ISBN: 978-628-96613-1-6. ISSN: 2414-6390. Digital Object Identifier: https://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2025.1.1.1987

Formulation of stable water-in-oil emulsions

María Alejandra Rodríguez[1]; Gabriel Cuevas[1]; Aquiles Rojas[1]; Sergio Rosales[1]
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, marodriguezded@unimet.edu.ve*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, gabrielcuevas0501@gmail.com*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, aquilesdrdg@gmail.com*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, srosales@unimet.edu.ve*

Abstract - Water-in-crude oil (W/O) emulsions are a dispersed system that, in some industries such as the oil industry, generate operational problems, so different treatments have been developed to destabilize them; however, there are few studies on the influence of the type of surfactant on the application of these techniques. That is why the present research aims to formulate stable W/O emulsions with different types of surfactant to later be used in destabilization processes: mechanical, chemical, electrical in order to evaluate their effect on the treatment applied, this aligned with SDG 9 and 12. To this end, W/O emulsions with different types of surfactant (anionic, cationic, nonionic and amphoteric) were formulated, their stability was evaluated by centrifugation and the formulated emulsions were characterized under different parameters such as apparent viscosity, bulk density, emulsification temperature and conductivity. Among the most relevant results is that it is possible to formulate stable W/O emulsions with different types of surfactants (Span 80, soy lecithin), with a water proportion of 15% and the use of co-surfactant (sec-Butanol), characterized with a droplet size of less than 10 microns, density of 0.86 g/ml and relative viscosity of 2.5 (-).

Keywords - W/O emulsion, stabilization, ionic surfactant, amphoteric surfactant, nonionic surfactant.

Formulación de emulsiones estables de agua en aceite

María Alejandra Rodríguez[1]; Gabriel Cuevas[1]; Aquiles Rojas[1]; Sergio Rosales[1]
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, marodriguezded@unimet.edu.ve*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, gabrielcuevas0501@gmail.com*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, aquilesdrdg@gmail.com*
[1]*Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, srosales@unimet.edu.ve*

Resumen - Las emulsiones de agua en crudo (W/O) son un sistema disperso que, en algunas industrias como la petrolera, generan problemas operacionales por lo que se han desarrollado distintos tratamientos para desestabilizarlas; sin embargo, existen pocos estudios acerca de la influencia que tiene el tipo de surfactante en la aplicación de estas técnicas. Es por ello que la presente investigación tiene por objetivo formular emulsiones W/O estables con distinto tipo de surfactante para posteriormente ser empleadas en procesos de desestabilización: mecánica, química, eléctrica de modo de evaluar su efecto ante el tratamiento aplicado, esto alineado con los ODS 9 y 12. Con este fin, se formularon emulsiones W/O con diferente tipo de surfactante (aniónico, catiónico, no iónico y anfotérico), se evaluó su estabilidad por centrifugación y se caracterizaron las emulsiones formuladas bajo distintos parámetros como, viscosidad aparente, densidad aparente, temperatura de emulsificación y conductividad. Dentro de los resultados más relevantes se encuentra que es posible la formulación de emulsiones W/O estables con distinto tipo de surfactantes (Span 80, lecitina de soya), con una proporción de agua del 15% y el empleo de co-surfactante (sec-Butanol), caracterizadas con un tamaño de gota menor a 10 micras, densidad de 0,86 g/ml y viscosidad relativa de 2,5 (-).

Palabras clave - Emulsión W/O, estabilización, surfactante iónico, surfactante anfotérico, surfactante no iónico.

I. Introducción

De las investigaciones ejecutadas en el campo de las emulsiones, pocas se centran en el estudio de emulsiones de agua en aceite (W/O), esto se atribuye a los inconvenientes surgidos con su estabilidad [1, 2]. Este tipo de emulsiones están presentes en diversas industrias como la alimenticia, cosmética, petrolera, donde en algunos casos es importante conservar su estabilidad y en otros es relevante el rompimiento de la emulsión.

Dentro de los estudios realizados en la formulación de emulsiones W/O, se han empleado surfactantes aniónicos y catiónicos [3], se ha propuesto un protocolo de emulsificación de emulsiones W/O empleando una mezcla de surfactantes no iónicos y un surfactante iónico, así como un criterio de estabilidad de la emulsión con respecto al tiempo [4], se ha considerado el parámetro HLB (balance hidrofílico - lipofílico) como criterio principal de escogencia de los surfactantes adecuados para la formular las emulsiones [5], se ha formado emulsiones W/O concentradas y altamente concentradas al emplear el surfactante no iónico (Span 80) y aceite de parafina como componente oleoso [6], se ha investigado la reología de una emulsión W/O estable formada por el cizallamiento de una bomba centrífuga multietapa, compuesta por un aceite mineral, Span 80 y agua para diferentes cortes de agua y temperaturas [7], se ha desarrollado un gel de emulsión W/O estable incorporando hidrogeles de nanocelulosa reversibles como fase acuosa interna y un oleogel de éster de sacarosa y cera de abejas como fase externa [8].

Un coloide es un sistema heterogéneo constituido por múltiples fases, en el cual al menos una de las fases debe existir en forma de partículas dispersas, que están sujetas a fenómenos tales como el movimiento browniano, ósmosis y difusión. Dentro de los coloides se encuentran las dispersiones coloidales, constituidas por una fase dispersa y una fase continua; existen distintos tipos de dispersión coloidal, dependiendo del estado de agregación en el que se encuentren las fases: gas-líquido, líquido-líquido, sólido-gas [9].

Las emulsiones son sistemas coloidales constituidos por una fase líquida dispersa en una fase continua líquida de diferente constitución, siendo estas sustancias inmiscibles entre sí. Dependiendo de la naturaleza de las fases constituyentes de la emulsión y de su disposición dentro de la misma, existen distintos tipos de emulsiones [10, 11]: O/W, gotas de aceite dispersas en agua; W/O, gotas de agua dispersas en aceite; O/O dispersión de gotas de un aceite polar en un aceite no polar, o viceversa; O/W/O, contienen gotas de aceite dispersas en gotas de agua que a su vez están dispersas en aceite como fase continua; W/O/W, contienen gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en agua como fase continua.

En distintos campos industriales las emulsiones son relevantes debido a que constituyen productos acabados: alimentaria, de resinas, cosmética, textil, farmacéutica, entre otros. Sin embargo, en algunas industrias hay tipos de emulsiones que son indeseables, siendo el caso de las emulsiones de agua en crudo (W/O) dentro de la industria petrolera, las cuales se generan a partir de los procesos de explotación y se estabilizan gracias a la presencia de surfactantes naturales como los asfáltenos.

Las fuerzas involucradas en la estabilidad de emulsiones W/O son de naturaleza estérica, y estas generalmente son

pequeñas debido a la gran movilidad de las gotas de agua dispersas, mostrando tendencia a la coalescencia [1]; sin embargo, no existe un parámetro matemático absoluto que indique la estabilidad de una emulsión [12]. El HLD (diferencia hidrofílico - lipofílica) constituye una variable importante al momento de formular emulsiones; aunque su valor para un sistema SOW (surfactante-aceite-agua) determinado sólo informa acerca del tipo de emulsión que se obtendrá si se somete a agitación dicho sistema o si el sistema se encuentra en su formulación óptima; mientras más alejado esté el HLD del valor de 0, mayor será la estabilidad de la emulsión a obtener.

Existen múltiples criterios de estabilidad como: estabilidad frente a un proceso de agitación mecánica o de reposo natural durante un lapso determinado. Se suele emplear la cuantificación del volumen de fases separadas como parámetro matemático para determinar la estabilidad de una emulsión [12], fijando previamente un valor de volumen o porcentaje de volumen de fases separadas, más allá del cual la emulsión se considera inestable [4].

La emulsificación consiste en el proceso de formación de una emulsión a partir de la mezcla de al menos dos sustancias líquidas inmiscibles y de un emulsificante. Todo proceso de emulsificación involucra las siguientes etapas: a) selección del agente emulsificante, b) selección de co-surfactantes y aditivos de emulsificación, c) emulsificación propiamente dicha mediante métodos mecánicos, y d) prueba de estabilidad de la emulsión mediante centrifugación [10, 13].

Los emulsificantes son sustancias químicas necesarias para la formación y estabilización de cualquier emulsión, como: moléculas simples, iones, surfactantes, polímeros, polielectrolitos y partículas sólidas [11]; son sustancias anfifílicas que, en agua, reducen la tensión superficial [9, 10]. Una molécula de surfactante posee un grupo alquilo (hidrófobo) y un grupo polar (hidrófilo) [9]. Dado que un surfactante es capaz de disminuir la tensión interfacial en una mezcla heterogénea de agua y aceite, la dispersión de una fase en la otra se favorece, lo que promueve la formación de una emulsión al agitar la mezcla.

Existen distintos tipos de surfactantes según la carga que presentan [10]: 1) aniónico, en solución acuosa se disocian en cationes inorgánicos y grupos polares orgánicos cargados negativamente; 2) catiónico, en solución acuosa se disocian en aniones inorgánicos y grupos polares orgánicos cargados positivamente; 3) no iónico, no poseen carga eléctrica neta en solución acuosa; 4) anfotérico, la naturaleza de la carga eléctrica de sus grupos polares depende del pH de la solución, por lo que pueden tener carácter aniónico o catiónico si tienen un pH superior o inferior al punto isoeléctrico [14].

Los surfactantes pueden ser seleccionados acorde a múltiples parámetros empíricos y semiempíricos: HLB (balance hidrofílico-lipofílico), HLD (diferencia hidrofílico-lipofílica), SAD (diferencia de afinidad de surfactantes). Suelen emplearse mezclas de agentes emulsificantes para lograr una estabilización efectiva, lo cual probablemente se deba a la formación de un complejo en la interfase a través de la interacción entre los distintos agentes emulsificantes, generando así una reducción en la tensión interfacial y un fortalecimiento de la película interfacial [10, 11]. Del mismo modo, existen los co-surfactantes, los cuales son agentes que ocupan una mayor área interfacial y favorecen la disminución de la tensión interfacial [15]. También pueden emplearse otros agentes que contribuyen con la emulsificación y/o ejercen funciones específicas destinadas a la preservación de las propiedades de la emulsión a lo largo del tiempo. Entre dichos aditivos destacan la carboximetilcelulosa, agentes antimicrobianos y agentes antioxidantes [10].

El HLB constituye un método empírico muy simple, ampliamente utilizado en la formulación de emulsiones; consiste en una escala numérica adimensional que hace referencia al balance entre las afinidades hidrofílica y lipofílica de una molécula de un determinado surfactante [10, 15]. Los surfactantes lipofílicos poseen valores bajos de HLB (< 9), mientras que los surfactantes hidrofílicos poseen valores altos de HLB (> 11). Generalmente, para formular emulsiones W/O se requieren de surfactantes lipofílicos con valores de HLB entre 3 - 8 [10]. La naturaleza del aceite también suele ser decisiva al momento de seleccionar el surfactante apropiado: emulsión W/O, parafina, surfactante con un valor de HLB igual a 4 [11]. Los surfactantes no iónicos poseen valores de HLB comprendidos entre 0 y 20, mientras que la mayoría de los surfactantes iónicos poseen valores de HLB superiores a 20 [10].

El HLB también depende de otras propiedades del sistema surfactante - aceite - agua (SOW), las cuales pueden estar en equilibrio termodinámico en microemulsiones, o fuera de él en macroemulsiones y nanoemulsiones [10, 16]. El tipo de emulsión (W/O - O/W) no depende tanto del HLB del surfactante empleado como de otras propiedades del sistema: temperatura, propiedades de la fase oleosa, presencia de electrolitos en la fase acuosa, entre otros [9]. El HLB no brinda información acerca de la eficiencia de la acción del agente emulsificante [10], por lo que muchos autores sugieren que su uso sea restringido como una simple orientación [16].

Por otra parte, el HLD es un parámetro análogo al SAD; sin embargo, el HLD es adimensional, por lo que sus expresiones matemáticas son diferentes. A continuación, se presentan las ecuaciones empíricas utilizadas para determinar el HLD de un determinado sistema SOW [2].

Si el surfactante es iónico:

$$HLD = Cc - kEACN - a\Delta T + ln(s) \qquad (1)$$

Si el surfactante es no iónico:

$$HLD = Cc - kEACN - a\Delta T + 0{,}13(s) \qquad (2)$$

Donde, Cc: es la curvatura característica (parámetro representativo del surfactante), EACN: constituye el número equivalente de carbonos del alcano (parámetro representativo de la fase oleosa), s: es la salinidad total en g/100ml (parámetro representativo de la fase acuosa), ΔT: es la diferencia de temperatura con respecto a un valor estándar (25°C), a, k: son constantes [2].

El SAD y el HLD representan el mismo concepto, una desviación del sistema SOW respecto a la formulación óptima; tanto el SAD como el HLD son nulos cuando el sistema SOW se encuentra en su formulación óptima. Aquellos sistemas SOW que poseen valores positivos de SAD o HLD favorecen la formación de emulsiones W/O al ser agitados mecánicamente [2, 16].

Cuando se habla de la eficiencia de surfactante, se deben tomar en cuenta los siguientes criterios: 1) la concentración requerida para lograr la formación de micelas (CMC). 2) la cantidad de moléculas adsorbidas en la interfase.

Para esto, se determina la isoterma de Gibbs, según la ecuación (3).

$$\frac{dY}{dLn(c)} = -\Gamma RT \qquad (3)$$

Donde, $\Gamma = -\frac{1}{2{,}303\,RT} * \frac{dY}{dlog(c)}$ (concentración máxima en la superficie), R: es la constante universal de los gases, T: la temperatura, c: la concentración del surfactante.

Una vez calculado el parámetro Γ, se obtiene el área mínima del surfactante ocupada en la interfase (Å²/molécula), Λ, definida por la ecuación 4.

$$\Lambda = \frac{1}{\Gamma N} \qquad (4)$$

Donde, N: es el número de Avogadro [17].

Calculados estos parámetros, los surfactantes más eficientes son aquellos que requieren de una menor CMC y ocupan una mayor área mínima en la interfase. El área molecular interfacial (4) es el área del surfactante adsorbida en la interfase.

En función a lo planteado y debido a que se desconoce cuál es la influencia del tipo de surfactante como elemento constituyente de la emulsión en la separación de fases, se busca formular y caracterizar emulsiones estables de agua en aceite con distinto tipo de surfactante, de modo que posteriormente, permita la aplicación de métodos de separación de emulsiones W/O como los de naturaleza térmica (calentamiento), mecánica (decantación, centrifugación), química (uso de desemulsificantes) y eléctrica (aplicación de campo eléctrico) para evaluar el efecto del tipo de surfactante en la separación de fases, esto alineado con los ODS 9 y 12 [18].

II. Metodología

La metodología empleada contempla tres etapas:

1) Formulación de las emulsiones W/O con cuatro tipos de surfactante.

2) Determinación de la estabilidad de la emulsión formulada.

3) Caracterización fisicoquímica de las emulsiones W/O estables.

Como criterios de selección de los surfactantes a emplear durante los ensayos preliminares, se emplearon el HLB (criterio orientativo), el HLD (valores calculados teóricamente) así como los resultados de investigaciones previas. Se llevaron a cabo emulsiones preliminares considerando diferentes variables de formulación y de composición, así como distintos medios mecánicos para su emulsificación y tiempo de mezclado, entre ellos:

Fase oleosa: parafina, kerosene.

Surfactantes: Triton X - 100, Arkopal N40, Span 80 LABX, Span 80 Sigma Aldrich, Lecitina de soya, Estearato de etanolamina (*in - situ*), Estearato de hexametilentetramina (*in - situ*), Estearato de Aluminio, SDS.

Concentración del surfactante (%): 1 - 10.

Concentración de sal (%): 0 - 5.

Contenido de agua: 0,05 - 0,45.

Mezclador: licuadora, batidora de inmersión.

Tiempo de mezclado: 5 - 15 min.

Del mismo modo, el HLD fue el criterio principal para determinar la fase continua a utilizar. Con respecto a la escogencia del contenido de agua, se realizaron barridos de formulación dependiendo del surfactante seleccionado según el HLD.

De igual forma se determinó de forma teórica (referencias) para distintos tipos surfactantes, la CMC, el área por molécula, concentración máxima en la superficie y la elasticidad interfacial a fin de establecer comparaciones entre ellos.

A. Formulación de emulsiones W/O estables con cuatro tipos de surfactante.

Se formularon cuatro emulsiones de agua destilada en parafina líquida (*Fine Chemicals*), cada una con un surfactante distinto:

1. Span 80 (*Sigma Aldrich*, surfactante no iónico),
2. Lecitina de soya (*Natural Systems*) a pH (surfactante anfotérico),
3. Lecitina de soya en medio ácido (HCl, *Riedel de Haen*, 37%) (surfactante catiónico), y
4. Lecitina de soya en medio básico (KOH, *EKA*, 86%) (surfactante aniónico).

Adicionalmente, se empleó sec-Butanol (*Prolabo*) como co-surfactante. Los volúmenes obtenidos de cada emulsión fueron equivalentes a 100 ml (15 ml de agua destilada y 85 ml de parafina líquida). Todas las emulsiones fueron preparadas con las siguientes variables de composición: contenido volumétrico de 15% de agua destilada (15 ml), 4% de surfactante (4 ml) y 4% de co-surfactante (4 ml). El método de emulsificación empleado fue el de adición del agente emulsificante en la fase oleosa [8] y el agitador mecánico empleado fue la batidora de inmersión Hamilton Beach de dos velocidades (modelo 59765).

El procedimiento de emulsificación empleado en la preparación de cada una de las emulsiones se indica a continuación:

1) Preparación de la fase oleosa: se colocó la parafina líquida en el recipiente de agitación, seguido de la adición del surfactante a emplear y del sec-butanol, agitando con la batidora de inmersión (3 s) a fin de garantizar la dispersión del surfactante en la fase oleosa.

2) Preparación de la fase acuosa (empleada únicamente en la formulación de emulsiones con lecitina de soya en medio ácido y medio básico): se colocó la cantidad de agua destilada a emplear en un beaker de 100 ml y se acidificó mediante la adición de gotas de ácido clorhídrico, garantizando un medio ácido para la actuación de la lecitina de soya como un surfactante catiónico (pH = 4). Se procedió de igual forma para la preparación de la fase acuosa de la emulsión con lecitina de soya como surfactante aniónico, con las siguientes excepciones: se pesó un grano sólido de hidróxido de potasio y se disolvió en el volumen de agua destilada a emplear en un beaker de 100 ml (pH = 12). El carácter catiónico o aniónico de un surfactante anfotérico ocurre al disminuir o aumentar el pH más allá del punto isoeléctrico; 6,5 - 7,1 para la lecitina de soya [19].

3) Mezclado: después de preparar las fases oleosa y acuosa (según el tipo de surfactante a emplear), se efectuó un mezclado tipo batch, intermitente, a temperatura y presión ambiente, constituido por las siguientes etapas: 2 min de agitación inicial, 1 min de descanso y 1 min de agitación final. En el mezclado inicial se añadió la fase acuosa gradualmente (gota a gota).

B. Determinación de la estabilidad de la emulsión formulada.

La estabilidad de las emulsiones fue determinada mediante una prueba de centrífuga (modelo 800 - 1), a una velocidad de 2000 rpm durante 10 min [20]. Se adoptó como criterio de estabilidad de la emulsión, el no presentar agua libre o separación de fases después de culminar la centrifugación. De igual forma se evaluó la estabilidad de las emulsiones a largo plazo a condiciones naturales por 31 días.

C. Caracterización fisicoquímica.

Finalizada la etapa de mezclado, se comprobó visualmente el estado de las emulsiones obtenidas (color, apariencia y posible presencia de agua sin emulsificar y/o parafina clarificada) y se determinó el tipo de emulsión (W/O - O/W) mediante la prueba de dilución de una gota de emulsión, en la fase acuosa (dispuesta en una cápsula de Petri). Se observó el tamaño de gota de la fase dispersa (agua) en un microscopio óptico (Nikon Eclipse ME - 600), a fin de tener una referencia del tamaño de gota generado. Se midió la viscosidad dinámica con un viscosímetro de Brookfield (60 rpm con el rotor 1), bajo el procedimiento indicado por la norma ISO 2555 [21]. El valor de torque se contempló entre el 10 - 100 % [22]. Para reducir el error de medición del viscosímetro rotacional, se calculó la viscosidad referencial con respecto a la fase continua [10, 21].

El valor de la densidad se obtuvo a partir de la medición y cálculo por medio del picnómetro Gay - Lussac de 25 ml bajo el procedimiento indicado por la norma ISO 2811 – 1 [23]. La medida de la conductividad se obtuvo para las fases oleosa, acuosa y para las distintas emulsiones formuladas empleando el conductímetro (YSI Model 33 S - C - T Meter). Luego, se procedió a comparar los valores de conductividad de la emulsión con los valores de conductividad obtenidos para las fases (oleosa y acuosa).

III. Resultados y Discusión de Resultados

Los ensayos preliminares dieron como emulsiones estables las formulaciones y tipo de emulsión con los componentes indicados a continuación: Agua - Span 80 Sigma Aldrich - Parafina (O/W), Agua – Lecitina de soya - Parafina (O/W), Agua - Span 80 - Kerosén (W/O), Agua - SDS - Kerosén (O/W).

Se empleó Span 80 (HLB 4,3) y lecitina de soya como surfactantes en los ensayos preliminares debido a que su valor de HLB se encuentran en el intervalo de 3 - 8, apropiado para la formación de emulsiones W/O [10]; mientras que el dodecilsulfato de sodio es un surfactante con un HLB muy elevado (HLB 40) favoreciendo la formación de emulsiones O/W. A continuación, se presenta en la Tabla I, los valores

teóricos del HLD para distintos sistemas agua - aceite - surfactante.

TABLA I
VALORES TEÓRICOS DE HLD PARA DISTINTOS SISTEMAS AGUA - ACEITE - SURFACTANTE.

Sistema	HLD
Agua-parafina líquida-Span 80	0,6
Fase acuosa ácida-parafina líquida-lecitina	0,7
Fase acuosa básica-parafina líquida-lecitina	0,7
Agua-parafina líquida-lecitina	0,8
Agua-parafina líquida-SDS	-4,1
Agua-kerosén-SDS	-3,1
Agua-kerosén-Span 80	1,3

Se aprecia que los valores teóricos de HLD son positivos para la lecitina de soya (0,7 - 0,8) y el Span 80 (0,6), lo cual favorece la formación de emulsiones W/O [2]; contrario al SDS que presenta un valor teórico negativo (– 4,1), este se empleó en los ensayos preliminares, debido a que hay autores que reportan la formación de emulsiones W/O a partir de algunos surfactantes iónicos. Los valores teóricos para el surfactante no iónico (Span 80) y el surfactante iónico (SDS), se presentan en la Tabla II.

TABLA II
CARACTERÍSTICAS TEÓRICAS DE DISTINTOS TIPOS DE SURFACTANTES.

Surfactante	CMC (mol/cm^3)	Área por molécula (A^2/molécula)	Referencia
Span 80 (no iónico)	0,1	46	24, 25, 26 El área por molécula del SDS fue calculada a partir de los datos suministrados por [25].
SDS (iónico)	8×10^{-6}	64	

Se aprecia que la molécula de SDS ocupa mayor área que la del Span 80, lo cual es cónsono con la CMC de cada componente, donde el Span 80 permite una mayor CMC debido a su menor tamaño y facilidad de empaquetamiento en la interfase. Los valores teóricos en sistemas agua - hexano con distinto surfactante para la concentración máxima en la superficie y la elasticidad interfacial se presentan en la Tabla III.

TABLA III
VALORES TEÓRICOS PARA DOS SISTEMAS AGUA - HEXANO CON DISTINTO TIPO DE SURFACTANTE A 22 ℃.

Sistema	Γ (mol/cm^2)	Elasticidad interfacial (mN/m)	Referencia
agua-hexano-Span 80	$3,6 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^3$	27
agua-hexano-SDS	$2,6 \times 10^{-10}$	8,3	25

Se evidencia con estos valores, que el sistema agua - hexano con Span 80 presenta mayor elasticidad interfacial y mayor concentración máxima de surfactante en la superficie, lo que le permite aportar mayor estabilidad a la emulsión en comparación con el SDS.

En función a estos resultados fueron seleccionados sistemas con valores positivos de HLD [16], debido a que mientras más positivo es el valor del parámetro, más estable debe ser la emulsión; de igual forma una mayor CMC en conjunto con una mayor elasticidad, puede conferir mayor estabilidad a la emulsión.

Por lo tanto, se consideran como surfactantes a emplear en la formulación de las emulsiones, el Span 80 y la lecitina de soya, junto a la parafina (fase oleosa) y el agua.

A. Formulación de emulsiones W/O estables.

Las formulaciones estables obtenidas, con el porcentaje volumétrico de cada componente, se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV
FORMULACIÓN DE LAS EMULSIONES ESTABLES CON DISTINTO TIPO DE SURFACTANTE.

Componente	Porcentaje en volumen (% v/v)			
Surfactante	Surfactante no iónico (**SNI**)	Surfactante anfotérico (**SA**)	Surfactante aniónico (**SIA**)	Surfactante catiónico (**SIC**)
Agua	15	15	15	15
Parafina	85	85	85	85
Surfactante	4 (Span 80)	4 (Lecitina de Soya)	4 (Lecitina de Soya)	4 (Lecitina de Soya)
Co-surfactante	4 (sec-Butanol)	4 (sec-Butanol)	4 (sec-Butanol)	4 (sec-Butanol)
pH fase acuosa	Neutro	Neutro	Básico	Ácido
Temperatura emulsificación (ºC) ± 0,5	33,5	43,6	47,2	51,9

Se evidencia que se alcanzó una formulación estable manteniendo la proporción de los distintos componentes de la emulsión, variando el surfactante y las condiciones del medio para la obtención de un tipo de surfactante en particular, aspecto no reseñado en la bibliografía.

B. Estabilidad de las emulsiones W/O formuladas.

Con el fin de verificar la estabilidad de las emulsiones formuladas, se aplicó la técnica de centrifugación, acelerando el proceso de decantación; el resultado obtenido en esta prueba se aprecia en la Fig. 1.

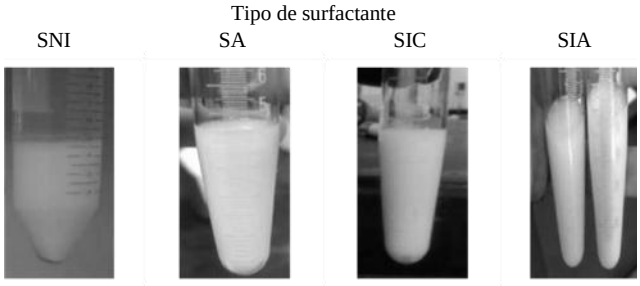

FIG. 1. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE CENTRIFUGACIÓN DE LAS EMULSIONES W/O FORMULADAS.

Tomando en cuenta que, en las emulsiones formuladas, no se separó agua ni parafina luego de aplicar centrifugación, se puede concluir que las emulsiones W/O son estables.

La Fig. 2 presenta los resultados obtenidos en la prueba de estabilidad luego de transcurridos 31 días en reposo. Para las emulsiones con SA, SIA y SIC se observó solo una ligera separación de parafina, mientras que para la emulsión SNI se cuantificó separaciones de las dos fases en este período.

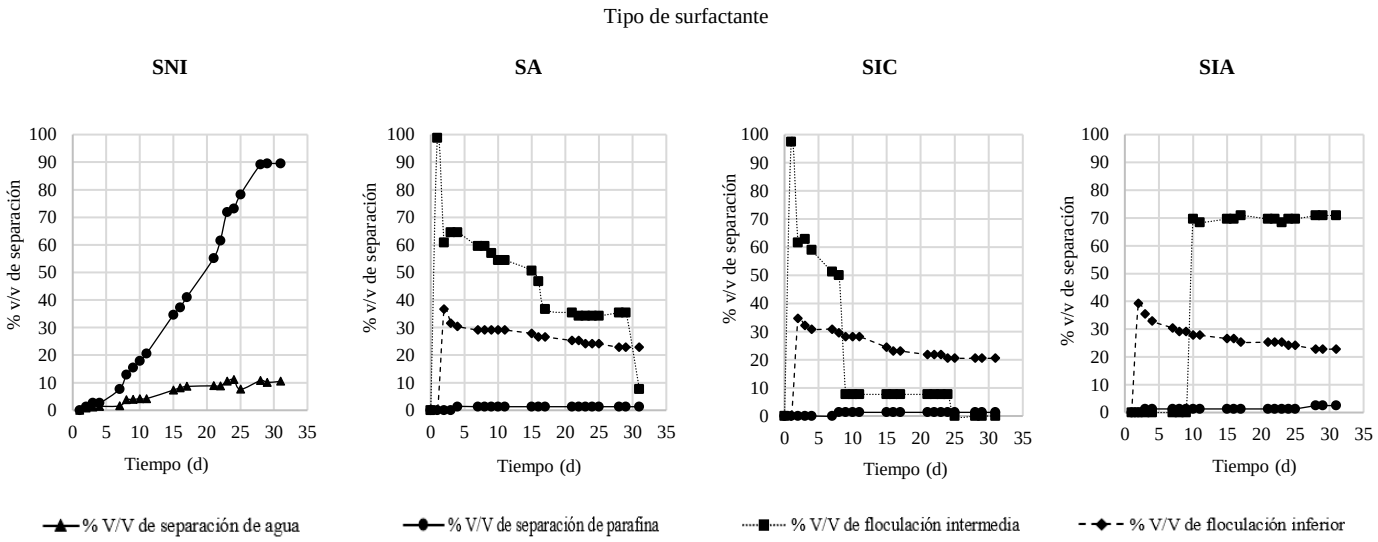

FIG. 2. PORCENTAJE DE SEPARACIÓN DE FASES EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA EMULSIONES W/O FORMULADAS.

Al observar las gráficas del porcentaje v/v de separación y floculación de cada una de las emulsiones W/O formuladas, se puede evidenciar que las emulsiones W/O formuladas con lecitina de soya (SA, SIA, SIC) exhibieron regiones de floculación (región intermedia e inferior del cilindro), las cuales fueron identificadas a partir de diferencias en la coloración, así como por una separación de parafina líquida (menor al 10%).

Estas emulsiones no presentaron separación de agua, lo cual es favorable para los propósitos del estudio y concuerda con la prueba de centrifugación. Por otro lado, la separación de fases en la emulsión SNI fue importante, lo cual se puede deber al remezclado realizado antes de someterla a esta prueba. A diferencia de las emulsiones estabilizadas con lecitina de soya, la emulsión SNI no presentó región de floculación. También es relevante indicar que en las emulsiones SIC y SA, se presentó floculación en la región intermedia del cilindro de volúmenes más pronunciada que en la emulsión SIA, en la cual se evidenció una mayor floculación en la región inferior del cilindro.

B. Caracterización fisicoquímica.

Con el fin de verificar que la emulsión formulada fuera de tipo W/O, se aplicaron dos pruebas: *1)* Prueba de dilución en agua. *2)* Prueba de conductividad.

En la Fig. 3, se muestran los resultados de la prueba de dilución y el tamaño de gota de cada emulsión W/O formulada. Se observa que las gotas de cada una de las emulsiones manifiestan cierta estabilidad al ser depositadas en una muestra de agua (permanecen suspendidas y contraídas en la superficie). Esta observación cualitativa indica que las gotas son más afines a la fase oleosa que a la acuosa, confirmando que las emulsiones obtenidas son de tipo W/O.

También se aprecia en las imágenes de la Fig. 3, el tamaño de las gotas de las emulsiones formuladas está en el orden de menos de 10 μm. Esto justifica la estabilidad de la emulsión, así como el tipo de emulsión según el tamaño de gota: macroemulsión [28].

En la medida de la conductividad de las emulsiones formuladas se obtienen valores nulos para cada una de ellas; el valor de la conductividad de la fase predominante (oleosa) coincidió con el de la emulsión [12]. Este resultado, junto con

el de la prueba de dilución, permite concluir que las emulsiones son W/O.

Realizadas las emulsiones W/O formuladas y verificada su estabilidad, estas se caracterizaron en función de su densidad aparente y viscosidad referencial. Los resultados obtenidos, se presentan a continuación en la Tabla V.

TABLA V
PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES W/O FORMULADAS.

Emulsión W/O estable	SNI	SA	SIC	SIA
Densidad aparente (g/ml) ± 0,0004	0,8601	0,8627	0,8618	0,8646
Viscosidad referencial (adimensional) ± 0,07	2,57	2,48	2,59	2,54

Se puede observar, que los valores obtenidos de densidad aparente promedio para cada una de las emulsiones formuladas no difieren significativamente entre sí (0,86 g/ml) y son intermedios respecto a los valores experimentales de densidad de la parafina líquida (0,8349 ± 0,0004) y del agua destilada (0,9924 ± 0,0004).

Con relación a la viscosidad referencial, los valores obtenidos se encuentran entre 2,48 - 2,59 (–); estos resultados son lo esperado, dado que la proporción de fases es la misma entre las distintas emulsiones, lo que denota poca influencia en estas propiedades del surfactante empleado.

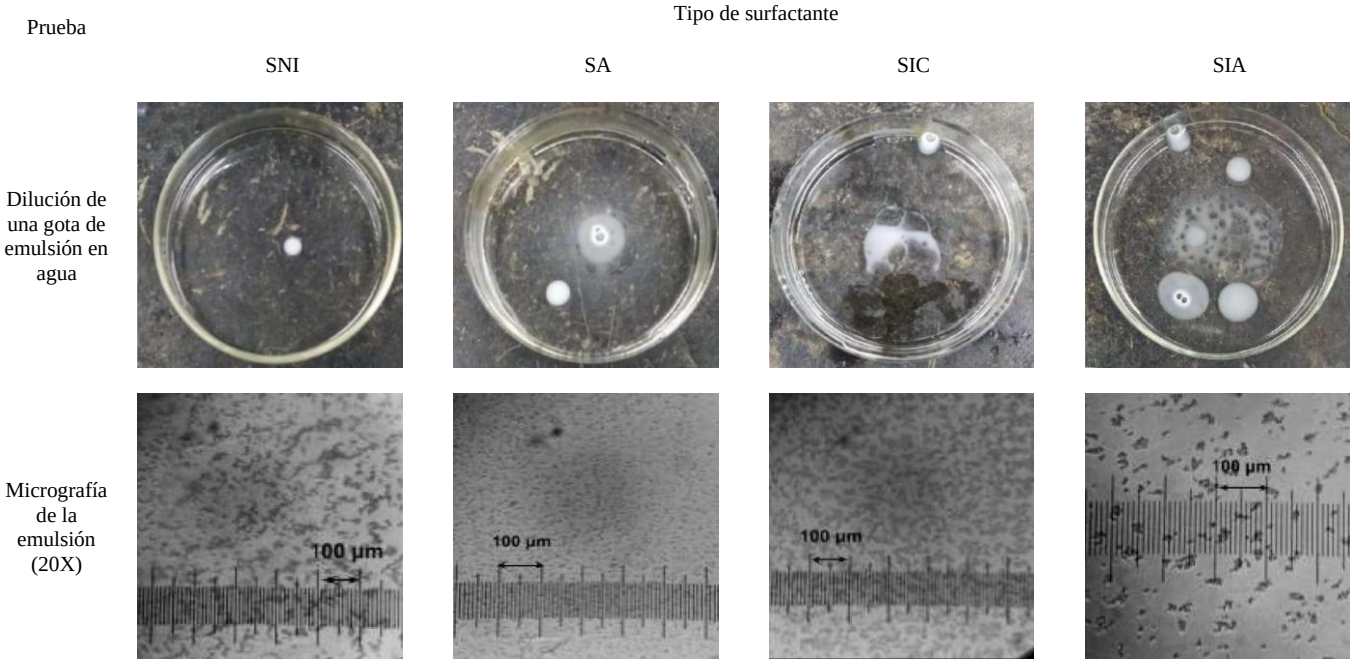

FIG. 3. PRUEBA DE DILUCIÓN EN AGUA Y TAMAÑO DE GOTA DE LAS EMULSIONES W/O FORMULADAS.

IV. CONCLUSIONES

Es posible formular emulsiones W/O fluidas y estables empleando surfactantes de distinta naturaleza: Span 80 (no iónico), lecitina de soya (anfotérico), lecitina de soya con fase acuosa ácida (catiónico) y lecitina de soya con fase acuosa básica (aniónico), con una relación de fases aceite/agua de 5,67, 4%v/v de surfactante, y 4% v/v de sec-Butanol como co-surfactante, siendo caracterizadas con una densidad de 0,86 g/ml, una viscosidad relativa de 2,5 (–) y un tamaño de gota menor a 10 µm.

Las emulsiones formuladas son el punto de partida para el estudio de la desestabilización de las emulsiones W/O, lo cual puede permitir evaluar cual tecnología es mas eficiente en función del tipo de surfactante presente en la emulsión W/O.

REFERENCIAS

[1] Ushikubo, F. Y., & Cunha, R. L. (2014). Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions. Food Hydrocolloids, 34, 145–153. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.016

[2] Velayati, A., & Nouri, A. (2022). Physical features' characterization of the water-in-mineral oil macro emulsion stabilized by a nonionic surfactant. Journal of Dispersion Science and Technology, 43(8). https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1848574

[3] Dzygiel, P., & Wieczorek, P. (s/f). Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilisers. Journal of Membrane Science, 172(1–2), 223–232. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00330-6

[4] Morales, C. J., Riebel, U., Guzmán, N., & Guerra, M. (2009). W/O Emulsions: Formulation, Characterization and Destabilization [Brandenburg University of Technology]. https://core.ac.uk/download/pdf/33428703.pdf

[5] Contreras, R. (2015). Mejoramiento de la estabilidad de la emulsión empleada en el proceso de aquaconversión [Universidad de Carabobo]. http://mriuc.bc.uc.edu.ve/bitstream/handle/123456789/4849/rcontreras.pdf?sequence=3

[6] Lendínez, M. (2015). Estudio de emulsiones altamente concentradas de tipo W/O: relación entre tamaño de gota y propiedades. [Universitat de Barcelona]. https://www.tesisenred.net/handle/10803/301276?locale-attribute=es

[7] Vieira, N., Bizarre, L., Monte Verde, W., Casas, A., Souza de Castro, M. (2025) Rheological behavior of the stable water-in-oil emulsion associated to water droplets arrangement. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Volume 707. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135512.

[8] Hong, X., Shu, M., Zhou, Y., Li, J., Li, J. (2025). Nanocellulose improves viscoelasticity and freeze-thaw stability of water-in-oil emulsion gels. Food Chemistry. Volume 482. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.144179.

[9] Birdi, K. S. (2016). Handbook of Surface and Colloid Chemistry (4a ed.). CRC Press.

[10] Schramm, L. L. (2014). Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols (2a ed.). Wiley-VHC.

[11] Tadros. (2016). Emulsions. Formation, Stability, Industrial Applications. (1a ed.). De Gruyter.

[12] Salager, S. (1997). Influencia de la Posición del Agitador y de la Agitación sobre la Formación y Evolución Incipiente de una Emulsión [Universidad de Los Andes]. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/97_PG_Salager_SE.pdf

[13] Badolato, G. G., Aguilar, F., Schuchmann, H. P., Sobisch, T., & Lerche, D. (2008). Evaluation of Long-Term Stability of Model Emulsions by Multisample Analytical Centrifugation. Progress in Colloid and Polymer Science, 134, 66–73. https://doi.org/10.1007/2882_2008_076

[14] Sarkar, R., Pal, A., Rakshit, A., & Saha, B. (2021). Properties and applications of amphoteric surfactant: A concise review. Journal of Surfactants and Detergents, 24(5), 709–730. https://doi.org/10.1002/jsde.12542

[15] Salager, J.-L., Forgiarini, A. M., Márquez, L., Manchego, L., & Bullón, J. (2013). How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures. Journal of Surfactants and Detergents, 16(4), 631–633. https://link.springer.com/article/10.1007/s11743-013-1485-x

[16] Salager, J.-L., Anton, R., Andérez, J., & Aubri, J.-M. (2015). Formulación de microemulsiones por el método del HLD. Cuadernos FIRP. https://es.firp-ula.org/formulacion-de-microemulsiones-por-el-metodo-del-hld/

[17] Azevedo, M. C., Meza-Fuentes, E., & Rodríguez-Ruiz, J. (2012). Propiedades interfaciales del surfactante PDMS-Peganhídrico maléico-ácido fumárico (PDMS-PEG-AM-AF) en solución acuosa. Revista Colombiana de Química, 41(1), 61–74. https://www.redalyc.org/pdf/3090/309025231004.pdf

[18] PNUD. (2021). LOS ODS EN ACCIÓN. PNUD. https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals

[19] Chain, E., & Kemp, I. (1934). The isoelectric points of lecithin and sphingomyelin. The Biochemical Journal, 28(6), 2052–2055. https://doi.org/10.1042/bj0282052

[20] Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., & Hamza, H. (2003). Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion. Energy & Fuels, 17(1), 1554–1559. http://dx.doi.org/10.1021/ef030113e

[21] Organización Internacional de Normalización [ISO]. (2018). ISO 2555 Plastics—Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions—Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method. Organización Internacional de Normalización [ISO]. https://www.iso.org/standard/70023.html

[22] Brookfield Engineering. (s/f). Brookfield Dial Viscosimeter. Operating Instructions. Brookfield Engineering. https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/manuals/obsolete%20manuals/dial%20m85-150-p700.pdf?la=en

[23] Organización Internacional de Normalización [ISO]. (2016). ISO/FDIS 2811-1 Paints and varnishes—Determination of density—Part 1: Pycnometer method. Organización Internacional de Normalización [ISO]. https://www.iso.org/standard/83323.html

[24] Roth. (2021). Ficha de Datos de Seguridad: Dodecil sulfato de sodio. Roth. https://n9.cl/brdq

[25] Joos, P., Vollhardt, D., & Vermeulen, M. (1990). Interfacial Tension of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions at the Hexane-Water Interface. Langmuir, 6(2), 524–525. https://doi.org/10.1021/la00092a042

[26] Miraglia, D., Rodríguez, J., Minardi, R., & Schulz, P. (2010). Critical Micelle Concentration and HLB of the Sodium Oleate-Hexadecyltrimethylammonium Bromide Mixed System. Journal of Surfactants and Detergents, 14(3), 401–408. https://doi.org/10.1007/s11743-010-1239-y

[27] Peltonen, L., & Yliruusi, J. (2000). Surface Pressure, Hysteresis, Interfacial Tension, and CMC of Four Sorbitan Monoesters at Water–Air, Water–Hexane, and Hexane–Air Interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 227(1), 1–6. https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6810

[28] Salager, J.-L. (1999). Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica. Cuadernos FIRP. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/S747A.pdf.