hasta temperaturas muy bajas ($\tau_1 = 34^\circ\text{C}$, $\tau_M = 30^\circ\text{C}$).

Las emulsiones n°61 a 64 elaboradas con cantidades crecientes de ACE en substitución de parafina líquida, presentan valores de τ_1 y τ_M tanto más altos cuanto más elevado es el porcentaje de ACE.

Estas cremas presentan aspecto poco aceptable (grumoso la n°61, con 2% de ACE y mates el resto de las fórmulas) lo que da idea de un deficiente grado de dispersión, lo que se comprueba en el estudio microfotográfico (ver *Figuras 6-30* y *6-31*).

Debido a la influencia de los emulgentes no iónicos, que en este caso son sólidos, la estructuración de la fase dispersante se produce a temperatura más alta comparativamente con las variantes de la fórmula n°17 (emulgentes líquidos) y las cremas obtenidas presentan menor extensibilidad (ver *Cuadro 6-24* y *Figura 6-29*).

Fórmula n°	ACE %	Tipo de curva	Conductancias (mS)		Temperatura (°C)	
			G ₂₅	G _M	τ_1	τ_M
47	-	B	0,28	0,30	34	30
61	2		0,16	0,18	44	30 - 31
62	4		0,15	0,18	40	34 - 35
63	6		0,11	0,25	49	46 - 47
64	8		0,12	0,22	52	42 - 49

Cuadro 6-23. *Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmulas n° 47 y derivadas con concentraciones crecientes de ACE.*

En cuanto a la influencia del ACE, que no ha producido variaciones apreciables en las curvas conductimétricas de vertido (nula en todos los casos) pero que ha mostrado su influencia en la de enfriamiento (valores de τ_1 y τ_M tanto mayores cuanto más alto es el porcentaje de ACE) puede interpretarse en los términos siguientes ya establecidos con anterioridad:

Durante el proceso de vertido, a 70°C, el ACE forma parte de la fase grasa, disuelto en la parafina líquida.

Al rebajarse la temperatura, durante el proceso de enfriamiento, el ACE se insolubiliza en la fase oleosa y difunde a la acuosa para constituir el gel estructurado, al tiempo que se produce la inversión a temperatura inferior a 50°C (ver 6.2.1.)

Una vez producido el equilibrio, disminuye la conductancia debido al incremento de la viscosidad del medio dispersante.

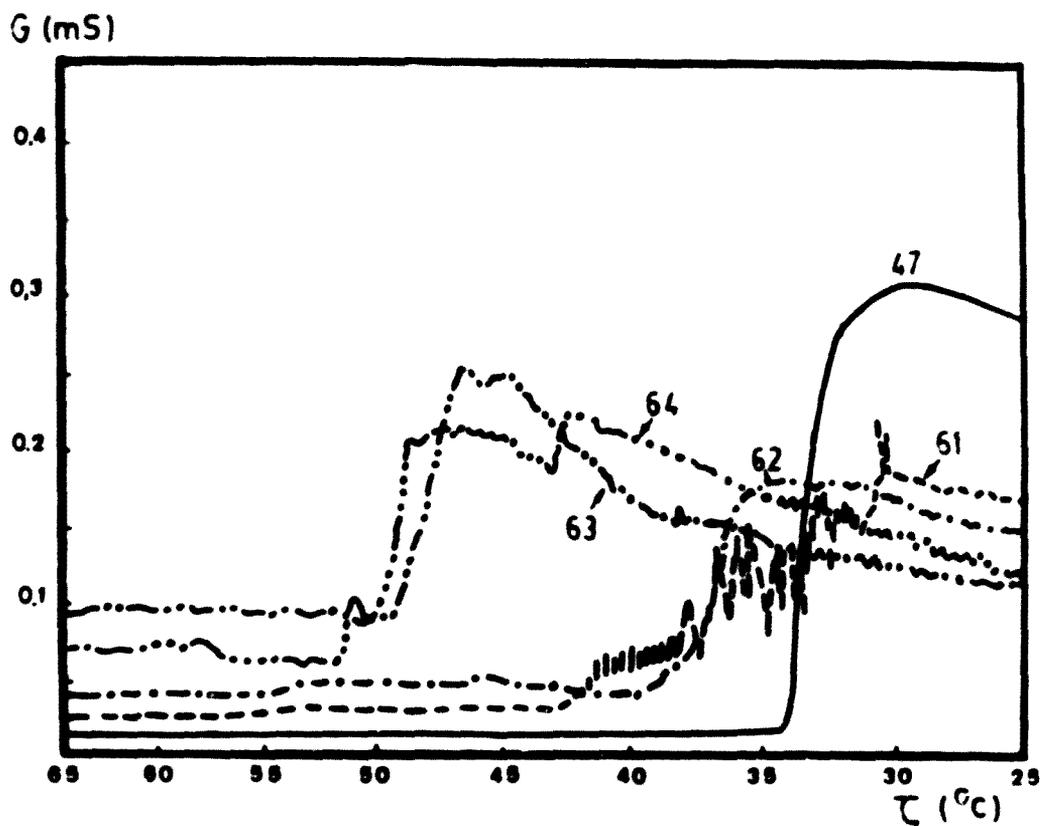


Fig. 6-28. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula n° 47 y derivadas con concentraciones crecientes de ACE

Extensibilidad

La extensibilidad de las cremas n° 61, 62 y 63, con cantidades crecientes de ACE sigue una secuencia lógica, puesto que es tanto mayor cuanto menor es el contenido en espesante. Ello coincide con el grado de dispersión de los sistemas y con la polidispersión decreciente en el mismo sentido (ver Cuadro 6-24 y Figura 6-29). La n° 64 presenta una extensibilidad muy superior a la que cabría esperar de su contenido en ACE, pero la microfotografía señala un empeoramiento de la dispersión, debido probablemente a que su contenido en ACE es ya excesivo y no participa en su totalidad en la estructuración del gel en la fase dispersante acuosa (en la fotografía pueden observarse nódulos de ACE). La gráfica conductimétrica de enfriamiento de esta emulsión señala, por otra parte, un proceso de inversión muy prolongado, comparable al del producto n° 61 (2% de ACE), mucho más lento que el de la n° 62, y sobre todo, que la de la n° 63, que, en cuanto a grado de dispersión y polidispersión es la más aceptable comparativamente de todas las de la serie.

Fórmula n°	ACE %	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
			d ₁	d ₂	
61	2	10	34	33	880
		20	38	37	1.105
		50	42	42	1.385
		100	47	47	1.735
62	4	10	26	28	570
		20	30	32	755
		50	34	36	965
		100	39	42	1.290
63	6	10	20	20	315
		20	24	25	470
		50	36	35	850
		100	40	39	1.225
64	8	10	32	32	805
		20	34	34	910
		50	38	38	1.135
		100	45	44	1.555

Cuadro 6-24. Extensibilidad de las cremas derivadas de la fórmula n° 47, elaboradas con concentraciones crecientes de ACE

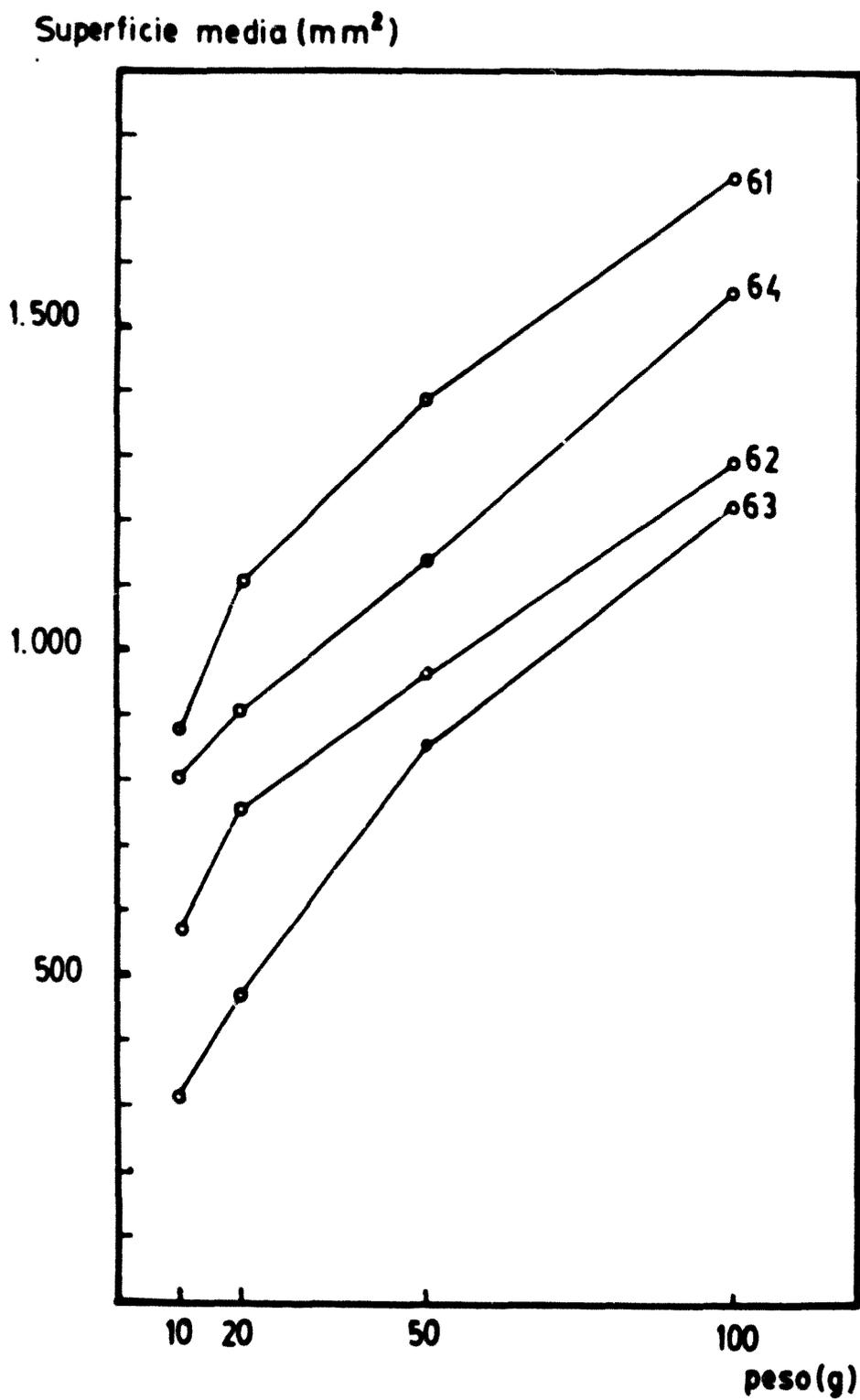


Fig. 6-29. Gráficas de extensibilidad correspondientes al Cuadro 6-24

Estabilidad térmica y aspecto macroscópico

Después del proceso de vertido, todos los productos se presentan como emulsiones parcialmente separadas, mientras que después del enfriamiento, las que contienen ACE son cremas cuyas características macroscópicas se describen en el *Cuadro 6-25*.

La estabilidad a 30 y 40°C es análoga para todas ellas, debido a la alta viscosidad de los productos obtenidos. No presentan ni cremado ni exudación aparentes al cabo de un año de tratamiento térmico.

Debido a la naturaleza química de los tensiactivos no iónicos utilizados (estearatos), las emulsiones derivadas de la fórmula n°47 son más consistentes que las que proceden de la fórmula n°17 (mezcla de lauratos y oleatos)⁴, pero en cuanto al grado de dispersión son más deficientes como se puede comprobar en las microfotografías de las *Figuras 6-30 y 6-31* comparativamente con las *Figuras 6-26 y 6-27*.

A 50°C, la resistencia a la coalescencia y al cremado son muy limitadas en todos los casos, si bien es más alta para las que presentan inversión a temperatura más elevada (en τ_1). Ello se explica por la destrucción de la estructura tridimensional del gel, lo que propicia la velocidad de floculación y coalescencia de la fase dispersa, escasamente protegida por el emulgente formador a 50°C.

⁴ El punto de fusión T_C de la cadena hidrocarbonada de los estearatos (sólidos a temperatura ambiente) es superior a la de los oleatos y lauratos (líquidos a temperatura ambiente)

Fórmula n°	ACE %	Muestra ²	Aspecto ¹	Estabilidad térmica					
				30°C		40°C		50°C	
				Cre.	Ex.	Cre.	Ex.	Cre.	Ex.
47	-	E	Crema separada	-	-	-	-	-	-
61	2	E	Crema grumosa	> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	-	1 día
62	4	E	Crema espesa mate	> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	-	3 días
63	6	E		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	3 sem.
64	8	E		> 1 año	> 1 año	> 1 año	> 1 año	1 sem.	6 sem.

¹ Aspecto del producto a temperatura ambiente, después de los procesos de vertido y enfriamiento.

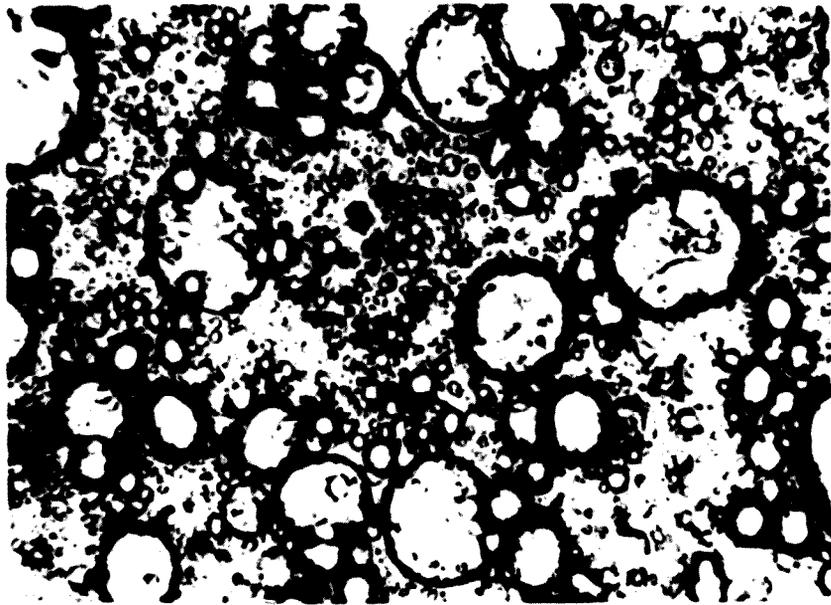
² E: Muestras tomadas inmediatamente después del proceso de enfriamiento.

Cuadro 6-25. Estabilidad térmica de las cremas derivadas de la fórmula n° 47, elaboradas con concentraciones crecientes de ACE

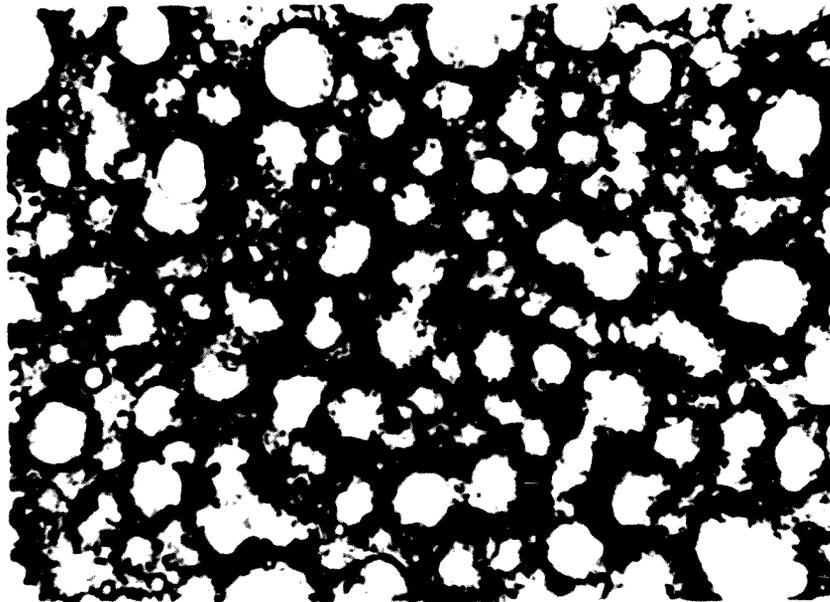
Aspecto microfotográfico

La observación microfotográfica a 260 aumentos (aumento mitad del utilizado habitualmente) pone de manifiesto sistemas muy groseramente divididos y polidispersos, previsibles ya por las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento, por las anomalías de la extensibilidad y por las características macroscópicas. Como se ha indicado, la estabilidad global, que entre 30 y 40°C es satisfactoria, depende básicamente de la viscoelasticidad de la mesofase acuosa del producto. El aspecto microscópico corrobora la escasa calidad macroscópica en cuanto a homogeneidad deficiente, falta de brillo, baja extensibilidad, etc. (ver Figuras 6-30 y 6-31).

El aspecto macro y microscópico podría mejorarse en este caso, mediante homogeneización a no más de 40°C.



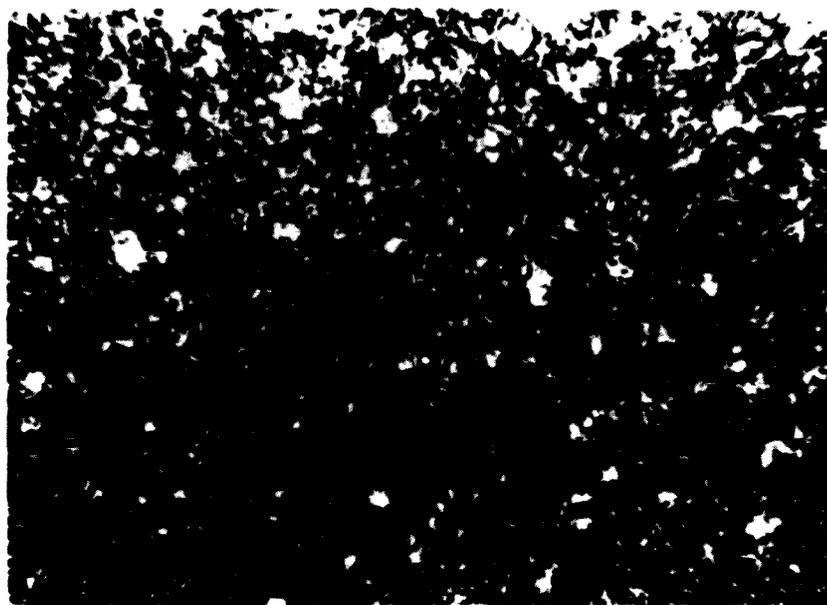
A.- Emulsión 61



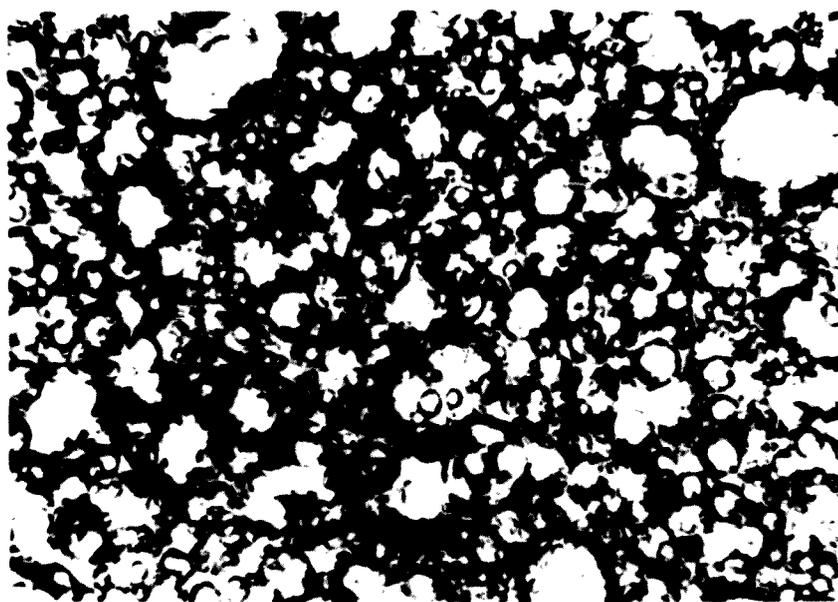
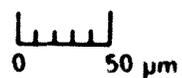
B.- Emulsión 62



Fig. 6-30. Microfotografías (×260) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento



A.- Emulsión 63



B.- Emulsión 64

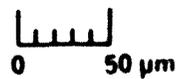


Fig. 6-31. Microfotografías (x260) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento

6.2.3. EMULSIONES NO IONICAS MODIFICADAS CON LSS Y ACE

6.2.3.1. Introducción

En apartados anteriores se han estudiado emulsiones fluidas de parafina líquida elaboradas con mezclas de ésteres de sorbitano y de POE-sorbitano y la influencia de la adición a dichas emulsiones de LSS o de ACE, considerando las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento, características macro y microscópicas y la estabilidad de los productos obtenidos.

Los resultados muestran que la adición de LSS, en ausencia de ACE, puede mejorar el grado de dispersión y homogeneidad del tamaño de las gotículas así como la estabilidad a la coalescencia cuando se utiliza el tensioactivo iónico en cantidades, siempre pequeñas, adecuadas para "ajustar" el HLB del emulgente al HLB requerido por la fase grasa. En estas condiciones mejora la hidratación de la película interfacial en el sistema AEO como queda patente por los resultados de las pruebas de estabilidad térmica, entre 30 y 50°C y la observación microfotográfica de los productos. El análisis de los parámetros conductimétricos de vertido y de enfriamiento constituye un elemento interesante para la predicción de la calidad del producto final.

Por otra parte la adición de ACE a las emulsiones básicas (sin LSS) incrementa la estabilidad global de los productos, debido a la formación de gel estructurado en la fase dispersante acuosa, lo que se pone de manifiesto en un incremento de la resistencia al cremado y a la coalescencia, pero no interviene en la calidad intrínseca del producto, caracterizada por el grado de dispersión de la fase oleosa y su presencia no modifica sustancialmente la gráfica conductimétrica del proceso de vertido a 70 °C, que depende de las características químicas de los tensioactivos no iónicos y del HLB de la mezcla emulgente, porque el ACE se halla disuelto en la PL y no actúa propiamente como emulgente a 70°C.

Sólo cuando la inversión de fases no se produce o se produce incompletamente en el proceso de vertido en caliente, por deficiencia:

químicas de los anfifilos (emulgente no adecuado) o del HLB de su mezcla (HLB diferente del HLB requerido) se observan inversiones de fases durante el enfriamiento (T_{HLB} inferior a 70°C). Las gráficas conductimétricas de este último proceso corresponden a emulsiones groseras, de acusada polidispersión y deficiente resistencia a la exudación por encima de 40°C , cuando t_1 es inferior a $45 - 50^{\circ}\text{C}$, temperatura a la que se produce en estos casos la estructuración de la fase acuosa de la emulsión.

En este apartado se considera el efecto de la adición conjunta de LSS y ACE sobre las características de las fórmulas básicas n°17 y n°47, ya estudiadas con anterioridad y su influencia en los parámetros conductimétricos correspondientes.

Para ello, a la fórmula n°17, modificada por la presencia de 2 o de 4% de ACE (fórmulas n°56 y n°57 respectivamente) se han adicionado cantidades crecientes de LSS. De análoga manera se procede con la fórmula n°47, modificada con 2% y con 4% de ACE (fórmulas n°61 y n°62 respectivamente).

Debe recordarse que la fórmula n°17 está elaborada con una mezcla emulgente no iónica a un HLB prácticamente requerido a 70°C , lo que no sucede con la n°47, cuyo HLB es inferior al requerido. En ambos casos, el HLB teórico del emulgente se va modificando con cantidades progresivas de LSS, constituyendo series de HLB crecientes que incluyen junto al HLB teórico, prácticamente requerido, otros valores alejados del mismo.

En todos los casos se han considerado las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento de cada fórmula, así como sus características de grado de dispersión y estabilidad térmica.

De los estudios previos que figuran en 6.1 se deduce que, en ausencia de ACE, las emulsiones óptimas de entre las estudiadas con HLB "ajustado" a 70°C mediante LSS son las que se incluyen en el Cuadro 6-26.

Fórmula n°	Emulgente		Gráficas conductimétricas			Estab. térmica a 50°C a la exudación
	Mezcla de anfifilos	HLB requerido (a 70°C)	Vertido		Enfriam.	
			t _i (ml)	t _M (ml)	Tipo de gráfica	
887	4% Tw 20/Sp 80 + 0,05% LSS	10,4	13	80	A	26 semanas
204 a 206	4% Tw 60/Sp 60 + 0,1 a 0,2% LSS	10,5 a 11,2	75 a 35	141 a 111	A	13 semanas

Cuadro 6-26. Características de las formulaciones óptimas en las series derivadas de las fórmulas n° 17 y 47 por adición de LSS

Los valores del t_i de las gráficas de vertido son más bajos para la fórmula n° 887 que para las n° 204 a 206, lo que coincide con la mayor estabilidad térmica a la coalescencia de la primera emulsión. Ello significa que la adición de cantidades bien estudiadas de LSS, mejora la calidad en ambos sistemas emulsionados, pero la estabilidad de dichos productos no llega a igualarse entre sí, siendo superior, en todo caso, la que corresponde a la fórmula mejor elegida en cuanto a la calidad de la mezcla emulgente no iónica y al HLB de la mezcla de tensioactivos que la constituyen.

A esta misma conclusión se llega comparando las microfotografías de las emulsiones (Figuras 6-4B, 6-10B y 6-11) en las que se aprecia un grado de dispersión más elevado para la emulsión derivada de la fórmula n° 17.

6.2.3.2. Emulsiones derivadas de la fórmula n°17 (Tw 20/Sp 80),
 espesadas con ACE, en presencia de LSS

Para estudiar los efectos de la adición de LSS en emulsiones de parafina líquida preparadas con Tw 20/Sp 80 en el HLB próximo al requerido, espesadas con cantidades crecientes de ACE, se han utilizado las fórmulas n°56 y n°57 derivadas de la 17 por sustitución de 2 y 4% de su contenido en parafina líquida por la misma cantidad de ACE. Adicionando a estas fórmulas cantidades crecientes de LSS, se ha dispuesto de dos series E-I y E-II cuyas fórmulas completas figuran en los Cuadros 6-27 y 6-28.

Fórmula n°	Emulgentes			ACE	PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	Tw 20	Sp 80	LSS				
56	1,84	2,16		2	18	100	10
998			0,025				10,2
1000			0,050				10,4
1004			0,100				10,7
1008			0,200				11,4
¹ Tomando en consideración los HLB de Tw 20, Sp 80 y LSS							

Cuadro 6-27. Emulsiones con 2% de ACE y cantidades crecientes de LSS
 (Serie E-I)

Fórmula n°	Emulgentes			ACE	PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	Tw 20	Sp 80	LSS				
57	1,84	2,16		4	16	100	10
999			0,025				10,2
1001			0,050				10,4
1005			0,100				10,7
1009			0,200				11,4

¹ Tomando en consideración los HLB de Tw 20, Sp 80 y LSS

Cuadro 6-28. Emulsiones con 4% de ACE y cantidades crecientes de LSS (Serie E-II)

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

En los Cuadros 6-33 y 6-34 se exponen los datos del proceso de vertido de la fase acuosa, a 70°C, de las formulaciones de las series E-I y E-II, cuyas gráficas conductimétricas representativas se exponen en las Figuras 6-32 y 6-33, respectivamente.

Fórmula n°	LSS %	t ₁		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
56		0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
998	0,025	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
1000	0,05	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,18	1,11	0,20
1004	0,10	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,19	1,11	0,21
1008	0,20	0,5	22	0,9	0,22	2,5	111	0,19	1,11	0,21

Cuadro 6-33. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 56 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-I)

Fórmula n°	LSS %	t ₁		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
57	-	0,4	18	1,1	0,18	2,0	88	0,23	0,88	0,20
999	0,025	0,4	18	1,1	0,18	2,5	111	0,18	1,11	0,20
1001	0,05	0,4	18	1,1	0,18	2,5	111	0,18	1,11	0,20
1005	0,10	0,4	18	1,2	0,18	2,5	111	0,19	1,11	0,21
1009	0,20	0,4	18	1,2	0,18	2,5	111	0,19	1,11	0,21

Cuadro 6-34. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 57 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-II)

Valores de t_1

En ambas series (E-I y E-II), la inversión a 70°C se inicia tempranamente en todos los casos (en la serie E-I: $t_1 = 22$ ml E/A $\approx 0,9$ A/O = 0,22; en la serie E-II: $t_1 = 18$ ml E/A $\approx 1,2$ A/O = 0,18), con subida rápida de la conductancia, análoga a la observada para las formulas básicas de cada serie (fórmulas 56, para la serie E-I y fórmula 57 para la serie E-II), en las que ya se reflejaba una ligera disminución en el t_1 en la formulación con 4% de ACE, atribuible probablemente a un descenso en la lipofilia de la fase grasa debido a la presencia en ella de ACE en un porcentaje significativo.

Valores de t_M

En cuanto a los valores de t_M , en la serie E-I no se producen variaciones en la gráfica conductimétrica (en todos los casos $t_M = 111$ ml E/A = 0,18 A/O = 1,11) que en toda la serie se comporta como si no hubiese ni ACE ni LSS (parámetros conductimétricos análogos a los de la fórmula n°17), lo cual induce a pensar en una cierta compensación o enmascaramiento por el ACE de los efectos de la adición de LSS durante el proceso de formación de la emulsión, quizá atribuibles a la formulación de un emulgente complejo ACE-LSS, en el que el ACE rebaja la hidrofilia del LSS a la temperatura de trabajo ($\tau = 70^\circ\text{C}$).

En todas las muestras de la serie E-II que contienen LSS, se producen valores iguales de t_M algo superiores a los de la fórmula base, lo que induce a pensar en cierta dificultad creciente para estabilizar la emulsión a 70°C, atribuible a que la interacción entre LSS y ACE, ya apuntada en el párrafo anterior, empieza a reflejarse en las curvas conductimétricas de esta serie.

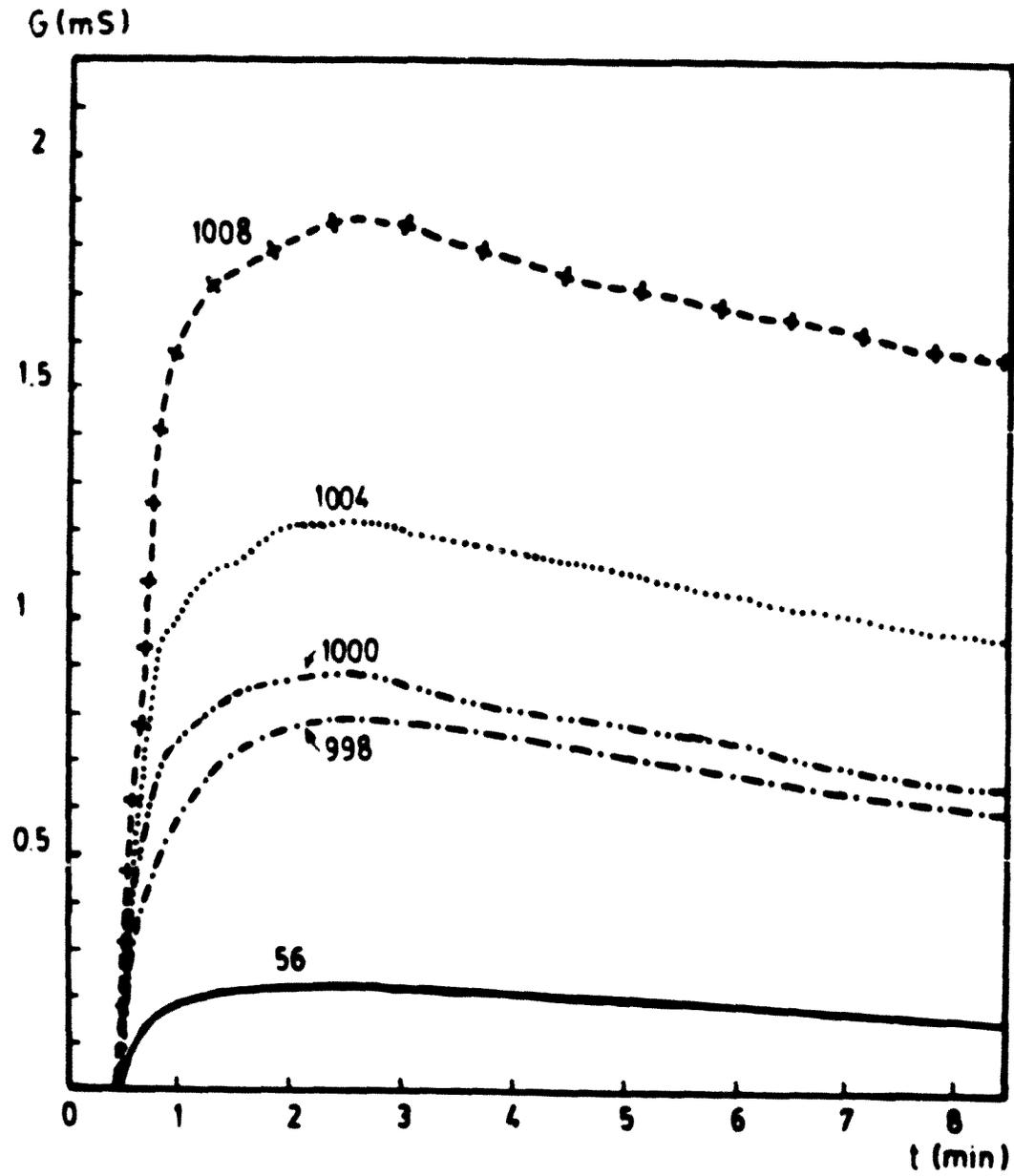


Fig. 6-32. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido correspondiente a la fórmula n° 56 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-I)

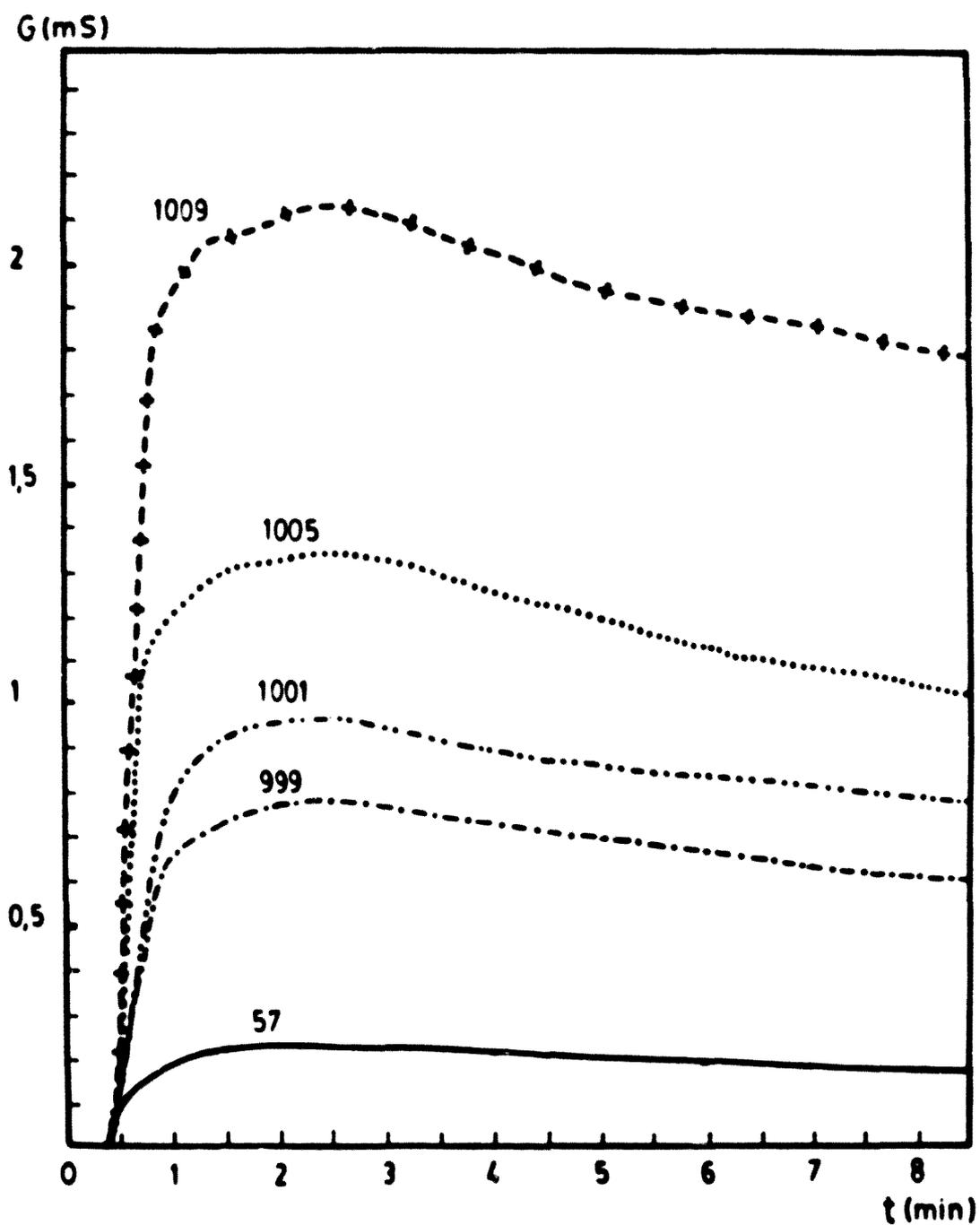


Fig. 6-33. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido correspondiente a la fórmula n° 57 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-II)

Las diez formulaciones estudiadas presentan valores de t_1 bajos (relación E/A próxima a 1) y valores de t_M en la zona central del diagrama ternario (valores A/O próximos a 1). Ello refleja la formación de emulsiones de alto grado de dispersión y buena calidad de la película interfacial, que debe garantizar una buena estabilidad frente a la coalescencia del producto terminado (ver Cuadros 6-33 y 6-34 y Figuras 6-32 y 6-33).

Proceso de enfriamiento

El proceso de enfriamiento de las emulsiones consideradas está representado por una gráfica tipo D, con inflexión tardía, con τ_e comprendidos entre 28 y 26°C en orden decreciente del contenido en LSS en la serie E-I (2% ACE), y entre 33 y 31°C en la serie E-II (4% de ACE) (Cuadros 6-31 y 6-32, Figuras 6-34 y 6-35).

Fórmula n°	LSS %	Tipo de curva	Conductancias (mS)			Temp. (°C)
			G_{65}	G_{25}	G_e	τ_e
56	-	D	0,37	0,13	0,19	27
998	0,025		1,11	0,42	0,58	27
1000	0,05		1,42	0,59	0,71	27
1004	0,10		2,10	0,81	1,05	28
1008	0,20		3,38	1,38	1,69	28

Cuadro 6-31. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 56 y derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-I)

Fórmula n°	LSS %	Tipo de curva	Conductancias (mS)			Temp. (°C)
			G ₆₅	G ₂₅	G _e	t _e
57	-	D	0,41	0,04	0,22	32
999	0,025		1,09	0,09	0,62	32
1001	0,05		1,47	0,17	0,83	32
1005	0,10		2,19	0,32	1,23	33
1009	0,20		3,26	0,62	1,80	33

Cuadro 6-32. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 57 y derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-II)

Los valores absolutos de la conductancia durante el primer tramo descendente de las gráficas, antes de la estructuración del gel en la fase dispersante, son muy análogos para ambas series. Pero la caída de conductancia es mucho más vertical y acusada para las emulsiones de la serie E-II en la zona de inflexión, por lo que las conductancias finales son sustancialmente inferiores para esta serie, con más alto contenido en ACE (Cuadros 6-31 y 6-32).

La influencia de este hecho en relación con la estabilidad térmica y el aspecto microfotográfico de las emulsiones, se considera en los apartados siguientes.

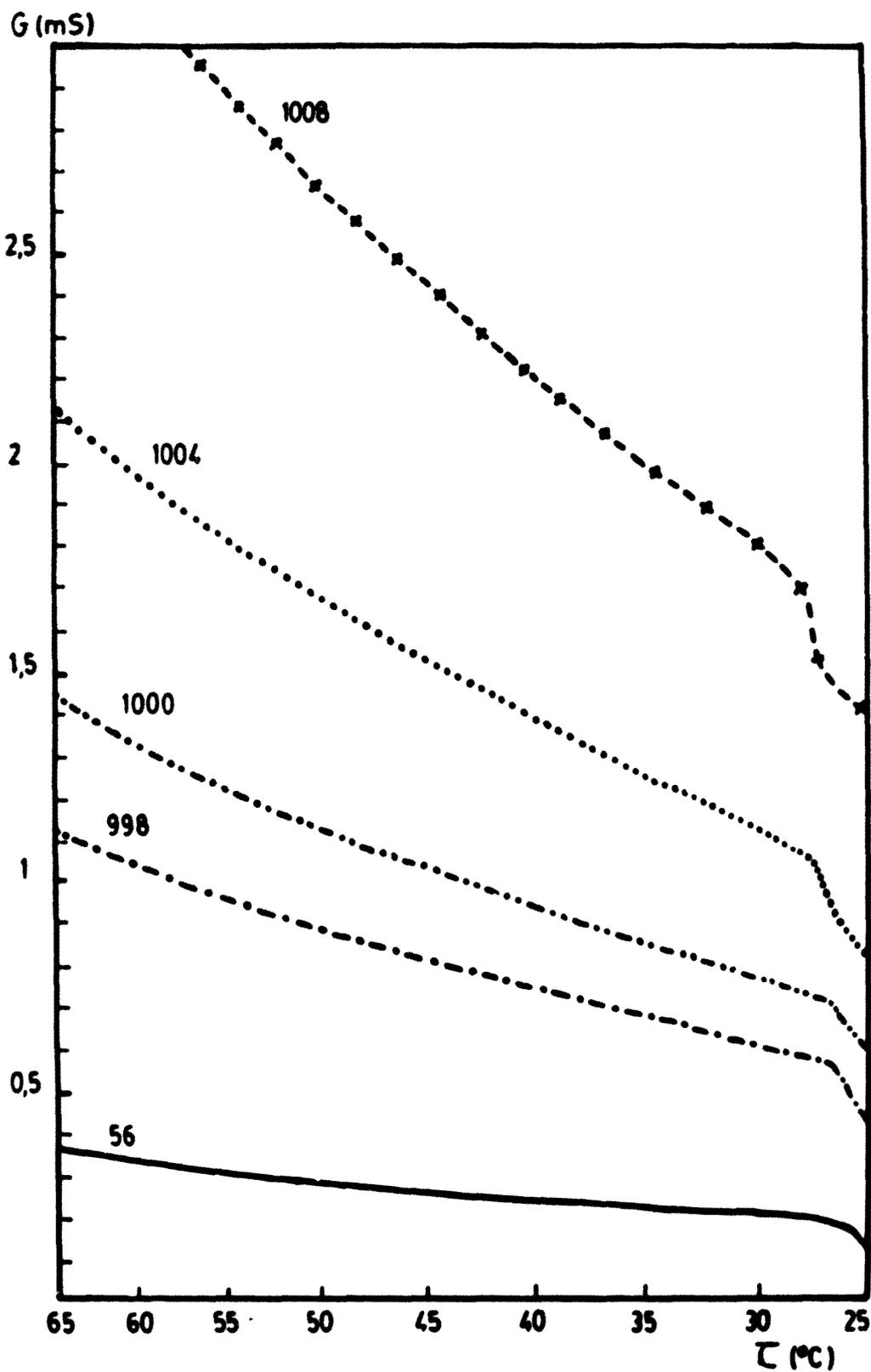


Fig. 6-34. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula n° 56 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-I)

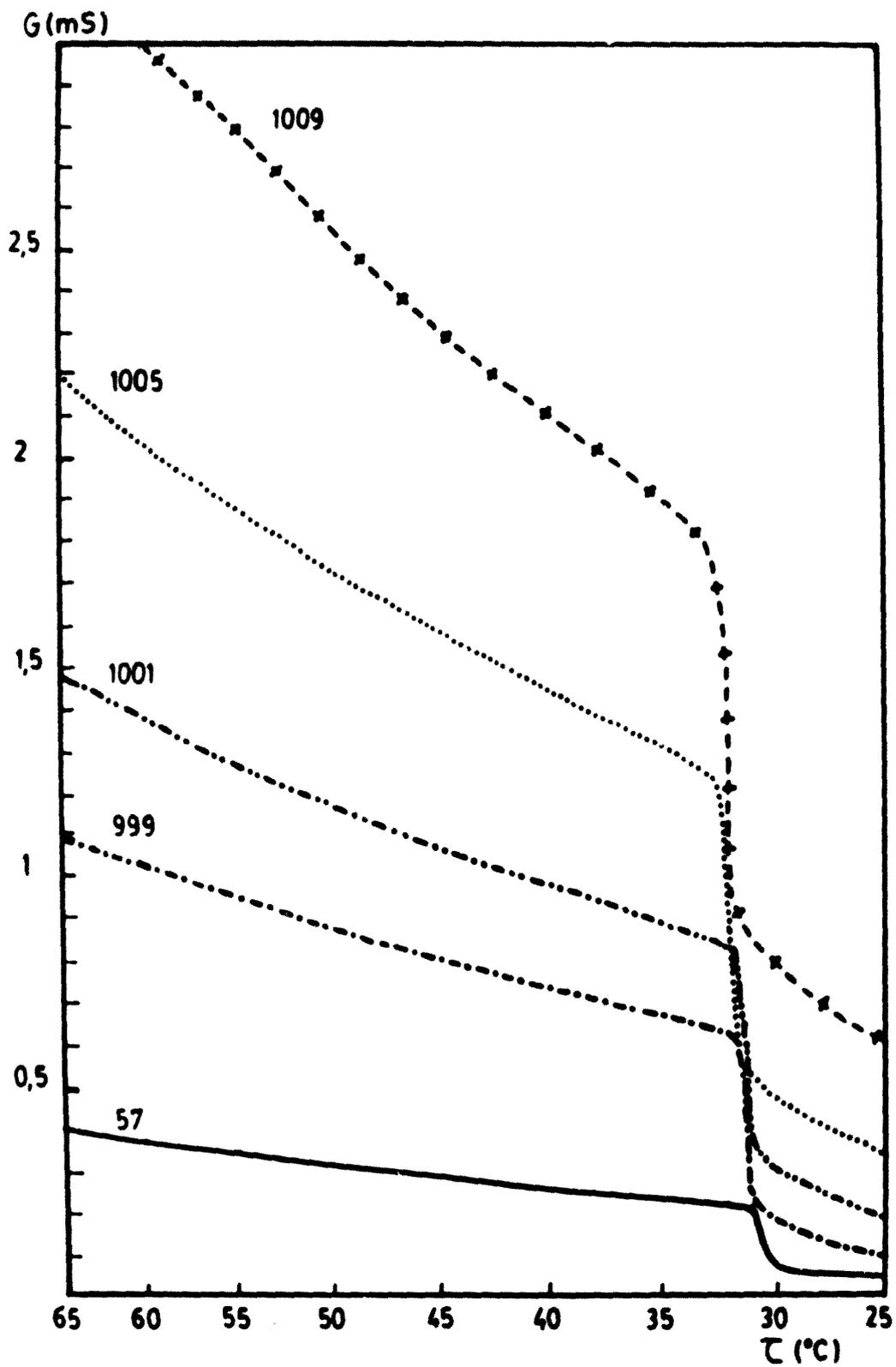


Fig. 6-35. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula n° 57 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-II)

Estabilidad térmica y aspecto macroscópico

Los resultados de las pruebas de estabilidad se exponen en los Cuadros 6-33 y 6-34.

Resistencia al cremado

Serie E-I: Todas las emulsiones presentan débil resistencia al cremado a 30, 40 y 50°C (temperatura en todos los casos superior a la de estructuración de la fase dispersante).

Serie E-II: A 30°C, temperatura próxima e inferior a la de estructuración de la fase dispersante, las emulsiones se mantienen estables al cabo de un año, mientras que a 40 y 50°C, temperaturas superiores a dicha estructuración, la resistencia al cremado es débil en todos los casos.

Resistencia a la coalescencia

A 30°C, todas las emulsiones de ambas series, resultan estables al cabo de un año (Cuadro 6-33). A 40 y 50°C, en ambas series, son más estables las emulsiones que contienen LSS, lo cual demuestra una mejor calidad de la película interfacial, más resistente a la coalescencia en condiciones de temperatura en las cuales la fase externa no está estructurada.

La estabilidad máxima a 50°C, corresponde en ambas series a la emulsión que contiene 0,05% de LSS (HLB = 10,4) que coincide con el hallado experimentalmente para la emulsión sin ACE (ver 6.1.).

De todas maneras, sistemáticamente, la estabilidad a 50°C es superior para los términos de serie E-I homólogos a los de la serie E-II, lo que pone de manifiesto cierta acción antagónica, en este caso (a partir de un determinado porcentaje de ACE) de la asociación LSS-ACE en cuanto a la calidad de la película interfacial, en emulsiones formadas con emulgente no iónico (ver Cuadro 6-34).

Temperatura (°C)	LSS	Serie E - I (2% ACE)			Serie E - II (4% ACE)		
		Formula n	Cremado	Exudación	Formula n	Cremado	Exudación
30	-	56	0,5 sem.	> 1 año	57	> 1 año	> 1 año
	0,025	998	3 sem.	> 1 año	999	> 1 año	> 1 año
	0,050	1000	3 sem.	> 1 año	1001	> 1 año	> 1 año
	0,1	1004	2 sem.	> 1 año	1005	> 1 año	> 1 año
	0,2	1008	0,5 sem.	> 1 año	1009	> 1 año	> 1 año
40	-	56	0,5 sem.	26 sem.	57	1 sem.	26 sem.
	0,025	998	0,5 sem.	> 1 año	999	1 sem.	> 1 año
	0,050	1000	1 sem.	> 1 año	1001	1 sem.	> 1 año
	0,1	1004	1 sem.	> 1 año	1005	1 sem.	> 1 año
	0,2	1008	0,5 sem.	> 1 año	1009	1 sem.	> 1 año
50	-	56	0,5 sem.	3 sem.	57	0,5 sem.	3 sem.
	0,025	998	0,5 sem.	30 sem.	999	0,5 sem.	24 sem.
	0,050	1000	1 sem.	37 sem.	1001	0,5 sem.	26 sem.
	0,1	1004	1 sem.	28 sem.	1005	0,5 sem.	11 sem.
	0,2	1008	0,5 sem.	16 sem.	1009	0,5 sem.	13 sem.

Cuadro 6-33. Estabilidad térmica de las emulsiones de las series E - I y E - II

1,84 p Tw 20 / 2,16 p Sp 80 (a) (HLB : 10) %	1		2		3
	a + ACE		a + LSS		a + LSS + ACE
	% ACE	Estabilidad térmica Ex.	% LSS	Estabilidad térmica Ex.	Estabilidad térmica Ex.
4	0	3 sem.	0,025	5 sem. (F)	
			0,050	26 sem. (F)	
			0,100	18 sem. (F)	
			0,200	18 sem. (F)	
	2	3 sem.	0,025		30 sem. (F)
			0,050		37 sem. (F)
			0,100		28 sem. (F)
			0,200		16 sem. (F)
	4	3 sem.	0,025		24 sem. (C)
			0,050		26 sem. (C)
			0,100		11 sem. (C)
			0,200		13 sem. (C)
(F) Emulsión fluida (C) Crema blanda					

Cuadro 6-34. Resistencia a la exudación a 50°C de la fórmula n° 17 con 4% de Tw 20/Sp 80 (a), a un HLB próximo al requerido, adicionada de ACE (Columna 1), LSS (Columna 2) y de LSS + ACE (Columna 3)

Aspecto microfotográfico

Las microfotografías (x520) de las Figuras 6-36, 6-37 y 6-38 que corresponden a la serie E-I, con 2% de ACE, y las de las Figuras 6-39, 6-40 y 6-41, que corresponden a la serie E-II, con 4% de ACE, muestran finas estructuras de alto grado de dispersión, que es máximo con concentraciones de 0,025 y 0,05% de LSS, lo que corrobora lo indicado con anterioridad, en cuanto a la calidad de los preparados en general, y en particular de los que contienen la concentración óptima de LSS para ajustar más adecuadamente el HLB del emulgente no iónico al requerido por la fase lipófila.

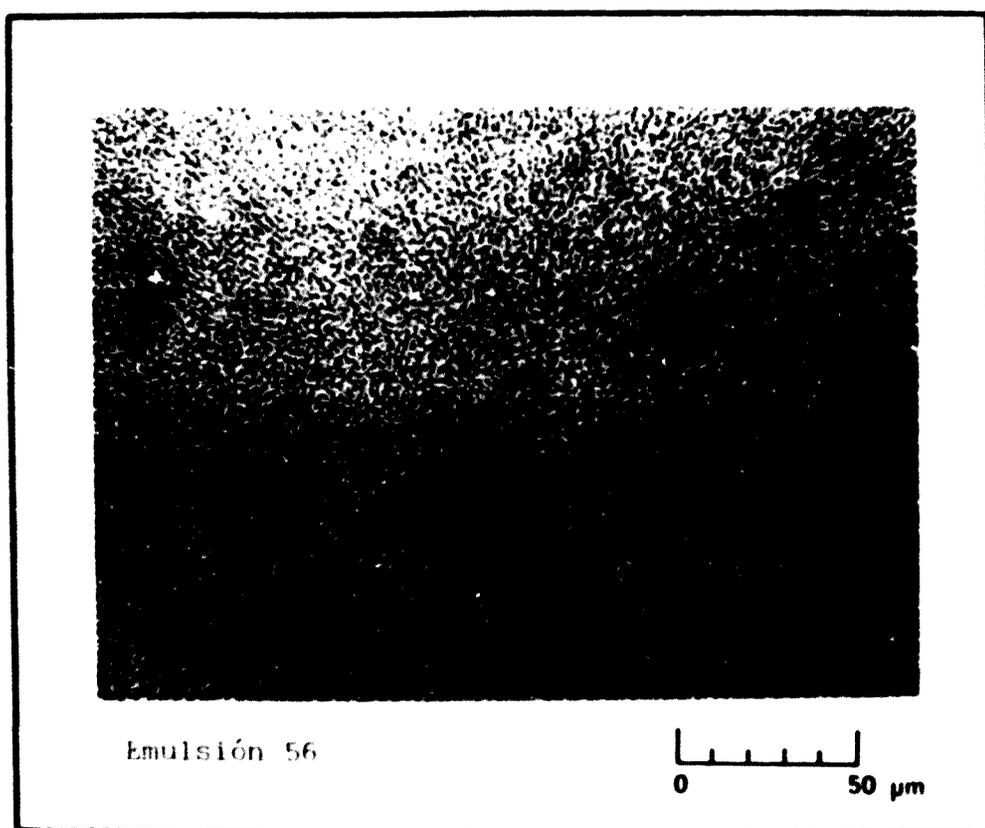
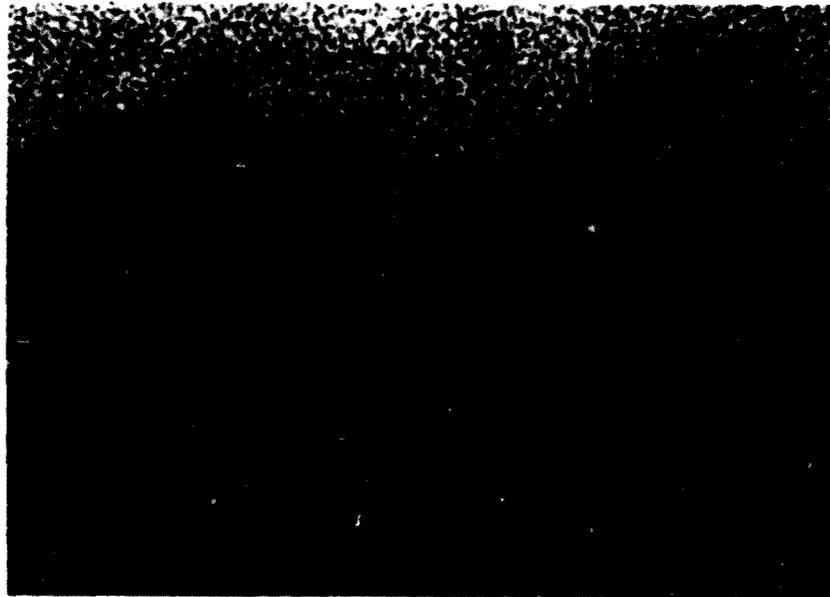
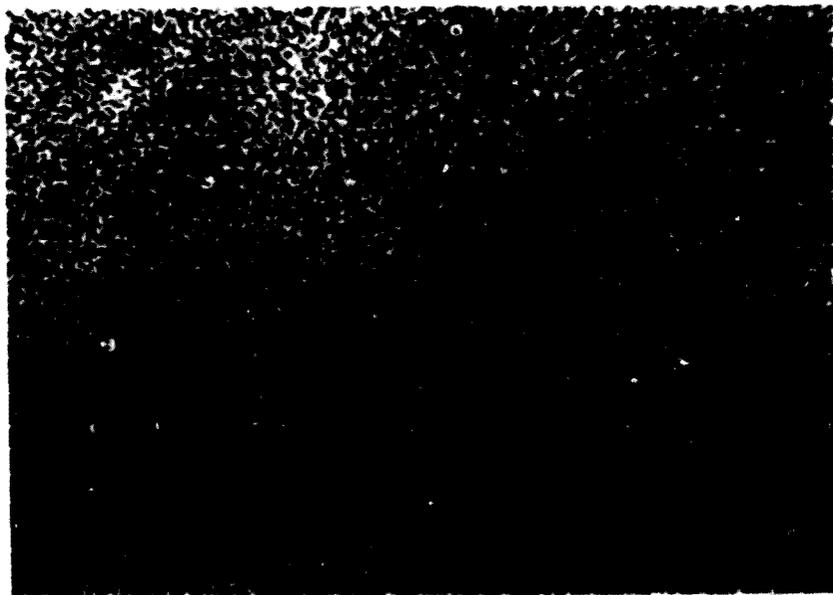
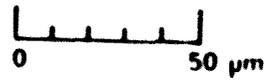


Fig. 6-36. Microfotografías (x520) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-I, con 2% de ACE)



A.- Emulsión 998



B.- Emulsión 1000

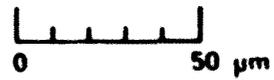
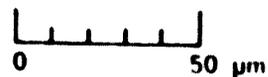


Fig. 6-37. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-I, con 2% de ACE)



A.- Emulsión 1004



B.- Emulsión 1008

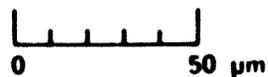


Fig. 6-38. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-I, con 2% de ACE)

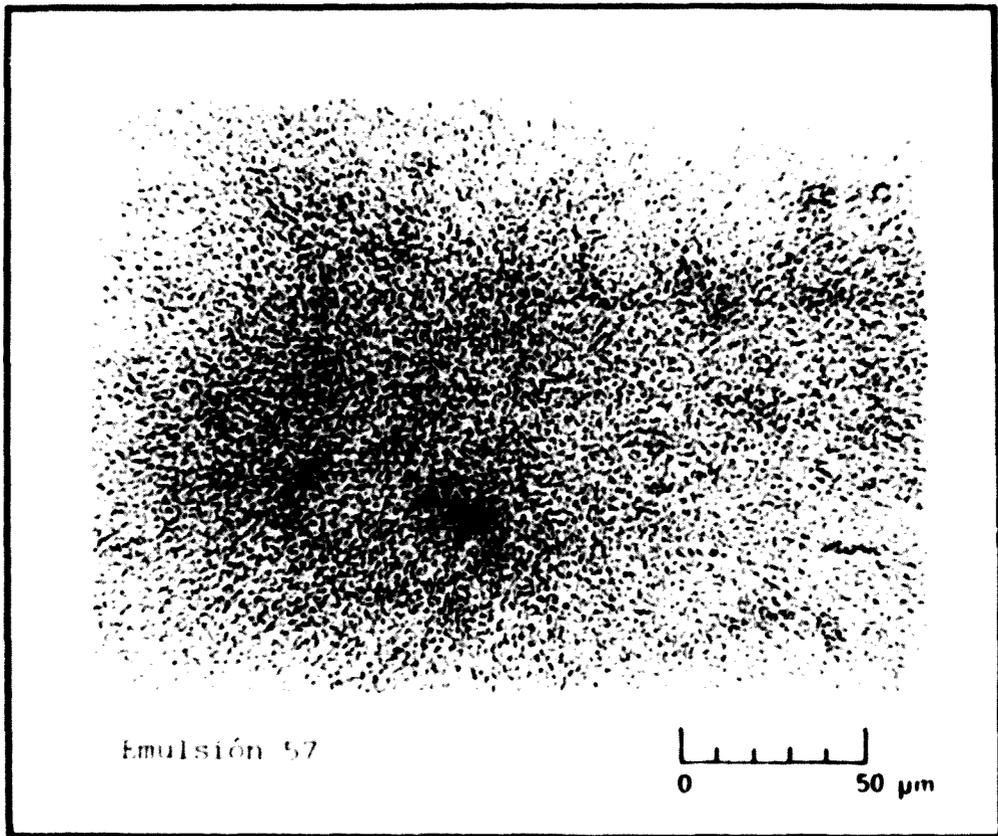
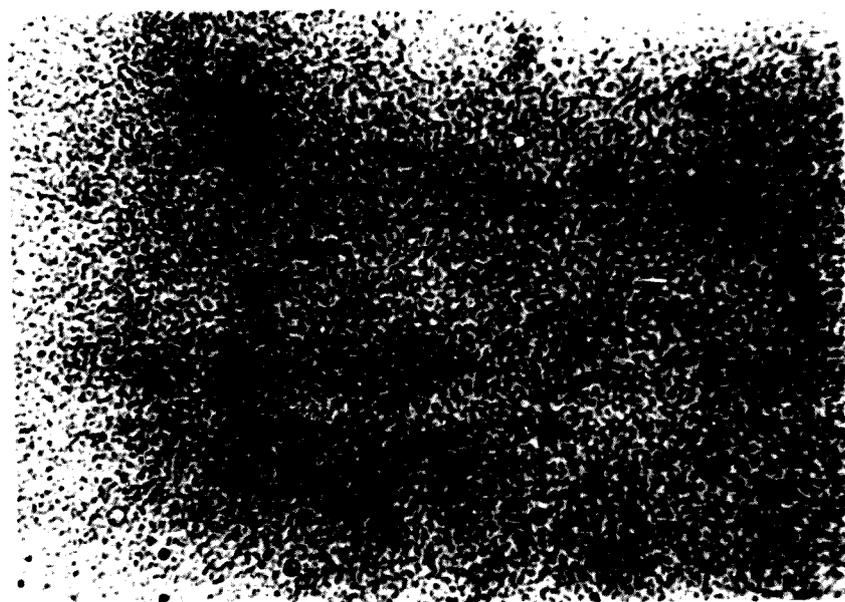
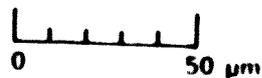


Fig. 6-39. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-I, con 4% de ACE)



A.- Emulsión 999



B.- Emulsión 1001

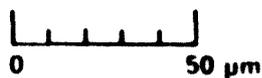
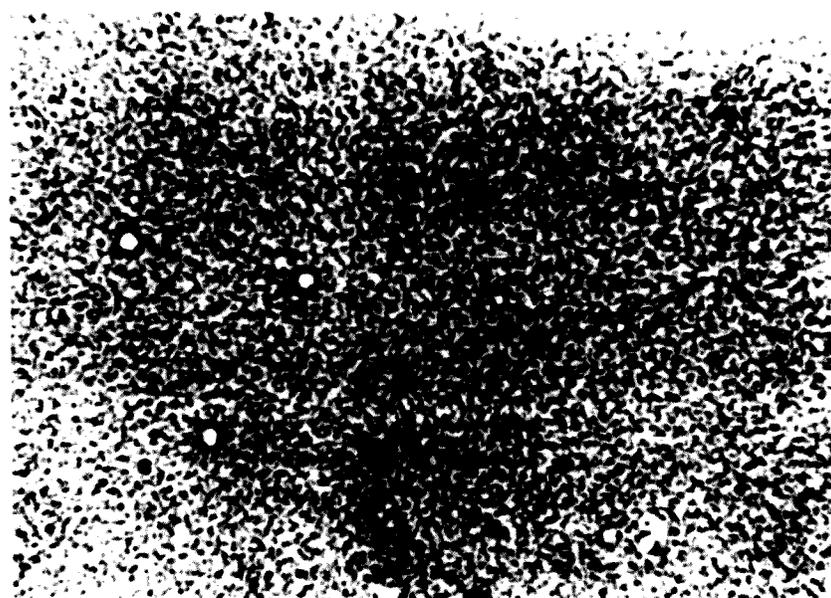
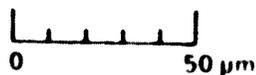


Fig. 6-40. Microfotografías (×520) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-II, con 4% de ACE)



A. - Emulsión 1005



B. - Emulsión 1009

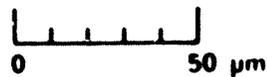


Fig. 6-41. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento (Serie E-II, con 4% de ACE)

6.2.3.3. Emulsiones derivadas de la fórmula n°47 (emulgente Tw 60/Sp 60) espesadas con ACE, en presencia de LSS

Para estudiar los efectos de la adición de LSS en emulsiones de parafina líquida, preparadas con Tw 60/Sp 60 a un HLB inferior al idóneo (fórmula n°47), espesadas con cantidades crecientes de ACE, se han utilizado las fórmulas n°61 y 62, derivadas de la n°47, por substitución de 2 y 4% de su contenido en parafina líquida por la misma cantidad de ACE (ver 6.2.2.3.). Adicionando a estas fórmulas LSS, se ha dispuesto de dos series E-III y E-IV, que contienen cantidades crecientes de LSS, cuyas fórmulas completas figuran en los Cuadros 6-35 y 6-36.

Fórmula n°	Emulgentes			ACE	PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	Tw 60	Sp 60	LSS				
61	2	2		2	18	100	9,8
211			0,050				10,2
213			0,750				10,4
215			0,100				10,5
217			0,150				10,9
219			0,200				11,2

¹ Tomando en consideración los HLB de Tw 60, Sp 60 y LSS

Cuadro 5-35. Emulsiones con 2% de ACE y cantidades crecientes de LSS (Serie E-III)

Fórmula n°	Emulgentes			ACE	PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	Tw 60	Sp 60	LSS				
62	2	2		4	16	100	9,8
212			0,050				10,2
214			0,750				10,4
216			0,100				10,5
218			0,150				10,9
220			0,200				11,2
¹ Tomando en consideración los HLB de Tw 60, Sp 60 y LSS							

Cuadro 6-36. Emulsiones con 4% de ACE y cantidades crecientes de LSS (Serie E-IV)

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Serie E-III

Proceso de vertido

En la serie E-III (2% de ACE), después del proceso de vertido, los productos con menos de 0,150% de LSS se presentan en forma de emulsiones A/O, inestables, que se cortan al cesar la agitación.

Por el contrario, se produce inversión de fases durante este proceso en las fórmulas n° 217 y 219, que contienen respectivamente 0,150 y 0,200% de LSS (Cuadro 6-37 y Figura 6-42).

Fórmula n°	LSS %	t ₁		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
211	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
213	0,075	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
215	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
217	0,15	2,1	93	0,22	0,93	3,5	155	0,13	1,55	0,21
219	0,20	1,9	84	0,25	0,84	3,0	133	0,16	1,33	0,21

Cuadro 6-37. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 61 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. Serie E-III (2% de ACE)

Si se comparan las gráficas de vertido de las emulsiones de esta serie con las incluidas en el apartado 6.1.2. para sus homólogas adicionadas de LSS, pero sin ACE (n°200 a 206), se observan algunos hechos diferenciales que no se han presentado en análogas circunstancias en las emulsiones elaboradas con Tw 20/Sp 80:

a) Para que se produzca inversión de fases en el proceso de vertido, se precisan cantidades mayores de LSS cuando las fórmulas contienen ACE. En ausencia de ACE, bastan concentraciones de LSS de 0,075% para originarla (fórmula n°203), mientras que en presencia de 2% de ACE la concentración mínima de LSS para producirla es de 0,150% (fórmula n°217; ver Figura 6-43).

b) Los valores de t₁ y t_M para la misma cantidad de LSS presente son comparativamente más elevados en presencia de ACE.

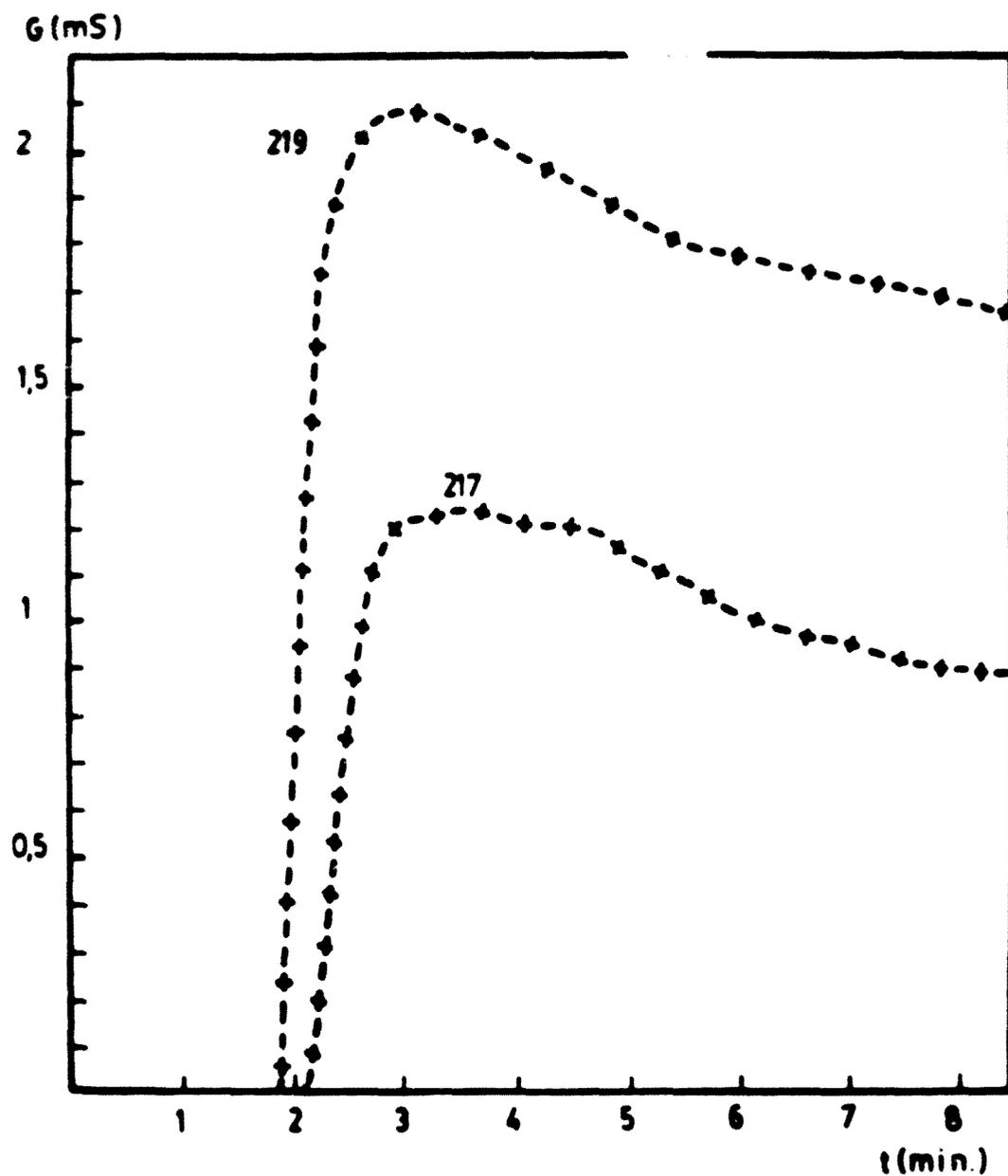


Fig. 6-42. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico de formulaciones derivadas de la n° 61 adicionadas de LSS (Serie E-III, con 2% de ACE). Las fórmulas sin LSS y con porcentajes de 0,05, 0,075 y 0,1 de LSS, no se invierten en este proceso.

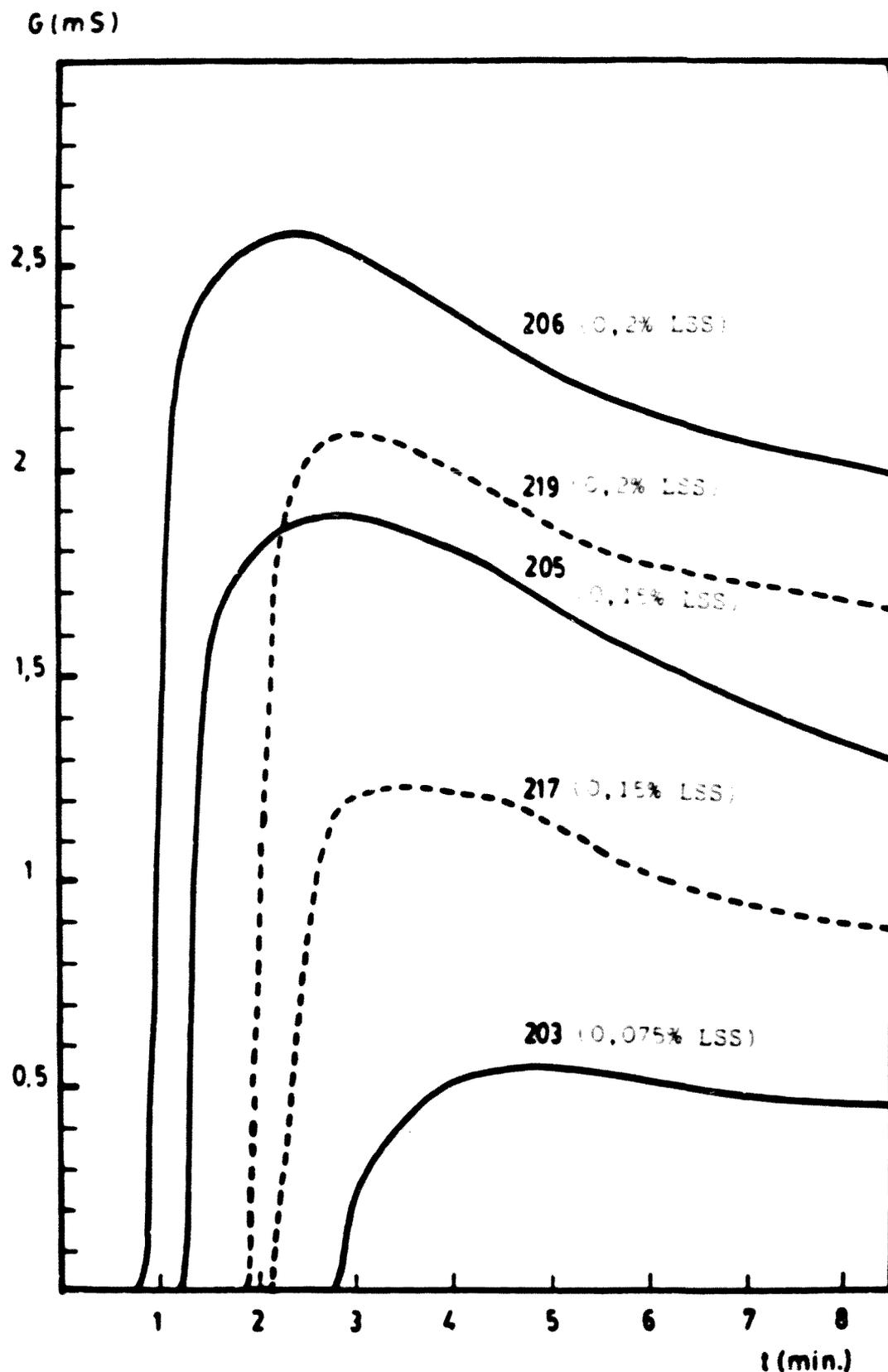


Fig. 6-43. Gráficas de inversión durante el proceso de vertido isotérmico de fórmulas con 4% de Tw 60/Sp 60, en formulaciones que contienen LSS (—) y LSS + 2% de ACE (---). La fórmula 213, análoga a la 203 pero con 2% de ACE, no se invierte.

Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que, en la serie inicial, sin ACE se logró estabilizar la emulsión base (n°47) mediante la adición de cantidades crecientes de LSS, consiguiéndose unas formulaciones (n°204, 205 y 206) con valores de t_i y t_M satisfactorios pero no óptimos (en t_i : E/A 0,27 a 0,59; en t_M : A/O 1,41 a 1,11) debido a la imposibilidad de obtener emulsiones aceptables con un mayor porcentaje de LSS a causa de la presencia de una ostensible floculación. En estas condiciones, la inclusión del ACE en las formulaciones en estudio, actúa disminuyendo la hidrofilia del emulgente iónico (LSS) pero sin influir apenas en el HLB requerido de la mezcla emulgente no iónica.

Considerando que en la serie base (sin ACE) los valores de t_i , cuando existen, son relativamente altos, indicativos de una deficiente hidrofilia de la mezcla emulgente, incluso en presencia de LSS, la adición de ACE retrasa y dificulta la inversión de la emulsión a esta temperatura, al interferir en el aporte hidrofílico de LSS a la mezcla emulgente no iónica.

Del perfil de las curvas conductimétricas de vertido de las emulsiones 217 y 219, se deduce que se trata de emulsiones de deficiente grado de dispersión (t_i y t_M altos, ver Cuadro 6-37 y Figura 6-42).

El resto de formulaciones de la serie, que han sido incapaces de invertirse a 70°C, originando registros nulos de conductancia, deberán corresponder a emulsiones todavía más deficientes que se forman durante el proceso de enfriamiento.

Todo ello queda soportado por el estudio microfotográfico y la estabilidad a 50°C, como se verá más adelante.

Proceso de enfriamiento

En la serie E-III, con 2% de ACE, al término del proceso de enfriamiento, la fórmula n°61, sin LSS y con 2% de ACE, se presenta como crema muy heterogénea, grumosa e inestable a temperatura ambiente. El resto de las fórmulas, con 2% de ACE y cantidades crecientes de LSS, corresponden a emulsiones cremosas O/A, homogéneas y estables a temperatura ambiente, debido a la acción espesante del ACE.

Las fórmulas n°211 a 215 muestran inversión de fases a temperaturas comprendidas entre 50 y 45°C y dan lugar a gráficas conductimétricas de tipo B. Como es de presumir, por el bajo valor de la τ_1 , corresponden a sistemas muy groseros y polidispersos, estables globalmente a temperaturas no superiores a 40°C ($\tau_M = 33-40^\circ\text{C}$), debido a la estructuración de la fase dispersante a esta temperatura pero con baja resistencia a la exudación a 50°C, en la que todavía no se ha producido la estructuración de gel tridimensional.

Fórmula n°	LSS %	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temp. (°C)		
			G_{65}	G_{25}	G_M	G_e	τ_1	τ_M	τ_e
61	-	B	-	0,16	0,18	-	44	30 - 31	-
211	0,05		-	0,38	0,44	-	47	33 - 40	-
213	0,075		-	0,43	0,49	-	48	33 - 40	-
215	0,10		-	0,50	0,57	-	48	33 - 40	-
217	0,15	D	2,32	0,76	-	1,65	-	-	45
219	0,20		3,15	0,98	-	2,14	-	-	45

Cuadro 6-38. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 61 y derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-III).

Las gráficas conductimétricas de enfriamiento de las fórmulas n° 217 y 219, son de tipo D (Figura 6-44), con una inflexión (t_c) hacia los 45°C que corresponde al cambio de estructura de la fase dispersante, constituida por las estructuras de asociaciones del ACE con los tensioactivos iónicos y no iónicos en medio acuoso, que engloban las gotículas ya formadas durante el proceso de vertido.

En estos casos (fórmulas 217 y 219), la estabilidad global a 30 y 40°C es buena (ver Cuadro 6-41). A 50°C, es mejor la estabilidad a la coalescencia con respecto a las fórmulas n° 61 a 215, como corresponde a emulsiones formadas durante el proceso de vertido a 70°C, que dan lugar a mayor grado de dispersión e indican mayor similitud entre el HLB de la mezcla emulgente y el requerido por la fase lipófila a la temperatura de vertido ($t = 70^\circ\text{C}$).

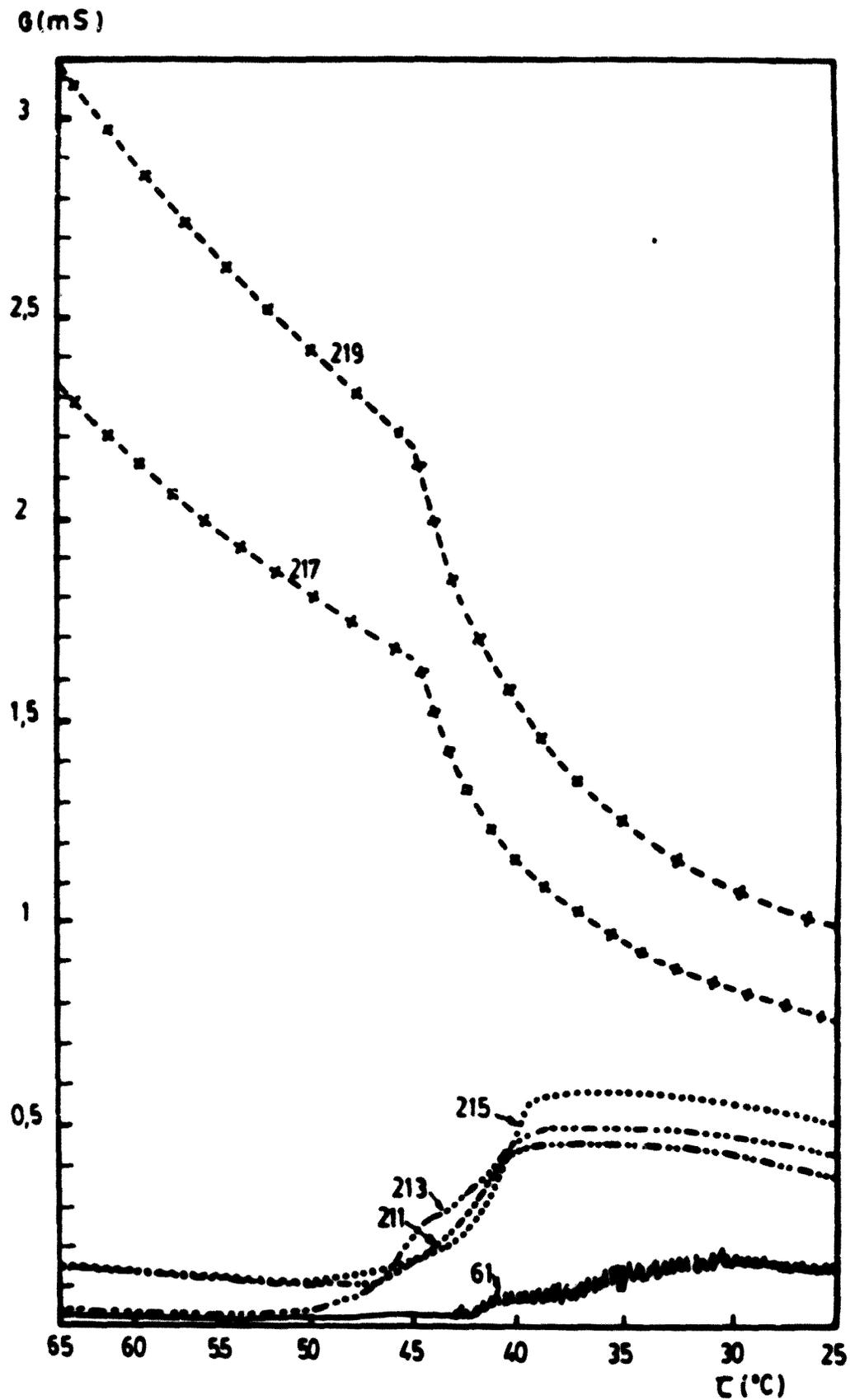


Fig. 6-44. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento. Fórmula 61 y sus derivadas, con 2% de ACE y cantidades crecientes de LSS (Serie E-III).

Serie E-IV

Proceso de vertido.

En la serie E-IV (con 4% de ACE) al final de este proceso, el aspecto de los productos obtenidos es variado. La fórmula n°212 (0,015% de LSS) se presenta como una crema que se corta al cesar la agitación. Las n°214 y 216 (0,075% y 0,1% de LSS) son cremas grumosas, y las n°218 y 220 (0,15 y 0,20% de LSS; HLB teórico 10,9 y 11,2 respectivamente), cremas espesas y homogéneas tipo O/A.

Fórmula n°	LSS %	t _i		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
212	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
214	0,075	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
216	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
218	0,15	4,0	177	0,12	1,77	-	-	-	-	0,21
220	0,20	2,1	93	0,23	0,93	3,5	155	0,14	1,55	0,21

Cuadro 6-39. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 62 y sus derivadas con concentraciones crecientes de LSS. Serie E-IV (4% de ACE)

Atendiendo a las gráficas conductimétricas (Cuadro 6-39 y Figura 6-45), la fórmula 218 presenta incremento de la conductancia en un valor de t_i que trasladado al diagrama ternario no puede corresponder a un inicio de inversión real (A/O = 1,77). La inversión no se culmina al final del proceso de vertido. En la fórmula n°220, el valor de t_i es más bajo (E/A = 0,23; A/O = 0,93) y prácticamente se produce en la zona correspondiente al E_τ en el diagrama de equilibrio de fases, lo cual indica que la emulsión formada está protegida por una película débil que no puede estabilizarse por mayor dilución a la temperatura de trabajo.

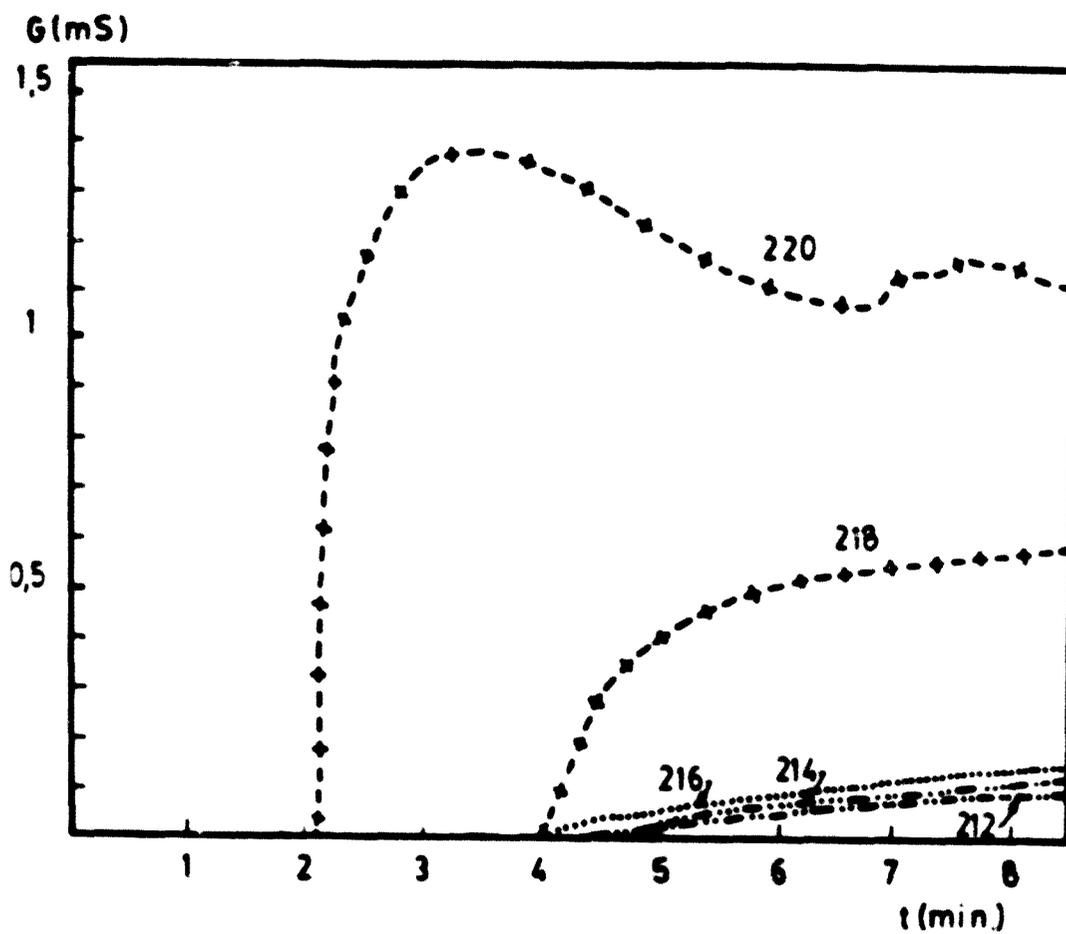


Fig. 6-45. Evolución de la conductancia durante el proceso de estado isotérmico de formulaciones derivadas de la n° 62 dionadas de LSS. (Serie E-IV, con 4% de ACE)

La curva descendente resulta atípica y señala irregularidades que se reflejan en la gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento.

Comparativamente con la serie E-III, y si se atiende a las gráficas conductimétricas de vertido, la calidad de los productos E-IV es indudablemente menor. Las gráficas conductimétricas reflejan más ostensiblemente la influencia de la presencia de ACE en el proceso de vertido, seguramente debido a su interacción sobre el LSS.

Así pues, la presencia de ACE en el proceso de vertido que disminuye la hidrofilia de la mezcla emulgente, actuando a la vez sobre el LSS, da lugar, para idénticos porcentajes de LSS (comparativamente con la Serie E-III) valores de t_1 mayores (cuando se producen) y en ningún caso se obtiene t_M en la zona central del diagrama (ver *Cuadro 6-39 Figura 6-45*). Ello indica que en esta serie no se obtienen emulsiones de grado de dispersión aceptable y habrá disminuido, comparativamente con la serie E-III la estabilidad de las emulsiones, lo que es indicativo de deficiente formación de la película interfacial.

Proceso de enfriamiento

En la serie E-IV (con 4% de ACE), al final del proceso de enfriamiento, la fórmula n°62 (sin LSS; HLB teórico = 9,8), está constituida por una crema O/A espesa, estable a temperatura ambiente, pero mate, como corresponde a una baja dispersión de la fase lipófila, y lo mismo sucede con la fórmula n°212 (0,05% LSS; HLB teórico 10,2). A medida que aumenta el porcentaje de LSS, se presentan como cremas espesas, homogéneas.

Las emulsiones n°212 a 216 (HLB teórico 10,2 a 10,5), exhiben gráficas de enfriamiento de tipo C (ver *Cuadro 6-40 y Figura 6-46*), que mejoran al elevarse el contenido en LSS, como se aprecia por el incremento progresivo de las temperaturas a que se inicia la inflexión positiva.

Fórmula n°	LSS %	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temp. (°C)	
			G ₆₅	G ₂₅	G _M	G ₁	τ_1	τ_M
62	-	B	-	0,15	0,18	-	40	34 - 35
212	0,05	C	0,26	0,21	0,35	0,18	47	40 - 41
214	0,075		0,34	0,26	0,40	0,24	46	39 - 40
216	0,10		0,34	0,31	0,71	0,35	55	46
218	0,15		1,31	0,58	1,48	1,05	50	47
220	0,20		2,77	0,83	2,15	2,05	47	46

Cuadro 6-40. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 62 y derivadas con concentraciones crecientes de LSS. (Serie E-IV).

Las fórmulas n° 218 y 220, presentan igualmente gráficas de enfriamiento de tipo C, pero con características diferenciadas y conductancias de inicio relativamente altas. Su inversión se culmina en el proceso de enfriamiento, a una τ_1 adecuada, seguida de la estructuración de la fase dispersante. Son emulsiones más deficientes que sus correspondientes de la serie E-III. Todo ello se considerará más adelante, en los apartados de estabilidad térmica y aspecto microfotográfico.

Las transiciones debidas a la estructuración de la fase dispersante se producen a temperaturas comparativamente más altas en las series formuladas con Tw 60/Sp 60 frente a las formuladas con Tw 20/Sp 80 debido a la influencia de las cadenas hidrocarbonadas cuya T_C es superior en el primer caso.

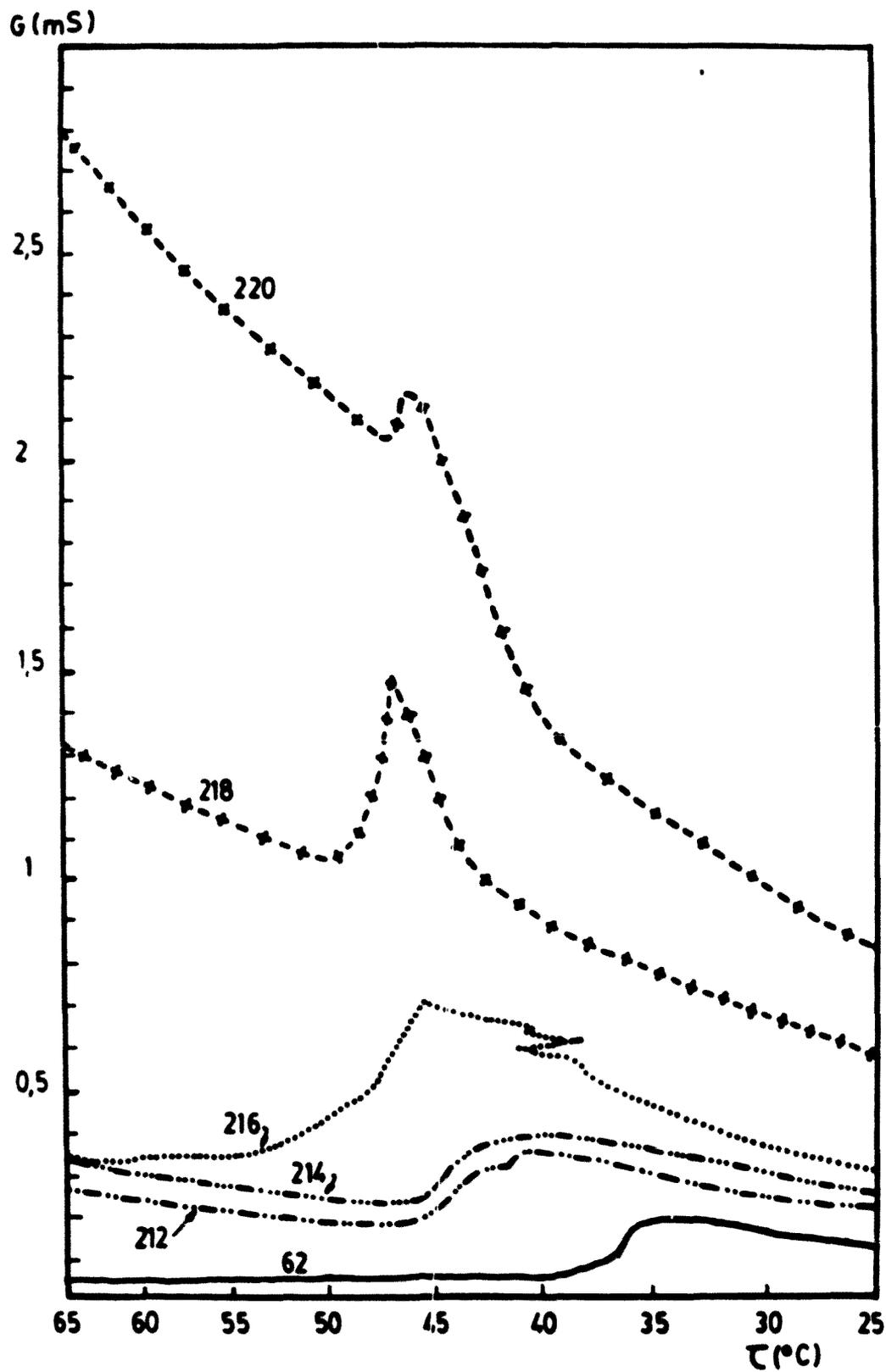


Fig. 6-46. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento. Fórmula 62 y sus derivadas con cantidades crecientes de LSS. (Serie E-IV).

Estabilidad térmica y aspecto macroscópico

En el *Cuadro 6-41* se exponen los resultados de las pruebas de estabilidad térmica de las emulsiones elaboradas con Tw 60/Sp 60 y LSS, y espesadas con ACE, efectuadas con muestras obtenidas después del proceso de enfriamiento.

Los ensayos a 30 y 40°C muestran una estabilidad global análoga para todas las emulsiones ensayadas dentro del tiempo que duraron todas las experiencias. No se aprecian diferencias para contenidos variables entre 0,05 y 0,2% de LSS y 2 a 4% de ACE puesto que todas resisten al cremado y exudación al término de un año de tratamiento.

En los ensayos a 50°C, temperatura superior a la de estructuración de la fase dispersante, no se observa mejora en la adición de mayor cantidad de ACE para análogas concentraciones de LSS, sinó más bien al contrario. La estabilidad al cremado es baja, por degradación de la estructura de gel de la fase dispersante a dicha temperatura.

La estabilidad a la exudación, a 50°C, sigue las mismas directrices que la estabilidad al cremado. Ello significa que están estrechamente relacionadas y que la calidad de la película interfacial, más bien se degrada por la adición de porcentajes altos de ACE, como ya puede deducirse de las gráficas conductimétricas de vertido y de enfriamiento, y se observa en el estudio microfotográfico de las emulsiones con análogo porcentaje de LSS y cantidades crecientes de ACE (como puede apreciarse comparativamente en el *Cuadro 6-41* y en las microfotografías de las *Figuras 6-47* y *6-48*).

Por el contrario, y análogamente a lo que sucede en las formulaciones elaboradas con Tw 20/Sp 80, la mejora de la estabilidad al exudado a 50°C, está influida directamente por la presencia de LSS, obteniéndose en cada serie (con 0; 2 y 4% de ACE) los mejores resultados en la estabilidad para las mismas cantidades de LSS (en este caso 0,1 a 0,2%). Ello demuestra su influencia en la formación de la película interfacial (ver *Cuadro 6-42*).

La adición simultánea de ACE, no resulta globalmente beneficiosa a este respecto, confirmando que no interviene positivamente en la formación de la película interfacial, tal como se ha observado en las gráficas conductimétricas de vertido de la fase acuosa.

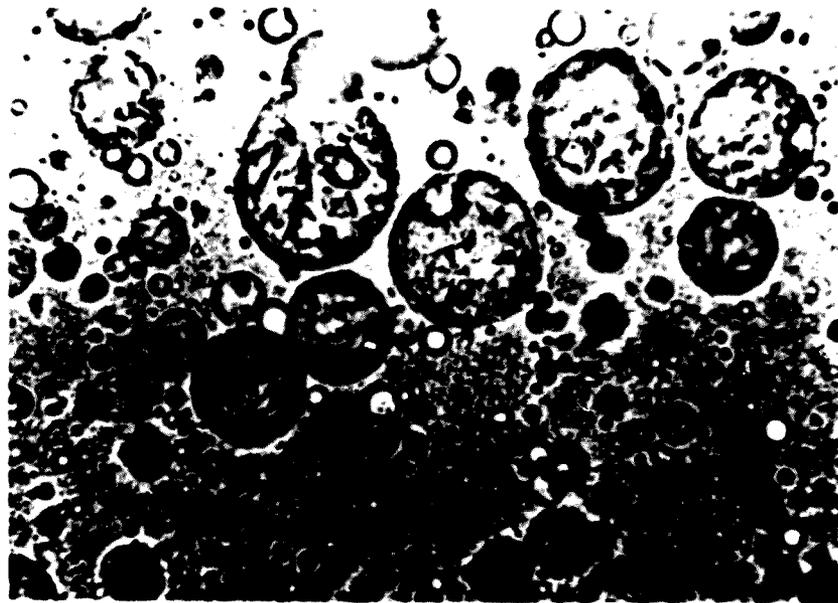
Temperatura (°C)	LSS %	Serie E-III (2% ACE)			Serie E-IV (4% ACE)		
		Fórmula n°	Cre.	Ex.	Fórmula n°	Cre.	Ex.
30	-	61	>1 año	>1 año	62	>1 año	>1 año
	0,050	211	>1 año	>1 año	212	>1 año	>1 año
	0,075	213	>1 año	>1 año	214	>1 año	>1 año
	0,100	215	>1 año	>1 año	216	>1 año	>1 año
	0,150	217	>1 año	>1 año	218	>1 año	>1 año
	0,200	219	>1 año	>1 año	220	>1 año	>1 año
40	-	61	>1 año	>1 año	62	>1 año	>1 año
	0,050	211	>1 año	>1 año	.	>1 año	>1 año
	0,075	213	>1 año	>1 año	21	>1 año	>1 año
	0,100	215	>1 año	>1 año	216	>1 año	>1 año
	0,150	217	>1 año	>1 año	218	>1 año	>1 año
	0,200	219	>1 año	>1 año	220	>1 año	>1 año
50	-	61	-	1 día	62	-	3 días
	0,050	211	1 sem.	2 sem.	212	1 sem.	3 sem.
	0,075	213	2 sem.	5 sem.	214	1 sem.	3 sem.
	0,100	215	2 sem.	5 sem.	216	1 sem.	4 sem.
	0,150	217	2 sem.	12 sem.	218	2 sem.	6 sem.
	0,200	219	2 sem.	10 sem.	220	1 sem.	4 sem.

Cuadro 6-41. Estabilidad térmica de las formulaciones de las series E-III y E-IV

1		2		3
a + ACE		a + LSS		a + LSS + ACE
% ACE	Estabilidad térmica Ex.	% LSS	Estabilidad térmica Ex.	Estabilidad térmica Ex.
0	inestable	0,050	inestable	
		0,075	3 sem. (F)	
		0,100	13 sem. (F)	
		0,150	13 sem. (F)	
		0,200	13 sem. (F)	
2	1 día	0,050		2 sem. (C)
		0,075		5 sem. (C)
		0,100		5 sem. (C)
		0,150		12 sem. (C)
		0,200		10 sem. (C)
4	3 días	0,050		3 sem. (CE)
		0,075		3 sem. (CE)
		0,100		4 sem. (CE)
		0,150		6 sem. (CE)
		0,200		4 sem. (CE)

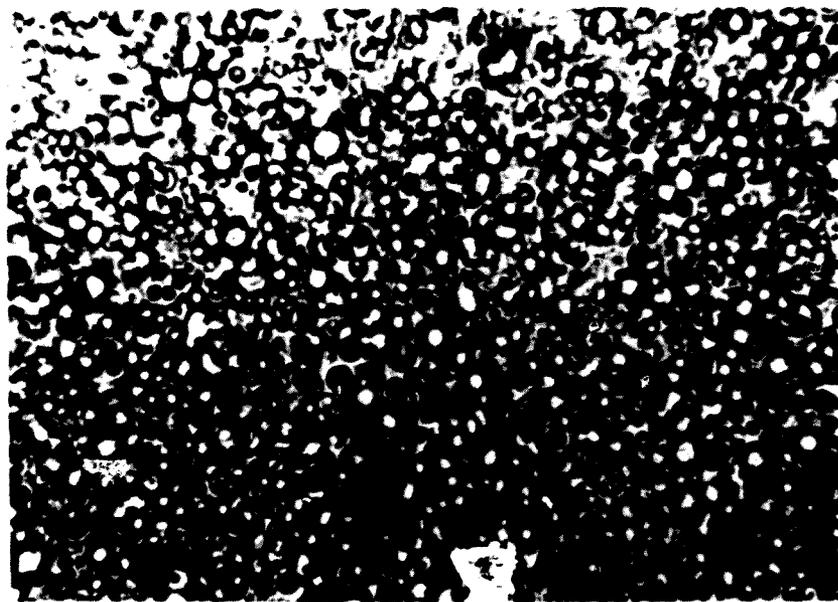
a: 4% mezcla emulgente Tw 60/Sp 60 aa (HLB : 9,8)
(F) Emulsión fluida
(C) Crema blanda
(CE) Crema espesa

Cuadro 6-42. Resistencia a la exudación a 50°C de la fórmula nº 47 (4% Tw 60/Sp 60) al HLB inferior al idóneo (a), adicionada de ACE (Columna 1), LSS (Columna 2), y LSS + ACE (Columna 3)



A.- Emulsión 215

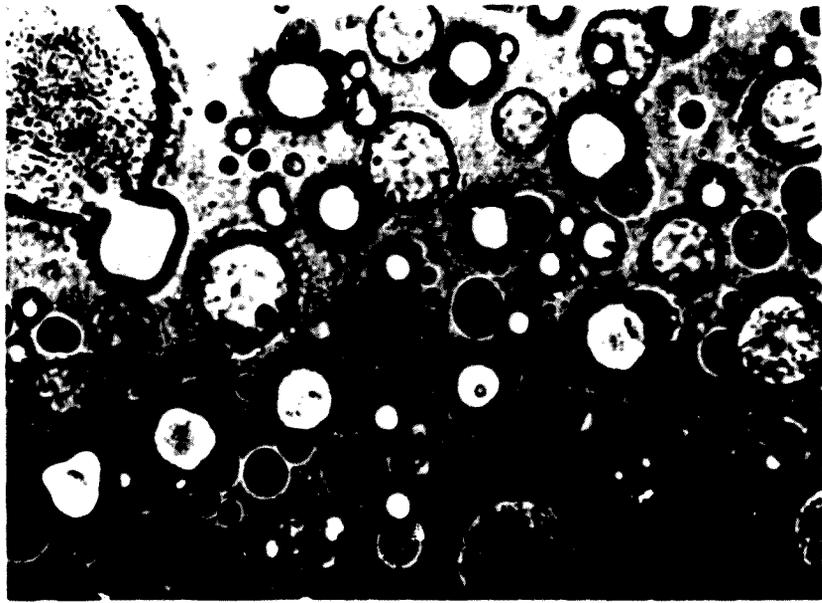
0 50 μm



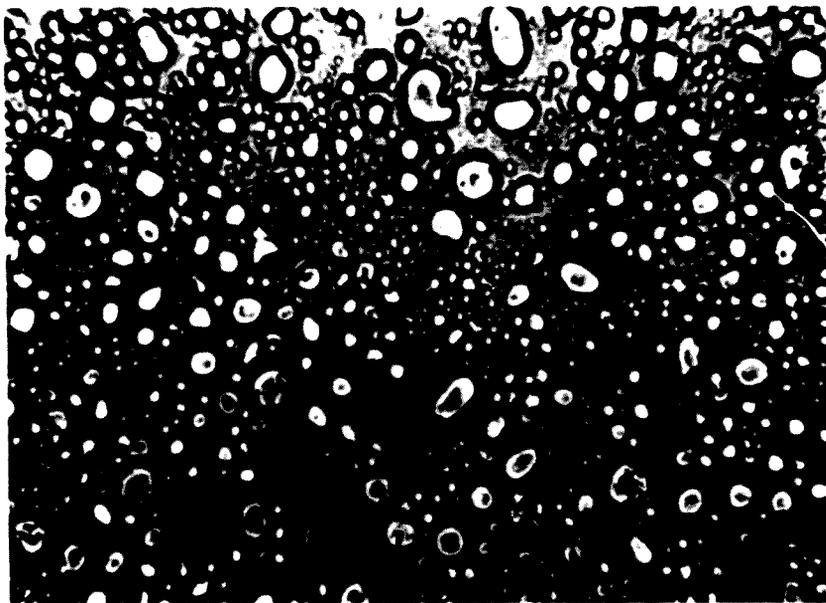
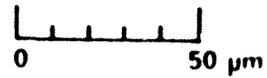
B.- Emulsión 219

0 50 μm

Fig. 6-47. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento. (Serie E-IV, con 4% de ACE)



A.- Emulsión 216



B.- Emulsión 220

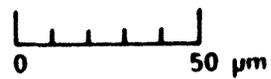


Fig. 6-48. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento. (Serie E-IV, con 4% de ACE)

6.2.4. ASOCIACION DE EMULGENTES NO IONICOS EN CREMAS O/A DE PARAFINA LIQUIDA ELABORADAS CON LSS + ACE

6.2.4.1. Introducción

En la tecnología actual de las cremas O/A se utilizan con alguna frecuencia productos fluidificantes, por lo general constituidos por anfifilos no iónicos con predominio hidrófilo acusado, que actúan rompiendo la tixotropía propia de la fase dispersante del sistema.

En este apartado se consideran dos ejemplos de adición de anfifilos no iónicos de HLB alto, a una crema de tipo O/A de parafina líquida emulsionada mediante una "cera emulgente" de LSS y ACE, estudiándose las características macroscópicas, estabilidad, extensibilidad, aspecto microfotográfico, etc., en relación con las gráficas conductimétricas de vertido a 70°C y de enfriamiento con agitación hasta la temperatura ambiente.

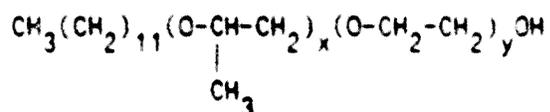
La técnica preparativa seguida en estos casos es la que se utiliza en todo el presente trabajo experimental: adición de la fase acuosa a la mezcla de parafina líquida y productos auxiliares que figuran en la fórmula. Ambas fases se calientan a 70°C previamente al emulsionamiento y el producto obtenido se somete a continuación a un enfriamiento progresivo, hasta 25°C.

Para este estudio se ha elegido como base la fórmula nº 18, con 21% de parafina líquida, 0,9% de LSS y 8,1% de ACE, a la que se han adicionado cantidades diversas de los anfifilos no iónicos siguientes:

- a) Eter polipropilén-polietilenglicólico del alcohol laurílico.
- b) Sesquiestearato de PEG-20 metilglucosa.

6.2.4.2. Adición de éter polipropilen-poli(etilenglicólico) del alcohol laurílico

El éter polipropilen-poli(etilenglicólico) del alcohol laurílico corresponde a la fórmula



Valor medio de x e y : 25

HLB atribuido: 17,7

Denominación adoptada por la CTFA: PPG-25-Laureth-25

Se ha utilizado el producto ADF Oleile[®] (Vevy): Como fluidificante, el laboratorio preparador aconseja adicionarlo a estos efectos en la proporción de 2 a 6% con respecto a la fórmula total de la emulsión.

Con el fin de estudiar las curvas conductimétricas y las características de los preparados obtenidos con la asociación de este producto a la fórmula básica (n°18), hemos elaborado la serie de emulsiones que figuran en el Cuadro 6-43.

Fórmula n°	Emulgentes			PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	LSS	ACE	ADF Oleile			
18	0,9	8,1		21	100	8,2
38			2			10,0
39			4			11,1
40			6			12,0

¹ HLB teórico: suma algebraica de los HLB de LSS (HLB = 40), ACE (HLB = 4,7) y ADF Oleile (HLB = 17,7)

Cuadro 6-43. Emulsiones derivadas de la n° 18 con cantidades crecientes de ADF Oleile

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

En el Cuadro 6-44 se exponen los datos del proceso de vertido de la fase acuosa a 70°C de las formulaciones n°18 y derivadas, cuyas gráficas conductimétricas representativas se reflejan en la Figura 5-49.

Fórmula n°	ADF Oleile %	t_1		rel. comp.		t_M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43
38	2	2,7	119	0,46	1,14	-	-	-	-	0,52
39	4	3,2	141	0,46	1,35	-	-	-	-	0,62
40	6	0,3	13	6	0,13	2,7	119	0,63	1,14	0,71

Cuadro 6-44. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 18 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ADF Oleile.

Las fórmulas n°38 y 39 (2 y 4% de ADF Oleile respectivamente) originan gráficas irregulares y se invierten con un t_1 alto, correspondiente a un I_T situado en la zona central del diagrama ternario. Por esta razón al final del proceso de vertido se obtienen emulsiones groseras poco estables. Ello significa que se está trabajando a una temperatura superior a la T_{HLB} .

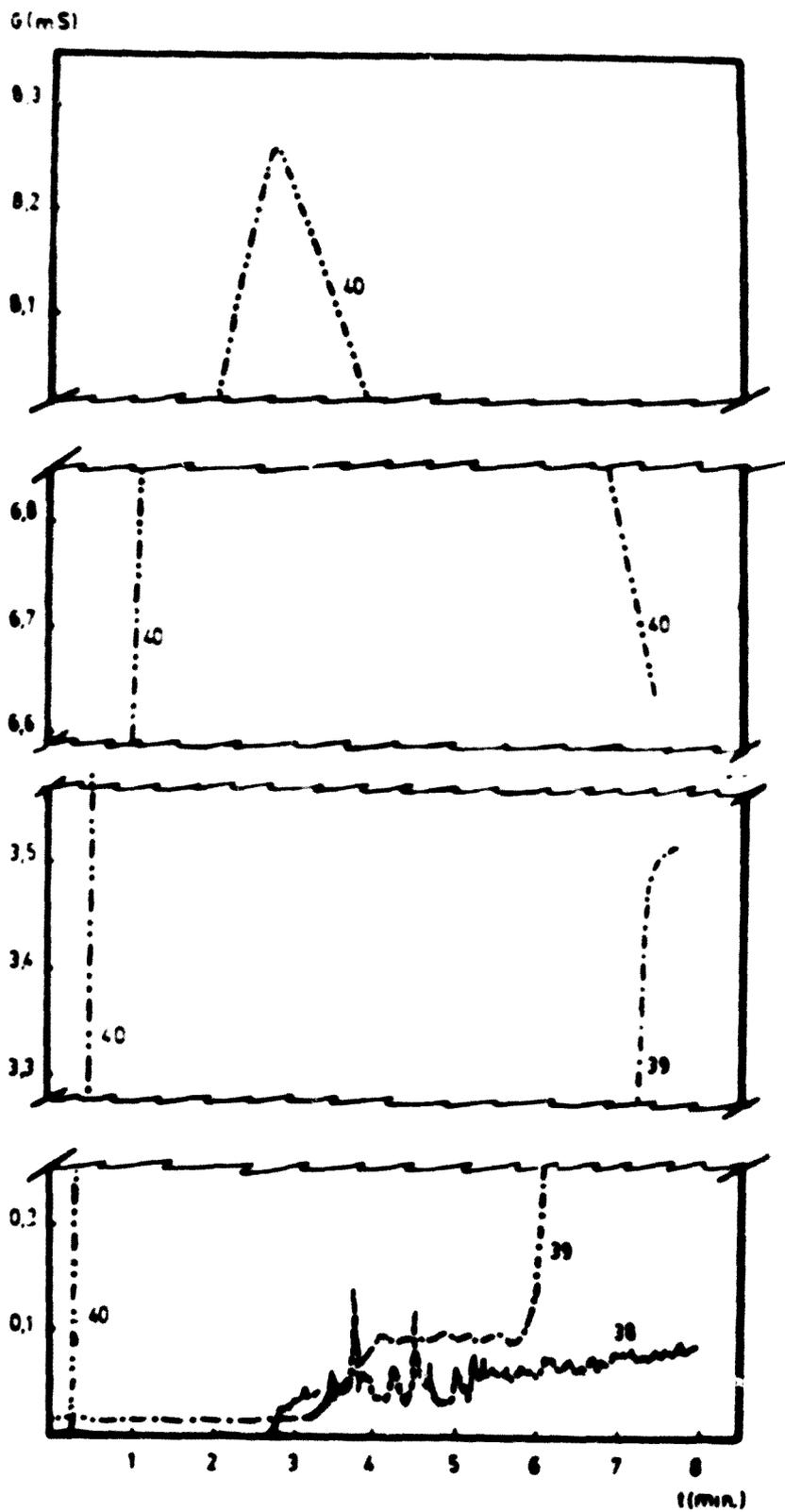


Fig. 6-49. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico. Fórmulas derivadas de la n° 18 con cantidades crecientes de ADF Oleile

Por el contrario, la fórmula n°40 (6% de ADF Oleile), produce una gráfica conductimétrica de formación con un tiempo de inicio muy corto y un tramo vertical de inversión abrupto, que alcanza rápidamente el máximo de conductancia, con un pico muy acusado. Los valores de t_i (0,30 min = 13 ml de agua) y t_M (2,7 min = 119 ml de agua) presuponen que a este porcentaje, el aditivo ejerce una influencia positiva sobre la formación de la película interfacial en I_t , que se estabiliza en E_t (A/O = 1,1; E/A = 0,6; E/O = 0,7) y proporciona emulsiones con alto grado de dispersión. El producto, después del proceso de vertido, se presenta en forma de crema O/A fluida, homogénea y estable a 30 y 40°C. A 50°C es sensible al cremado, pero bastante estable a la exudación hasta el punto que globalmente, la estabilidad térmica de la emulsión formada en este proceso, es análoga a la que presenta después de haber sido sometida al proceso de enfriamiento con agitación (ver Cuadro 6-46).

La adición de 6% de ADF Oleile influye en la emulsión en el sentido de incrementar adecuadamente la hidrofilia de la mezcla LSS + ACE proporcionándole unas características más favorables para la obtención de emulsiones O/A.

Proceso de enfriamiento

Los datos conductimétricos del proceso de enfriamiento (Cuadro 6-45) y gráficas representativas de la Figura 6-50, complementan en todos los casos a las obtenidas en el proceso de vertido.

La fórmula n°38 presenta una gráfica tipo E (ver Figuras 6-50 y 6-51), en la que se aprecia que la segunda transición, que corresponde al equilibrio en el estado de hidratación máxima del emulgente (parámetro τ_M), tiene lugar a una temperatura inferior a 70°C; en este caso, a unos 54°C. A continuación se produce la estructuración de la fase acuosa en τ_0 (aproximadamente 47°C) debido a la insolubilización progresiva del ACE.

Fórmula n°	ADF Oleile %	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temp. (°C)	
			G ₆₅	G ₂₅	G _M	G _e	t _M	t _e
18	-	B	-	0,48	0,86	-	43	-
38	2	E	6,10	0,62	6,25	5,85	54	47
39	4	D	11,40	0,70	-	8,00	-	45
40	6		14,50	0,88	-	9,75	-	44

Cuadro 6-45. Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 18 y derivadas con concentraciones crecientes de ADF Oleile.

Las fórmulas n° 39 y 40 producen curvas tipo D (ver gráficas de la Figura 6-51 y Cuadro 6-45) que ponen más claramente de manifiesto la estructuración de la fase dispersante, con un descenso de conductancia brusco en la zona de temperatura entre 40 - 45°C, lo que corresponde a emulsiones ya formadas que al estructurarse la fase laminar E/A quedarán estabilizadas, originando cremas cuyo grado de dispersión y homogeneidad de tamaño de sus gotículas vienen determinados por el proceso previo de formación en caliente.

La similitud de las gráficas de enfriamiento de las emulsiones n° 39 y 40 demuestran que es necesario considerar ambos procesos (vertido y enfriamiento) sucesivamente. De ello se deduce que la calidad de la emulsión de la fórmula n° 40 es poco dependiente de la fase de enfriamiento, por cuanto su inversión se ha producido totalmente durante el proceso de vertido de la fase acuosa a 70°C. Este criterio, como hemos comentado antes, está confirmado por la semejante estabilidad en este caso de las muestras V y E (ver Cuadro 6-46) lo que no se presenta en la fórmula 39, cuya inversión en el proceso de vertido es muy deficiente; ello significa que la estabilidad del sistema depende por tanto, muy directamente de la estructuración de la fase dispersante, como demuestra el más alto grado de dispersión de la n° 40 frente al la n° 39 cuyo valor de E_T la califica como muy inestable (ver Figura 6-54).

Por otra parte, de la consideración de las gráficas del proceso de enfriamiento, se deduce que las distintas composiciones de las mezclas emulgentes dan lugar a ligeras modificaciones en la temperatura (entre 40 y 45°C) a que se produce la estructuración de la fase laminar, que es tanto más baja cuanto más alta es la cantidad de emulgente no iónico hidrófilo presente, entre los límites que se han considerado a este respecto.

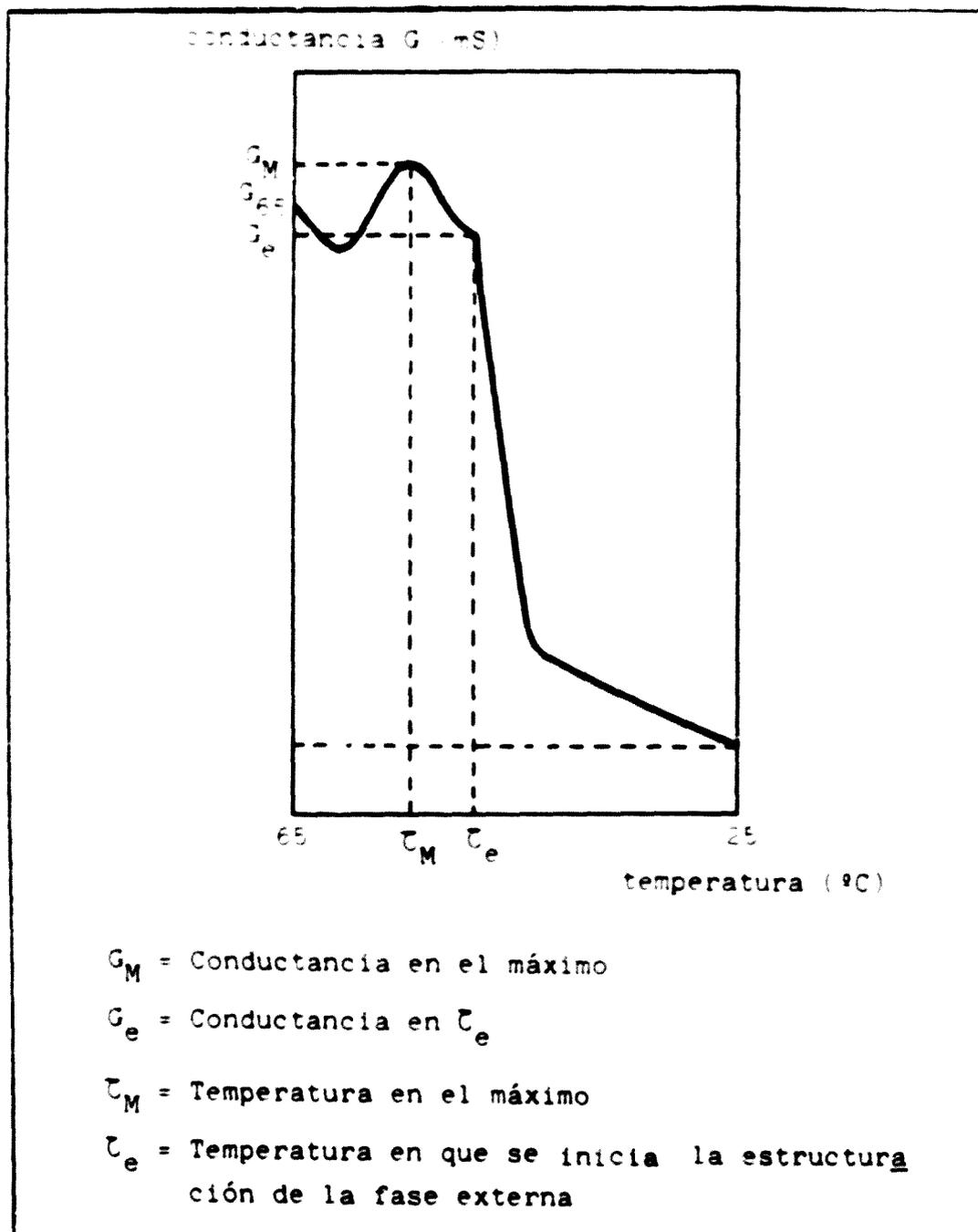


Fig. 6-50. Gráfica conductimétrica del proceso de enfriamiento denominada tipo E

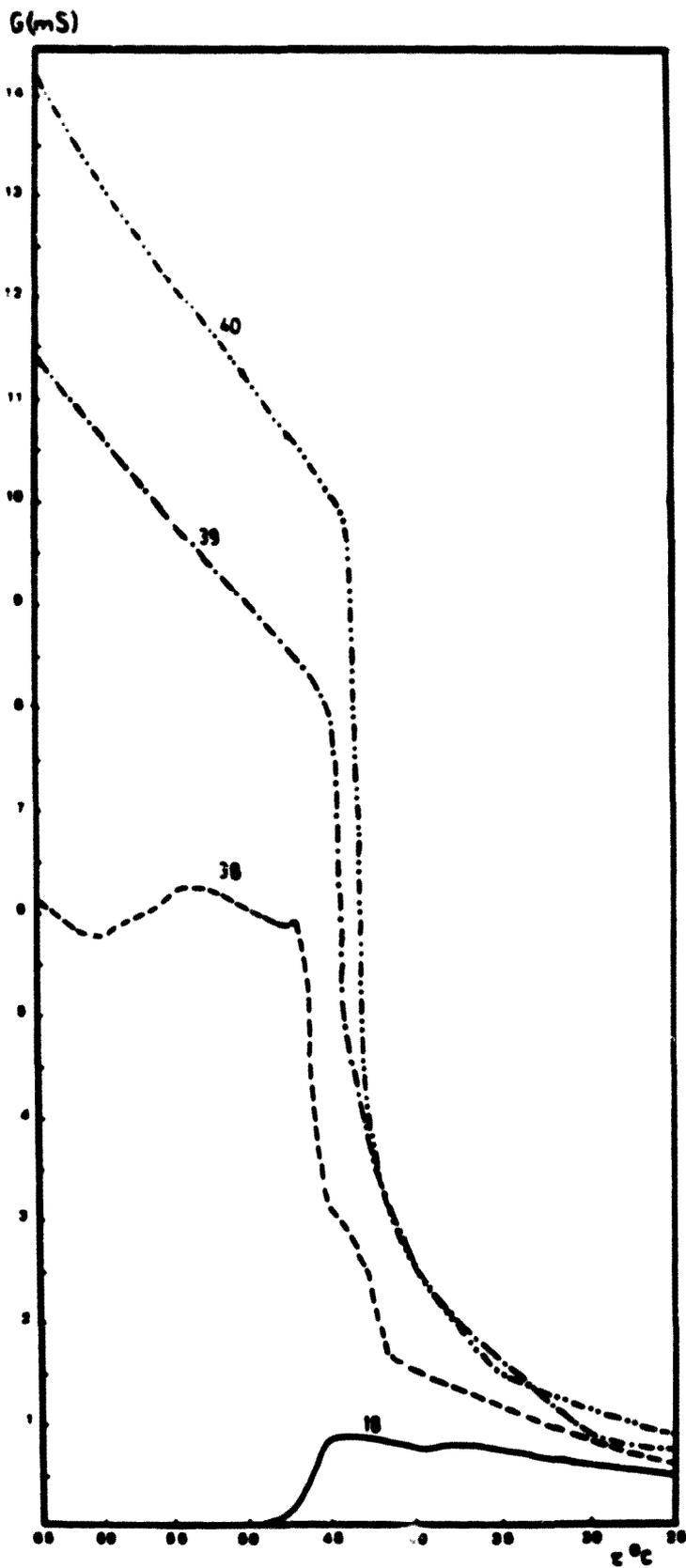


Fig. 6-51. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula n° 18 y sus derivadas con concentraciones crecientes de ADF Oleile

Estabilidad térmica

Todas las fórmulas estudiadas (ver Cuadro 6-46) presentan buena estabilidad térmica al cremado y exudación (superior a un año) a 30 y 40°C (temperaturas inferiores a la transición al sistema "estructurado").

La resistencia a la coalescencia, a temperaturas superiores a la de estructuración de la fase externa, que permiten físicamente un contacto más estrecho de las gotículas de la fase interna en el cremado, depende básicamente de la calidad de la película interfacial, más deficiente en las formulas n°38 y 39, con relación a la 40, como se deduce de las curvas conductimétricas ya comentadas.

Ello explica que la resistencia a la exudación a 50°C sea análoga para las fórmulas n°38, 39 y 18, mientras que en la n°40, que contiene 6% de ADF Oleile, es mucho más alta, incluso comparativamente con la que no lleva fluidificante.

En este caso, la mejor calidad de la película interfacial en presencia del 6% de ADF Oleile, indica que se ha trabajado a un HLB igual o próximo al requerido por la fase lipófila para esta mezcla emulgente, a la temperatura de 70°C, como lo señalan los parámetros conductimétricos de formación en caliente ($\tau = 70^\circ\text{C}$).

Fórmula n°	ADF Oleile %	Muestra	Aspecto	Estabilidad térmica			
				30°C	40°C	50°C	
						Cre.	Ex.
18	0	E	Cremas homo- géneas	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
38	2	E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	4 sem.
39	4	E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	4 sem.
40	6	V		> 1 año	> 1 año	1 sem.	16 sem.
		E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	16 sem.

Quadro 6-46. Estabilidad térmica de las formulaciones derivadas de la n° 18, por adición de cantidades crecientes de ADF Oleile

Extensibilidad

Las pruebas de extensibilidad (Cuadro 6-47, Figura 6-52) señalan una disminución progresiva de la consistencia por adición de 2 y 4% de ADF Oleile a la fórmula sin fluidificante. El valor de la extensibilidad con 6% del mismo es inferior, sin embargo, a la de la fórmula que incluye 4%. Ello puede explicarse debido a la homogeneidad y elevado grado de dispersión que se observa en la fórmula n°40, y puede marcar para este caso particular de entre las estudiadas, la concentración óptima del aditivo en que se conseguiría el mejor equilibrio entre la fluidificación y la calidad intrínseca del producto.

Fórmula n°	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
		d ₁	d ₂	
18	10	26	27	550
	20	27	28	595
	50	31	30	730
	100	34	34	910
38	10	32	32	805
	20	34	34	910
	50	37	36	1.050
	100	41	42	1.350
39	10	36	36	1.020
	20	39	39	1.195
	50	44	45	1.555
	100	48	49	1.850
40	10	33	32,5	845
	20	34,5	34,5	935
	50	39	38,5	1.180
	100	43	42,5	1.435

Cuadro 6-47. Extensibilidad de las cremas derivadas de la n° 18 con concentraciones crecientes de ADF Oleile

Superficie media (mm²)

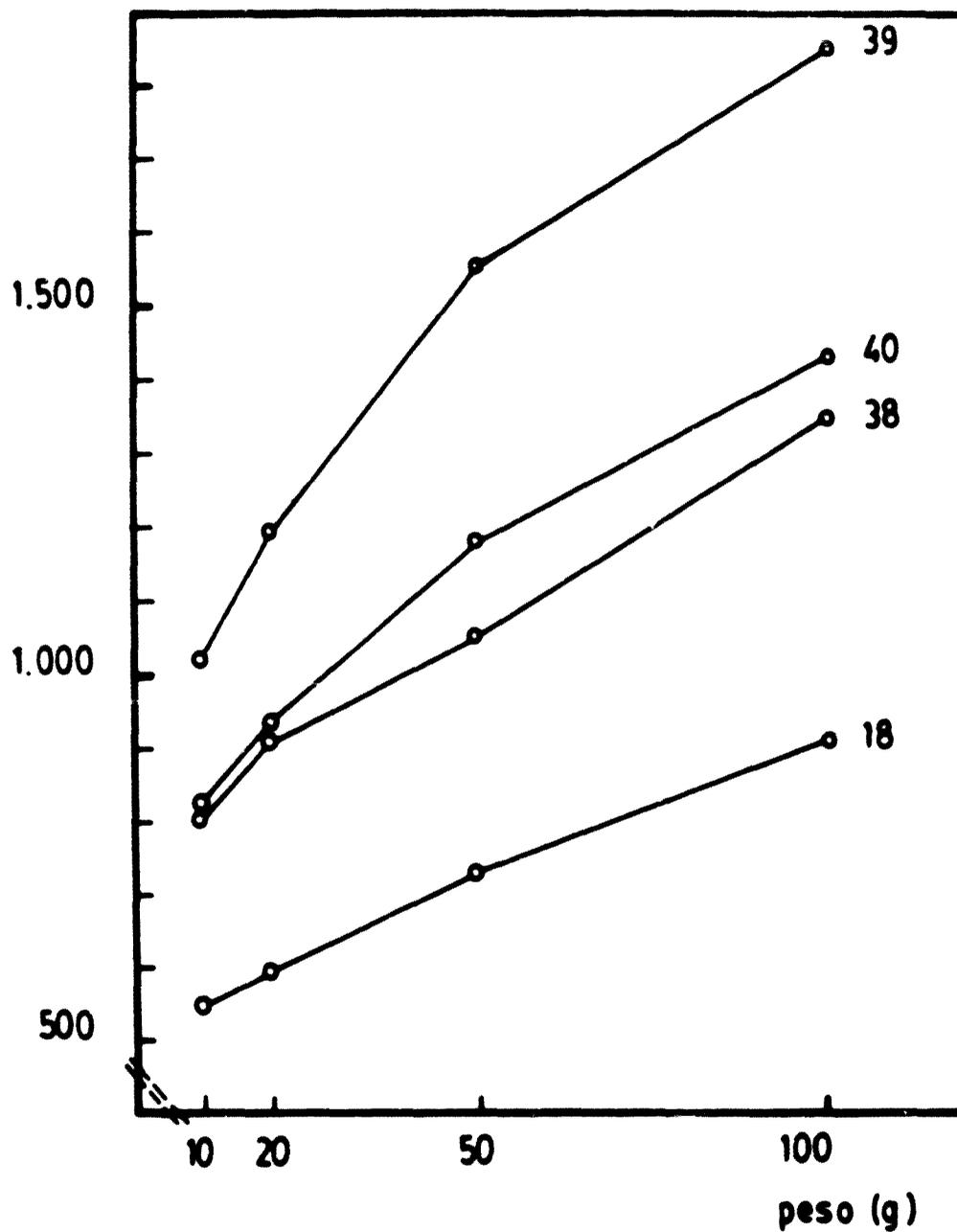
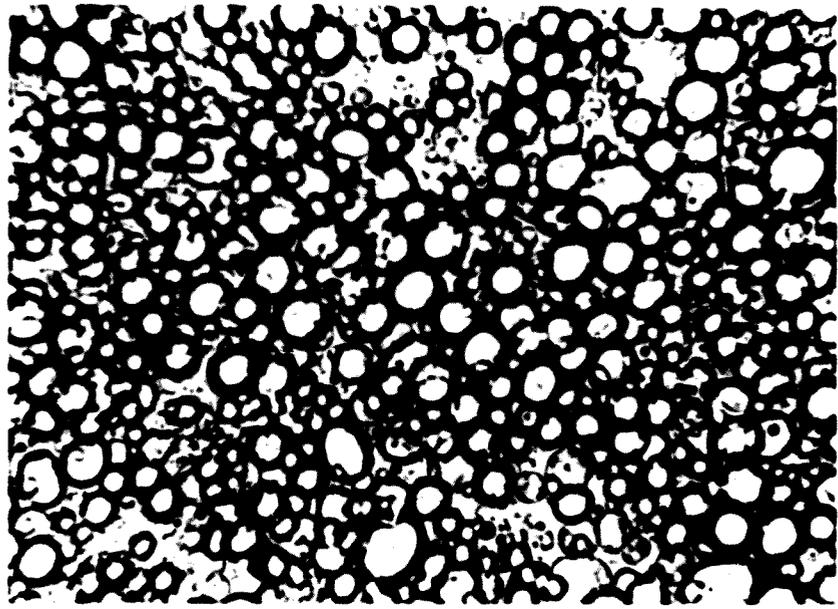


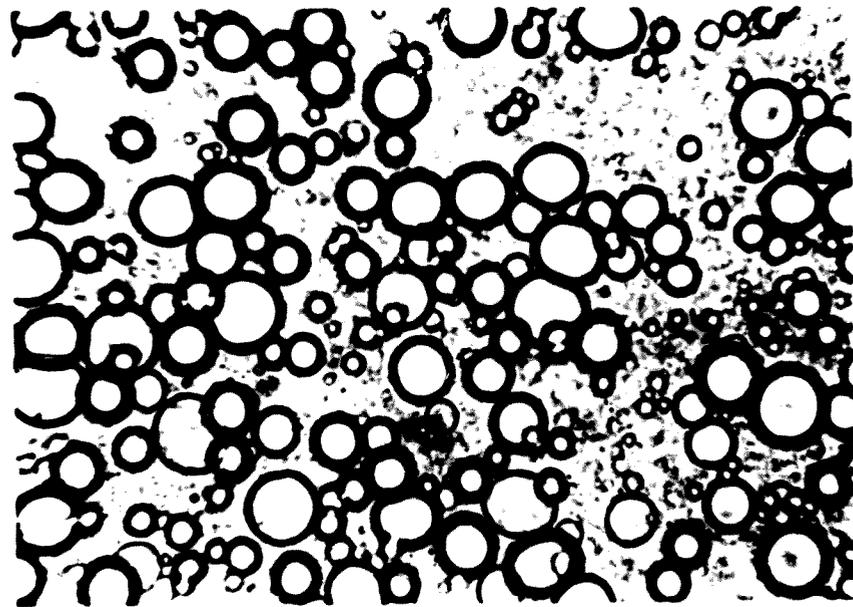
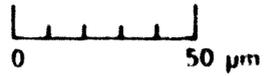
Fig. 6-52. Gráficas de extensibilidad de las formulaciones correspondientes al Cuadro 6-47

Aspecto microfotográfico

Las microfotografías de las Figuras 6-53 y 6-54 correspondientes al producto recién obtenido, ponen de manifiesto una menor homogeneidad en el grado de dispersión de las fórmulas n°38 y 39 (2 y 4% de ADF Oleile) en relación con el producto sin fluidificante (fórmula n°18). En cambio, la adición de un 6% de ADF Oleile, conduce a una emulsión mucho más fina, prácticamente irresoluble al microscopio a 520 aumentos, que corrobora, en cuanto a la calidad del producto, lo que se refleja ya en las gráficas conductimétricas de vertido y enfriamiento.



A.- Emulsión 18



B.- Emulsión 38

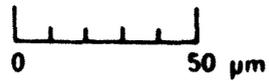
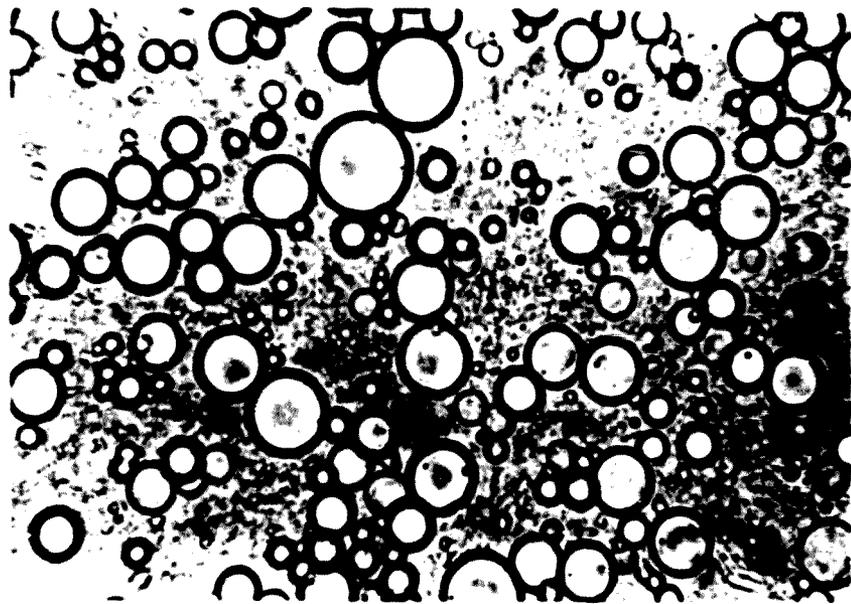
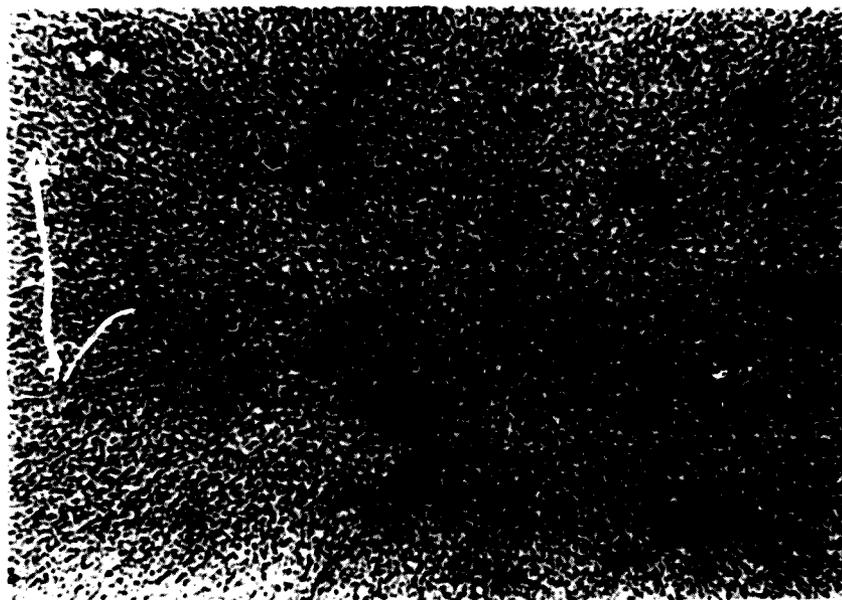
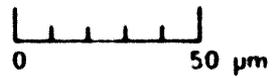


Fig. 6-53. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento.



A. - Emulsión 39



B. - Emulsión 40

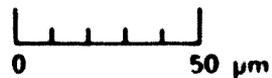
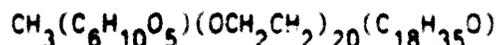


Fig. 6-54. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento.

6.2.4.3. Adición de sesquiestearato de PEG(20) metil glucosa

Corresponde a la fórmula



Emulgente no iónico, al que se atribuye un HLB de 15. Se ha utilizado el producto Glucamate SSE-20 (Amerchol). Denominación aceptada por la CTFA: Methyl Gluceth 20 Stearate.

Las fórmulas estudiadas se recogen en el Cuadro 6-48:

Fórmula n°	Emulgentes			PL	Agua c.s.p.	HLB teórico del emulgente ¹
	LSS	ACE	Glucamate SSE - 20			
18	0,9	8,1		21	100	8,2
34A			0,5			8,6
34B			1			8,9
35			2			9,5

¹ HLB teórico: suma algébrica de los HLB de LSS (HLB = 40), ACE (HLB = 4,7) y Glucamate SSE - 20 (HLB = 15)

Cuadro 6-48. Emulsiones derivadas de la n° 18 con cantidades crecientes de Glucamate SSE - 20

Gráficas conductimétricas obtenidas durante el proceso de elaboración

Proceso de vertido a 70°C

La adición de Glucamate SSE-20 incrementa la hidrofilia de la mezcla emulgente inicial, como lo demuestra la aparición de conductancias con tiempos cada vez menores en la gráfica de vertido (ver Cuadro 6-49 y gráficas representativas en la Figura 6-55). Únicamente aparecen valores de t_1 y t_M en la gráfica de la fórmula n° 35.

Fórmula n°	Glucamate SSE-20	t ₁		rel. comp.		t _M		rel. comp.		E/O
		min	ml	E/A	A/O	min	ml	E/A	A/O	
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43
34A	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,45
34B	1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,48
35	2	0,5	22	2,5	0,21	2,0	88	0,62	0,84	0,52

Cuadro 6-49. Parámetros correspondientes al proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 18 y sus derivadas con concentraciones crecientes de Glucamate SSE-20

Las fórmulas 34A y 34B (0,5 y 1% de ADF Oleile) originan gráficas irregulares, que indican la imposibilidad de las mezclas emulgentes para producir la inversión de fases a esta temperatura (ausencia de t₁ y de t_M), de manera que al final del proceso de vertido se presentan como emulsiones cortadas.

La fórmula n°35 (2% de Glucamate SSE-20), da lugar a una emulsión homogénea y estable al final del proceso de vertido, como corresponde a las características conductimétricas de la gráfica obtenida, que refleja la formación de una emulsión estable a esta temperatura. Los valores bajos de t₁ (22 ml) y t_M (88 ml) así como las relaciones en E_T (E/O = 0,52; A/O = 0,84 y E/A = 0,62) indican que la emulsión se ha formado en una zona adecuada del diagrama ternario de equilibrio de fases.

La obtención, con la formulación n°35, de una emulsión homogénea y estable al final del proceso de vertido, presupone que el HLB del emulgente complejo es suficientemente adecuado para dar lugar a la inversión durante el proceso de vertido a 70°C, como lo indica el relativamente alto grado de dispersión del sistema obtenido (ver Figura 6-59B).

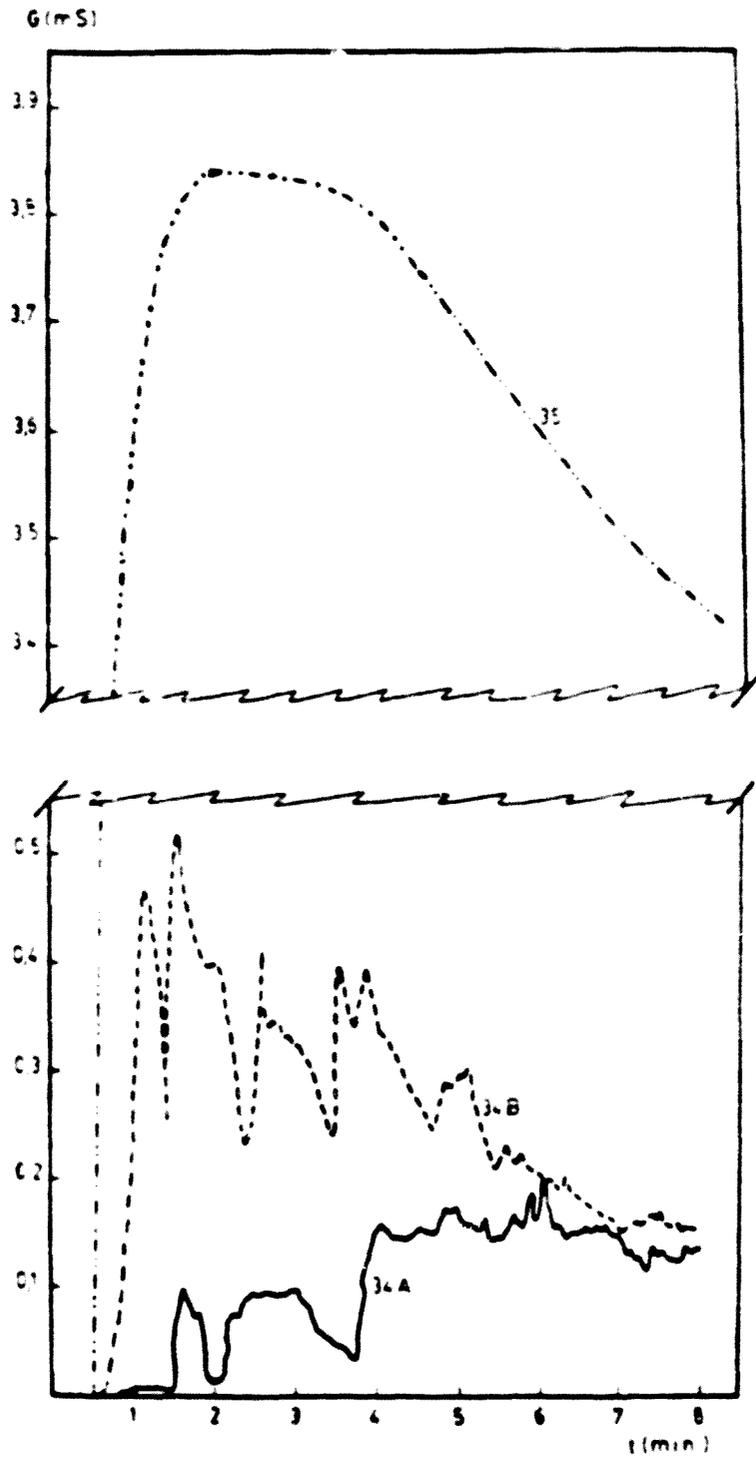


Fig. 6-55. Evolución de la conductancia durante el proceso de vertido isotérmico. Fórmulas 19 y sus derivadas con concentraciones crecientes de Glucamate SSE-20

Proceso de enfriamiento

Las gráficas conductimétrica del proceso de enfriamiento completan en todos los casos a las obtenidas en el proceso de vertido (ver Cuadro 6-50 y gráficas representativas en la Figura 6-56).

Fórmula n°	Glucamate SSE-20	Tipo de curva	Conductancias (mS)				Temp. (°C)	
			G ₆₅	G ₂₅	G _M	G _e	τ_M	τ_e
18	-	B	-	0,48	0,86	-	43	-
34A	0,5	E	4,30	0,78	5,30	4,55	55	48
34B	1		5,75	0,80	5,35	5,00	48	45
35	2	D	9,30	0,66	-	6,10	-	43

Cuadro 6-50. *Parámetros correspondientes al proceso de enfriamiento. Fórmula n° 18 y derivadas con concentraciones crecientes de Glucamate SSE-20*

Las fórmulas 34A y 34B, son de tipo E y corresponden a una inversión a temperatura inferior a 70°C. La estructuración de la fase dispersante, que se produce a continuación, se debe a la presencia de ACE, que estabiliza en forma de crema O/A el producto formado alrededor de 45 - 48°C.

La fórmula n°35 produce una gráfica tipo D, que pone de manifiesto la estructuración de la fase dispersante, con brusca caída de la conductancia, como corresponde a una emulsión ya formada en el proceso de vertido, y cuya fase externa se estructura alrededor de los 43°C.

De manera análoga a como sucede en el caso del ADF Oleile, se ha observado que las distintas composiciones de las mezclas emulgentes dan lugar a ligeras modificaciones en la temperatura de estructuración de la fase laminar.

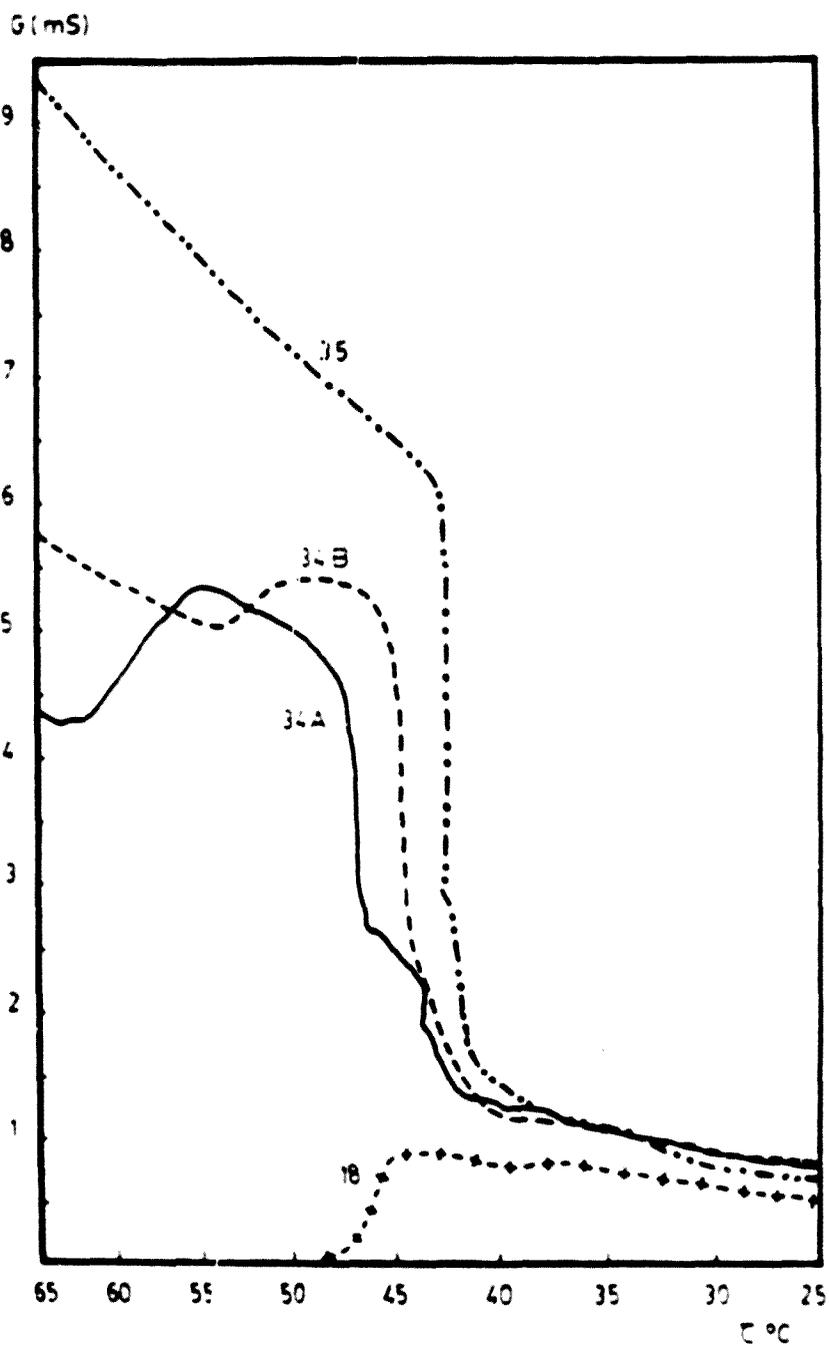


Fig. 6-56. Evolución de la conductancia durante el proceso de enfriamiento correspondiente a la fórmula 18 y sus derivadas con concentraciones crecientes de Glucamate SSE-20

Estabilidad térmica

La estabilidad a 30 y 40°C es análoga para todas las cremas sometidas al proceso completo de vertido y enfriamiento y es satisfactoria, mayor de un año (Cuadro 6-51).

A 50°C la resistencia al cremado es mucho menor que a temperaturas inferiores, y semejante para las fórmulas 34A, 34B y 18, debido a que esta temperatura es más alta que la de estructuración de la fase laminar. La fórmula n°35 presenta mayor resistencia al cremado, debido al menor tamaño de las gotículas.

También a 50°C la resistencia a la exudación es muy inferior. En las fórmulas 34A y 34B, se acusa la falta de protección de la estructura de la fase externa a esta temperatura que se halla prácticamente en la zona de inversión, lo cual es desfavorable para la película interfacial. En la fórmula n°35, la resistencia a la exudación es mayor, debido a la mejor formación de la película interfacial en este caso, que confiere a las gotículas mayor resistencia a la coalescencia; por otra parte, al formarse esta emulsión a 70°C durante el proceso de vertido, resulta también estable la muestra V, aunque, lógicamente, con valores inferiores a los de la muestra E.

Fórmula n°	Glucamate SSE-20 %	Muestra	Aspecto	Estabilidad térmica			
				30°C	40°C	50°C	
						Cre.	Ex.
18	0	E	Cremas homogéneas	> 1 año	> 1 año	1 sem.	5 sem.
34A	0,5	E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	4 sem.
34B	1	E		> 1 año	> 1 año	1 sem.	3 sem.
35	2	V		> 1 año	> 1 año	4 sem.	6 sem.
		E		> 1 año	> 1 año	10 sem.	13 sem.

Cuadro 5-51. Estabilidad térmica de la fórmula n°18 y derivadas con concentraciones crecientes de Glucamate SSE-20

Extensibilidad

En el Cuadro 6-52 y la Figura 6-57 se recogen los resultados correspondientes a los productos estudiados en este apartado. Las fórmulas con 0,5 y 1% de emulgente no iónico, muestran mayor extensibilidad que la n°18, sin aditivo, pero los resultados no son proporcionales a la cantidad de Glucamate SSE-20, sino más bien responden al diferente grado de dispersión de las emulsiones como se pone de manifiesto en las microfotografías.

La fórmula que contiene mayor cantidad de emulgente no iónico (2%) presenta menor extensibilidad que la que no lo contiene, probablemente debido en parte, al mayor grado de dispersión del sistema, lo que concuerda con el comportamiento conductimétrico de esta emulsión, claramente diferenciado, como hemos visto, del resto de las de este grupo.

Fórmula %	Pesos adicionados	Diámetros perpendiculares (mm)		Superficie media (mm ²)
		d ₁	d ₂	
18	10	26	27	550
	20	27	28	595
	50	31	30	730
	100	34	34	910
34A	10	29	30	685
	20	31	31	755
	50	34	34	910
	100	39	39	1.195
34B	10	30	30	710
	20	32	32	805
	50	36	36	1.020
	100	41	40	1.290
35	10	24	24	455
	20	25	25	490
	50	30	29	685
	100	33	32	830

Cuadro 6-52. Extensibilidad de las cremas derivadas de la n° 18 con cantidades crecientes de Glucamate SSE-20

Superficie media (mm²)

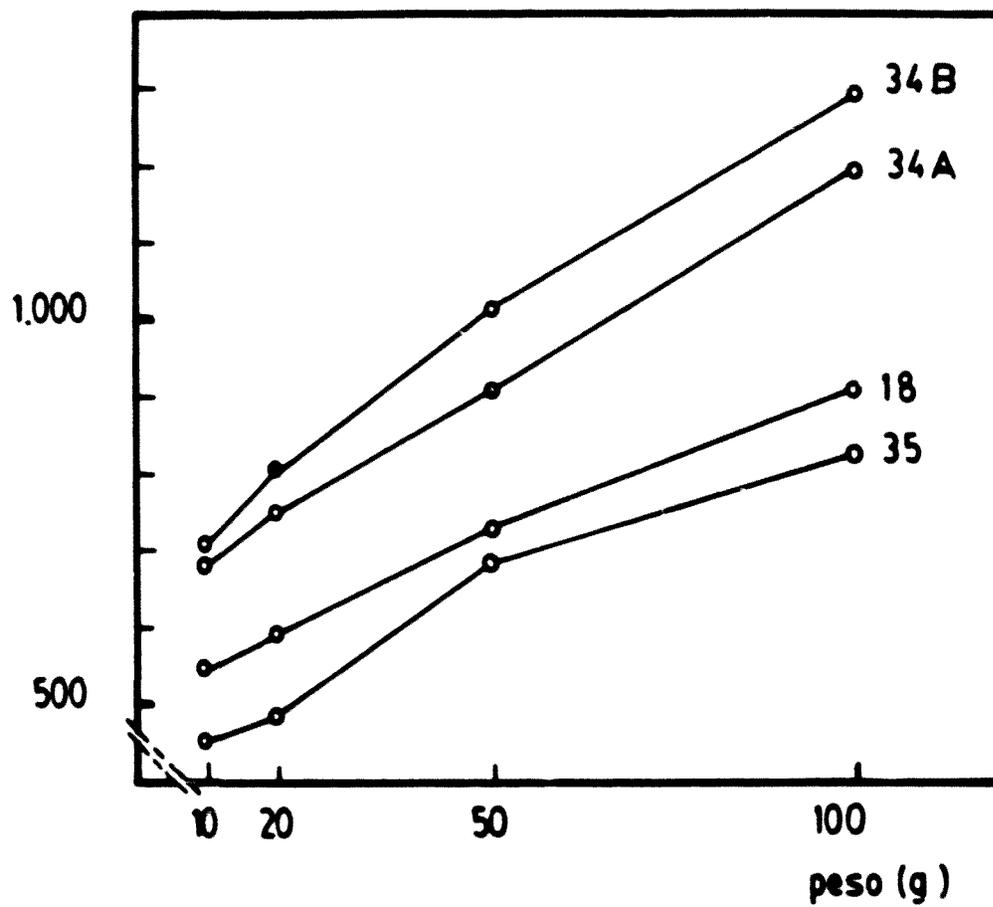
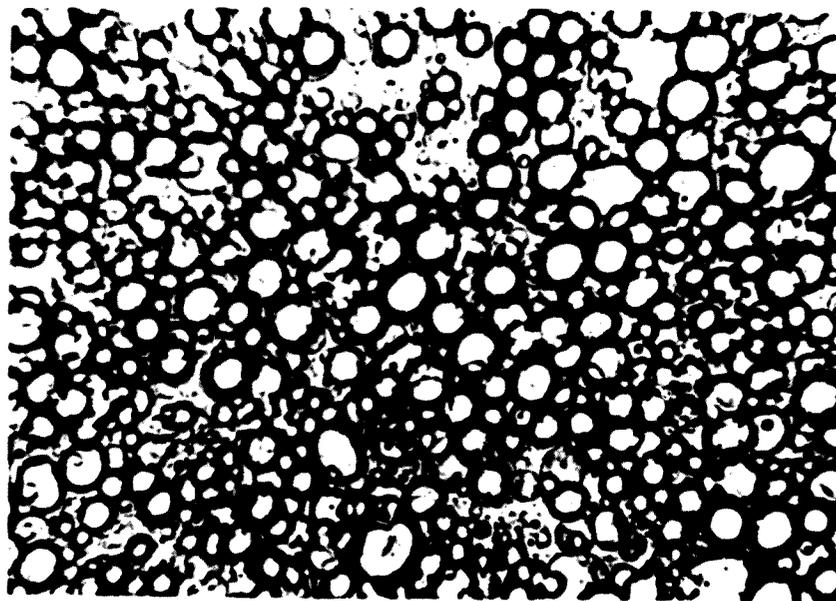


Fig. 6-57. Gráficas de extensibilidad correspondientes al Cuadro 6-52

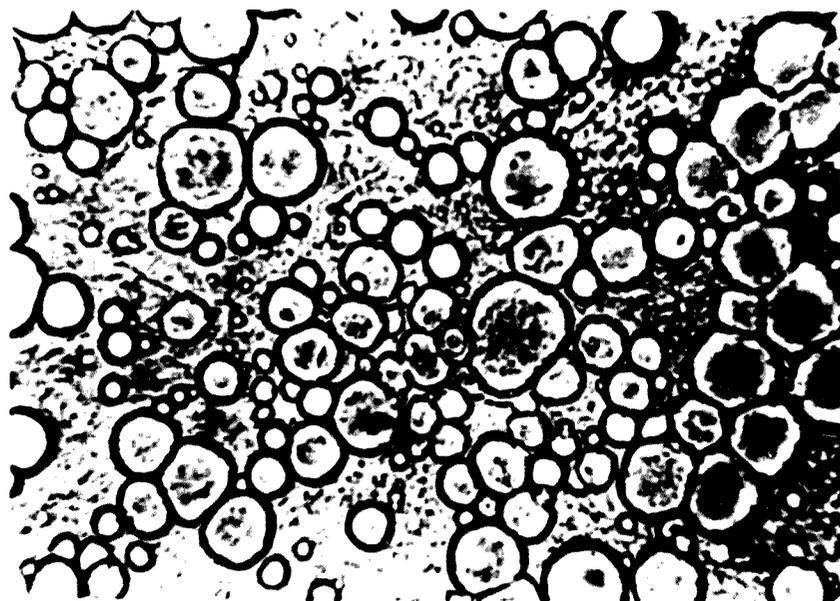
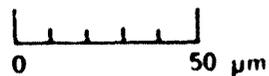
Aspecto microfotográfico

En las Figuras 6-58 y 6-59 se presentan las microfotografías correspondientes a las cremas estudiadas en este apartado. En ellas se puede apreciar que la incorporación de cantidades crecientes de Glucamate SSE-20, produce, en el caso de las concentraciones más bajas de entre las estudiadas (0,5 y 0,1%), emulsiones más groseras y polidispersas que la fórmula base sin fluidificante.

Por el contrario, la fórmula n°35 (con 2% de Glucamate SSE-20) da lugar a una crema de gotículas apenas resolubles, como corresponde a la mayor facilidad para la formación de la emulsión en las condiciones de la experiencia, como se refleja en las gráficas conductimétricas ya comentadas. Sin embargo, en este caso, no se observa acción fluidificante.



A.- Emulsión 18



B.- Emulsión 34A

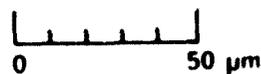
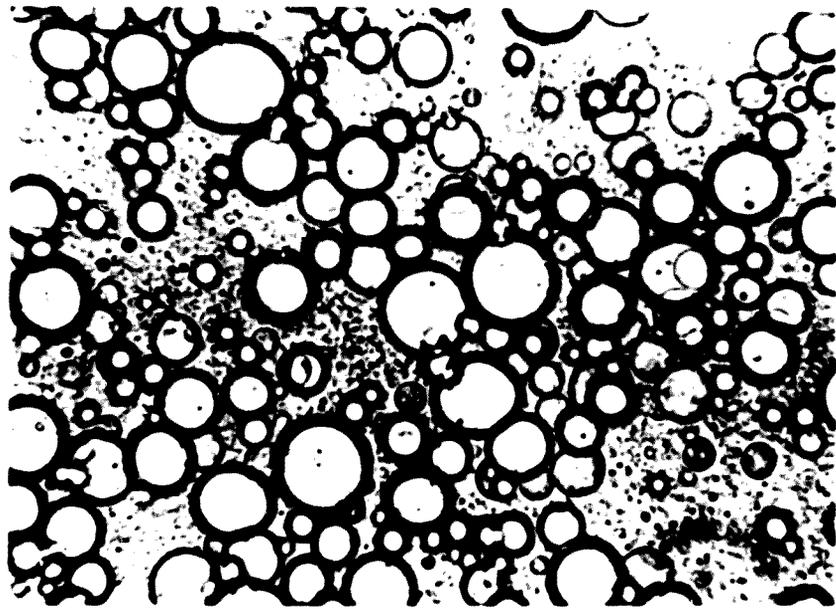
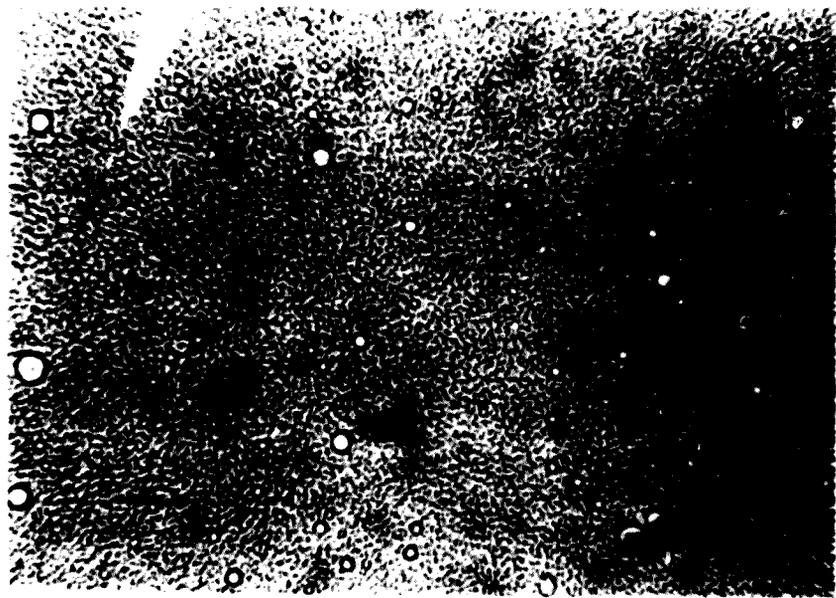
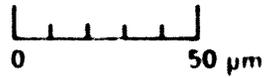


Fig. 6-58. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento.



A.- Emulsión 34B



B.- Emulsión 35

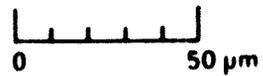


Fig. 6-59. Microfotografías ($\times 520$) de las emulsiones después del proceso de enfriamiento.