

080076

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE EL SALVADOR

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

T
541.34
A 157
1750
F. CC. 99
ES 1

Breve Estudio Sobre el Concepto Actual de las Emulsiones

TESIS

Presentada en el Acto Público
de su Doctoramiento

Por

Arturo Avilés



San Salvador, El Salvador, C. A.

1950



UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10123415

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE EL SALVADOR

Dr. CARLOS A. LLERENA

RECTOR

Dr. SALVADOR ARAUJO

SECRETARIO

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

Dr. EDUARDO LEMUS ARCE

DECANO

Dr. ROBERTO ANTONIO MACHADO

SECRETARIO

JURADOS

PRIMER DOCTORAMIENTO PRIVADO

Dr. ELIAS MENJIVAR

Dr. FRANCISCO ALONSO MARTINEZ

Dr. ELISEO VENTURA

SEGUNDO DOCTORAMIENTO PRIVADO

Dr. JULIO CESAR MORAN RAMIREZ

Dr. JORGE ZARATE

Dr. ANTONIO CALDERON MORAN

DOCTORAMIENTO PUBLICO

Dr. JULIO CESAR MORAN RAMIREZ

Dr. FRANCISCO ALONSO MARTINEZ

Dr. CARLOS A. CRUZ

DEDICATORIA

A la memoria de mi madre

Doña LUCILA DE AVILES

A la de mis hermanos fallecidos

SOFIA, ALFREDO y FEDERICO AVILES, h.

A mi padre

Don FEDERICO AVILES

A mis hermanos

A mis familiares, profesores y amigos

Agradecimientos sinceros a

LABORATORIOS "ARSAL"

ARTURO AVILES.

ACTA DE APROBACION DE LA TESIS

Nosotros, los abajo firmantes, Presidente y Vocales que integramos el Tribunal de Doctoramiento Público, en la Facultad de Química y Farmacia, nos hemos reunido en el Decanato de dicha Facultad, a fin de dictaminar sobre la Tesis presentada por el Br. ARTURO AVILES e intitulada "BREVE ESTUDIO SOBRE EL CONCEPTO ACTUAL DE LAS EMULSIONES", y encontrando que dicha Tesis reúne los requisitos exigidos por el Art. 151 de los Estatutos Universitarios vigentes, APROBAMOS POR UNANIMIDAD DE VOTOS la Tesis anteriormente citada.

En fe de lo cual firmamos la presente, en la ciudad de San Salvador, a las diez horas del día veinte de Febrero de mil novecientos cincuenta.

Julio César Morán Ramírez,
Presidente.

Francisco A. Martínez,
Primer Vocal.

Carlos A. Cruz,
Segundo Vocal.

INTRODUCCION

La razón que me ha impulsado al desarrollo de este tema es su gran actualidad y el conocimiento relativamente reducido que de él se tiene en la actualidad.

Gracias a la gentileza de los laboratorios "ARSAL", he podido darme cuenta del enorme progreso de la industria farmacéutica en el campo de las emulsiones en los últimos tiempos.

Los modernos emulsificantes Tweens y Spans han sido últimamente introducidos de una manera amplísima en la industria de las emulsiones, así como también los jabones derivados de las aminas y los llamados compuestos "carbowax".

Desde luego, este tema requiere la adquisición de algunos conocimientos que he logrado leyendo folletos, revistas, libros y boletines farmacéuticos de los Estados Unidos, que es sin lugar a duda el país más avanzado en el aspecto industrial farmacéutico.

Hoy día los emulsificantes modernos se les dá gran beligerancia no sólo por su aplicación en emulsiones medicinales, sino por su aspecto industrial, utilizándolos en la fabricación de pastas lustrantes, jabones, cremas y cosméticos.

Suponemos que por ser tema de actualidad, acarreará algún beneficio a la industria farmacéutica nacional, que gracias al esfuerzo de algunos de nuestros profesionales, está tomando el auge que merece en este país, donde la industria farmacéutica está todavía en ciernes.

EMULSIONES

Ya es conocido que el aceite, la cera o la grasa, no se disuelve en el agua. Es posible, sin embargo, preparar mezclas estables de dichos materiales en agua, incorporándoles un agente superficial activo llamado emulsificador, el cual guarda un líquido más o menos permanentemente disperso en el otro.

Dos líquidos, los cuales, bajo condiciones normales, son insolubles uno en el otro, pueden así ser dispersados por la acción de un agente emulsificante, en una mezcla íntima llamada emulsión.

La leche es un ejemplo de una emulsión en la cual el agente emulsificante está presente por naturaleza. En la mayor parte de las emulsiones industriales, el agente emulsificante tiene que ser agregado.

La palabra emulsión cubre un vasto número de productos en ambos usos, el industrial y el casero. Alimentos tales como la mayonesa y las salsas son emulsiones, así como la mayor parte de ungüentos, cosméticos y cremas de afeitar. La leche es una emulsión de manteca en flúido acuoso; la mantequilla, una emulsión de flúido acuoso en manteca.

En la industria textil las emulsiones sirven como aceites para tejer, lubricantes, agentes limpia manchas y jabones de dry cleaning. Los regadores de insecticidas, lustradores de metal y pisos, revestimientos y limpiadores de cueros, muebles y automóviles, son usualmente emulsiones.

La característica común de las mismas descansa en el hecho de que son mezclas estables e íntimas de un material aceitoso en el agua.

Las emulsiones pueden variar de color dependiendo de los ingredientes emulsificados y del emulsificador usado; pueden también variar de consistencia; así encontramos emulsiones formadas de líquidos móviles, sólidos suaves o firmes.

Cuando una emulsión es examinada al microscopio, se ve que consiste en un líquido medio en el cual están suspendidas gotitas diminutas de un segundo líquido. Cuando el medio es el agua y las gotas son aceite, la emulsión es llamada del tipo "aceite de agua", ésta es fácilmente diluida con más cantidad de agua; si el caso es al contrario esto es, que el agua esté dispersada o suspendida en el aceite, entonces la emulsión pertenece al tipo "agua en aceite" y puede ser más diluida solamente con aceite. La farmacopea de Estados Unidos y el Formulario Nacional, sin embargo, han limitado el alcance de este último término, únicamente para incluir aquellas preparaciones líquidas que contienen aceite disperso en un medio acuoso y que son aplicadas para el uso interno. Las emulsiones de "agua en aceite" y las de "aceite en agua" que son para el uso externo, se clasifican entre los linimentos.

HISTORIA

De acuerdo con Lee, el sustantivo emulsión no se presenta en el latín clásico, pero fué introducido en la literatura farmacéutica en el siglo XVII. Se deriva de la palabra emulgeo, que significa sacar la leche, ordeñar y está siendo usada en los tiempos modernos, tanto en sintáxis figurada, como en su más amplio sentido. El término emulsión fué desde entonces generalmente aplicado a cualquier líquido semejante a la leche. No todas las preparaciones que tienen apariencia lechosa fueron consideradas como emulsiones, así por ejemplo, ciertas sustancias que se parecen mucho a la leche, como las lacas de bismuto, las sulfurosas y las de magnesio, que son preparaciones que contienen suspensiones de bismuto, de azufre y de hidróxido de magnesio, respectivamente, fueron designadas con el nombre de "Lacas". El término emulsión fué aplicado para las suspensiones más estables, que resultan cuando la semilla contiene grasa, albúmina y constituyentes mucilaginosos, o sólo estos últimos compuestos diluidos en agua. Estas preparaciones fueron nombradas "emulsiones naturales", después que se pudo saber que el aceite de almendras puede ser emulsificado por trituración con goma y agua. Este último tipo de estas preparaciones se conoce con el nombre de "emulsiones artificiales".

Las emulsiones en el pasado han sido divididas en diversas clases: naturales y artificiales; y verdaderas y falsas. Existieron, sin embargo, diferencias de opinión al respecto de las preparaciones incluidas en el grupo de las emulsiones naturales. Potter considera como emulsiones naturales aquellas que existen en la naturaleza, como la leche, la yema de huevo, el jugo lactoso de las plantas, y las mezclas formadas por goma o resinas tales como la goma amoníaco, mirra o azafétida; por consiguiente las dividía en tres clases en vez de dos: 1ª emulsiones naturales; 2ª emulsiones de gomo-resinas; 3ª emulsiones ocelosas y artificiales.

INGREDIENTES DE EMULSIONES

Tres ingredientes son los necesarios para hacer una emulsión:

- 1º—El material insoluble a ser emulsificado
- 2º—El agua, y
- 3º—El agente emulsificante.

Este agente emulsificante puede ser la goma, un amino jabón, o un coloide similar que permita que se verifique la emulsión y le dé estabilidad.

Para obtener una división muy fina de líquido disperso, es obvio que se requiera agitación durante la preparación de la emulsión. Por otra parte el agente emulsificante es necesario para disminuir la tensión superficial, de tal modo que pueden ser formadas gotitas muy finas, teniendo, por consiguiente, una tendencia muy restringida a recombinarse. Al mismo tiempo el agente emulsificante forma una película que rodea a cada partícula, la cual mecánicamente les impide juntarse con las otras. La uniformidad y estabilidad de una emulsión, por consiguiente, dependen grandemente de la efectividad del agente emulsificante.

En general cualquier producto o mezcla de productos que sean insolubles en agua, y puedan ser licuados debajo del punto de ebullición de la misma, pueden ser puestos en forma de emulsión.

Entre los materiales usuales que son así dispersados se incluyen: hidrocarburos aromáticos y solventes clorados; aceites hidrocarbonados, aceites animales y vegetales; ceras y mantecas; grasas y asfaltos. A muchas de estas mezclas pueden agregarse ciertos sólidos como polvos y

sustancias raspantes. Como regla: los más altamente refinados y los que contienen mayor número de impurezas son los más fácilmente emulsificables.

La pureza del agua usada produce un gran efecto sobre la estabilidad de las emulsiones, así como cualquier electrólito soluble presente, afectaría la estabilidad del producto.

Las emulsiones hechas con agua corriente, se usan dentro de un tiempo relativamente corto, porque el uso de estas aguas contribuye al rompimiento de la estabilidad de la emulsión; pero en las que deben ser permanentes como los cosméticos y lustrantes, el uso de agua destilada es el indicado.

Los jabones aminados son usualmente preparados con ácido oleico o esteárico, porque estos ácidos grasos son fácilmente obtenibles. El ácido oleico se usa en la emulsión de líquidos o ceras, cuando se desea obtener una emulsión de baja viscosidad; el esteárico, es más efectivo en las ceras y sustancias viscosas y puede ser usado en solventes, emulsificantes y aceites en los cuales se desea un alto grado de decoloración y desodoración. Es también posible usar otros ácidos grasos tales como el linoleico u otros ácidos aceitosos del reino vegetal.

Las aminas son particularmente bien adaptables a la preparación de emulsiones comerciales. Ellas simplifican la técnica de las emulsiones y pueden prepararse excelentes productos con seguridad y facilidad sin necesidad de una práctica larga. Muchos métodos bastante generalizados de emulsificación han sido desarrollados que son adaptables a casi todas las variedades de problemas de emulsión. Además hay usualmente cierta economía al usar aminas para este propósito.

MÉTODOS DE EMULSIFICACION

La manufactura de emulsiones va invariablemente acompañada de cierta cantidad de experimentación de parte del operador, a fin de producir una emulsión que sea estable y capaz de permanecer así por un tiempo más o menos razonable. Buen número de métodos pueden ser empleados para emulsificar los tantos ingredientes insolubles en agua.

Estos métodos difieren de acuerdo con el agente emulsificante. El agente emulsificante escogido, a su vez, depende de la sustancia que se va a emulsificar y el propósito para el cual la emulsión se requiere, esto es, cuando se destina para el uso interno o externo, o cuando es "aceite en agua" o "agua en aceite" la emulsión deseada.

Entre los métodos seguidos en la preparación de emulsiones se encuentran los de la goma (que son los más antiguos, y, por consiguiente, los menos usados en la actualidad), aquellos en los que se emplean los jabones aminados, y por último los seguidos para emulsificar con los modernos emulsificadores, los llamados Tween y Span.

A continuación detallamos los métodos de la goma:

METODO DE LA GOMA SECA

(Método Continental)

El proceso de este método está basado en la formación de una emulsión primaria, la cual es preparada con proporciones definidas de aceite, agua y goma. Después de formada una emulsión primaria, puede ser diluida sin mucho peligro de que se rompa la emulsión. Este método es tan conocido como el de 4-2-1 de la proporción de aceite, agua y goma usada en la preparación de la emulsión primaria. Las proporciones de agua, aceite y goma son las siguientes:

| | | | |
|-------------------|----|---------|--------|
| Aceites fijos | 4, | agua 2, | goma 1 |
| Aceites volátiles | 4, | agua 4, | goma 2 |

PROCESO.—Cuatro partes de aceite y una parte de goma en polvo son trituradas en un mortero seco hasta que se mezclan completamente. Una trituración posterior del aceite y la goma solos no es necesaria y únicamente retarda la preparación. Algunos autores incluyendo a Bentley, establecen que el aceite y la goma solos no deben ser sujetos a una trituración muy prolongada porque las partículas de goma quedan impregnadas tan íntimamente de aceite, que el agua no las puede alcanzar. Husa, sin embargo, ha mostrado que la trituración prolongada no produce efectos contrarios a la emulsión, pero es una parte del proceso que únicamente consume tiempo y no mejora la calidad de la emulsión. En cambio si se agregan dos partes de agua de una vez, y se tritura la mezcla rápidamente, la mezcla de aceite en unos pocos segundos se vuelve pasta homogénea. El mismo Husa continúa afirmando que por lo menos 5 minutos de vigorosa agitación son necesarios en esta fase para reducir los glóbulos de aceite al tamaño mínimo. El resto, es decir el agua, se agrega en pequeñas porciones a través de toda la mezcla. Después que la emulsión primaria ha sido diluida cualquiera otro ingrediente, tales como jarabes, esencias y líquidos alcohólicos, pueden ser agregados gradualmente bajo una continua trituración.

METODO DE LA GOMA HUMEDA

(Método Inglés)

En este método las proporciones de aceite, agua y goma necesarias para formar la emulsión primaria, son las mismas que las usadas para el método de la goma seca. La diferencia está en el proceso.

PROCESO.—Se colocan en un mortero 4 partes de goma y se le agregan 2 partes de agua, triturando hasta que la goma se ha disuelta hasta formar un mucilago. Entonces, triturando continuamente, se agrega el aceite muy lentamente, poniendo especial interés en que cada porción de aceite esté completamente dispersada antes de agregarse la próxima porción. Cuando ha sido incorporado casi todo el aceite, la mezcla puede tender a coagularse y no absorbe el aceite muy rápidamente. Si esto ocurre, debe agregarse agua en pequeñas cantidades y la trituración se continúa hasta que la mezcla es nuevamente homogénea. Cuando el aceite y el agua necesarios para formar la emulsión primaria han sido agregados, la trituración debe continuarse por 3 a 5 minutos más. La emulsión primaria, entonces es diluida con agua y llevada a una probeta graduada; el mortero se lava con otra cantidad de agua y finalmente la mezcla se ajusta a volumen.

Parece haber un desacuerdo entre varios autores acerca de los méritos de estos métodos. Bentley, por ejemplo, afirma que "el éxito es mucho más seguro con el método inglés, siempre que el aceite se agregue en pequeñas cantidades y las causas del fracaso mencionadas en el método de la goma seca, han sido excluidos". Arny, al contrario de Bentley, afirma: "Este método es lento e incierto y no puede ser comparado en efectividad al método de la preparación de las emulsiones obtenidas con el método continental". El mismo Arny aclara también, sin embargo, que el método inglés "presenta la ventaja de que una cantidad comparativamente grande de aceite puede ser emulsificada por una cantidad relativamente pequeña de goma. Husa, por otro lado afirma que: "la creencia comúnmente aceptada de que una cantidad pequeña de goma puede emul-

sificar una cantidad grande de aceite, cuando se usa el método inglés, no puede ser cierto, ya que este método no demuestra alguna ventaja sobre el método continental, con respecto a la amplitud de la emulsión"; otros tantos autores parecen estar de acuerdo, sin embargo, que el método inglés para preparar emulsiones es aburrido y tardadísimo en comparación con el método continental. Parece no haber ningún acuerdo de las ventajas del método continental.

Las emulsiones, cuando son preparadas convenientemente, deben ser en apariencia, de un blanco puro, no deben de formar película superior; pero en caso de que aparezca, debe ser fácilmente dispersada con una ligera sacudida. El mortero en el cual se preparan las emulsiones de aceite y agua, no debe de mostrar señales de restos oleosos y deben ser fácilmente lavables con agua.

La imposibilidad de obtener emulsiones satisfactorias por estos métodos puede ser debida a cualquiera de las razones siguientes:

- 1^a—El uso de porciones incorrectas de aceite, agua y goma.
- 2^a—La dilución de la emulsión primaria antes de que esté bien formada.
- 3^a—El uso de utensilios mojados para medir aceite, o el uso de recipientes oleosos cuando se va a medir agua.
- 4^a—El uso de un mortero de forma muy cónica o que sea muy pequeño.
- 5^a—El uso de una mano de mortero de cabeza angosta, y por consiguiente, desprovista de suficiente superficie para ejercer una fuerza separadora y
- 6^a—El uso de un mortero que sea demasiado liso, lo que permite a los glóbulos de aceite apartarse o delizarse de la acción separadora de la mano.

Es por esta razón que los morteros de vidrio son menos indicados en la preparación de las emulsiones.

METODO DE LA BOTELLA

Las emulsiones de aceites y otros líquidos volátiles, son generalmente preparados usando el método de la botella, aunque pueden prepararse usando la mano de un mortero.

Como regla, los aceites y líquidos volátiles requieren más emulsificante que los aceites fijos por su menor viscosidad y generalmente se está de acuerdo que no menos de 15 gramos de goma deben ser usados por cada 30 cc. de líquido volátil. En este método los 15 gramos de goma son agitados en una botella seca con 30 cc. de aceite hasta que la goma esté completamente humedecida. 15 cc. de agua son agregados de una vez y la mezcla se agita hasta que la emulsión primaria queda formada. Entonces se agrega el resto de agua lentamente agitando después de cada adición.

Las emulsiones de aceites y otros líquidos volátiles que son preparadas por el método de la botella, no son generalmente tan estables como las emulsiones de aceites fijos; estas preparaciones nunca contienen un porcentaje tan alto de aceite en agua, como las emulsiones de aceites fijos y por esta razón no son tan viscosas, así como el tamaño del glóbulo de la fase dispersa es mucho más grande, por consiguiente el factor principal para mejorar la estabilidad de la emulsión de líquidos volátiles, es aumentar su viscosidad. Esto se puede lograr así:

- 1^a—Agregando a cerca de $\frac{3}{4}$ o de un volumen igual de aceite fijo al líquido volátil antes de emulsificar.

2º—Aumentando la cantidad de agente emulsificante. Algunas veces la goma tragacanto es agregada a la goma arábica para aumentar su viscosidad.

| | |
|-----------------------|------|
| Aceite de comer | 20 |
| Ag. | 100 |
| Goma | c.s. |

En un mortero pulverizador la goma completamente, agregar poco a poco partes iguales de agua y aceite hasta formar un mucílago, después agregar el resto del agua. En este ensayo se emplearon cerca de 20 gramos de goma. La emulsión resultó bastante estable y perfectamente blanca.

| | |
|----------------------------|------|
| Ac. bacalao | 300 |
| Glicerina | 250 |
| Goma tragacanto | 10 |
| Goma arábica | 60 |
| Ag. laurel cerezo | 60 |
| Hipofosfito de cal | 5 |
| Hipofosfito de sodio | 5 |
| Sacarina | 0.30 |
| Ac. salicílico | 0.20 |
| Ag. dest. c.s.p. | 1000 |

En un mortero pulverizar la goma completamente, agregar poco a poco el salic. removiendo con el mixer, agréguese poco a poco el aceite, después también en pequeñas porciones el agua en la que se han disuelto los hipofosfitos y la sacarina; llévase el homogenizador y por último al molino coloidal. Una emulsión blanca y homogénea será el resultado.

EMULSIFICATES MODERNOS MAS USADOS

El desarrollo de la ciencia nos ha llevado a prescindir en la actualidad de los emulsificantes usados hasta hace poco tiempo, tales como la goma, que además de formar emulsiones poco estables, su homonegización, debido a que sus partículas son relativamente grandes, deja mucho que desear. Hoy día se recurre, para formar excelentes emulsiones a ciertos compuestos derivados de las aminas, estos compuestos son los jabones aminados.

JABONES AMINADOS

Ha sido probado que las aminas son particularmente bien adaptadas a la preparación de las emulsiones. Las aminas deben ser consideradas derivadas del amoníaco, en el cual los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por radicales orgánicos. Tienen un olor amoniacal y dan soluciones típicamente alcalinas cuando se disuelven en el agua. Son bases orgánicas que se combinan rápidamente con los ácidos y sustancias ácidas para formar jabones o sales con un grado variable de solubilidad en el agua y en solventes orgánicos. Las emulsiones preparadas con jabones aminados se distinguen por el pequeño tamaño de sus partículas, por la facilidad de preparación, porque no son corrosivas, por su extensa flexibilidad y por su estabilidad al guardarlas por largo tiempo. Únicamente son ligeramente afectadas por las variaciones térmicas. Las emulsiones hechas con jabones aminados son neutras en su reacción. Esta es una

consideración muy importante ya que significa que no serán corrosivas a los metales por su acidez.

La mayor contribución de las aminas en el campo de las emulsiones es la de simplificar la técnica emulsificadora con el resultado de que excelentes productos pueden ser preparados con seguridad y facilidad sin necesidad de un trabajo largo. Un sin número de métodos generales de emulsificación son adaptables a casi cada variedad de problemas de emulsión. Por último, en general hay una gran economía al usar aminas en la preparación de emulsiones.

Los jabones aminados varían en consistencia desde un líquido ligeramente viscoso, hasta sustancias relativamente duras semejantes a la cera. Todo esto depende de la amina y del ácido graso usado.

El color se vuelve algo oscuro de acuerdo con la amina y las tendencias oxidantes del ácido graso usado. Generalmente las sustancias oleaginosas se vuelven de un ámbar oscuro al cabo de pocas semanas de su preparación; pero esto no va en perjuicio de su efectividad. Si se usa un ácido esteárico puro, los jabones blancos se vuelven una crema para tomar un color bronceado al cabo de pocas semanas, dependiendo siempre de la amina usada. Los elementos suaves, particularmente los oleosos, tienen la propiedad excepcional de ser solubles en agua y aceite pudiendo ser incorporados en aceites y solventes orgánicos para formar aceites solubles y jabones de dry cleaning. Entre las propiedades interesantes de los jabones aminados, está la baja alcalinidad de sus soluciones acuosas; los completamente neutralizados como la trietanolamina y jabones combinados de trietanolamina e isopropanolamina, tienen un pH de más o menos 8; aún más, ellos actúan para disminuir la alcalinidad de los jabones de sodio y potasio cuando se combinan con ellos. Los jabones aminados son en su mayor parte solubles en agua y sus soluciones tienen un excelente poder detergente que los acomoda al uso de textiles y cosméticos.

PREPARACION DE LOS JABONES AMINADOS.—Los jabones aminados se forman por la reacción de una amina con un ácido graso. La reacción es de adición y se lleva a cabo sin producción de agua; pero con un pequeño calentamiento, cuando el ácido y la amina se agitan. Con ácidos grasos líquidos tales como el oleico, el linoléico o ácidos grasos de aceite de coco, la preparación se puede verificar a temperatura ambiente. Con ácidos sólidos tales como el esteárico, es necesario fundir el ácido graso juntamente con la amina antes de que la reacción se lleve a cabo. Únicamente los ácidos grasos libres se pueden saponificar, y no es posible, por consiguiente, hacer jabones directamente por la agregación de una amina con grasas no hidrolizables. La pequeña variación encontrada en aminas comerciales junto con la dilución que ocurre cuando la sustancia se guarda en frascos abiertos al aire, tienen algún efecto sobre la preparación de jabones completamente neutros. CUANDO LA FORMULACION DEBE SER EXACTA, ES INDICADO DETERMINAR LA ALCALINIDAD TOTAL DE LA AMINA. Esta se determina pesando la muestra de amina, colocándola en un recipiente conveniente, diluirla en agua y titular con un ácido ya estandarizado, usando como indicador anaranjado de metilo.

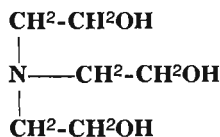
En la práctica de 2 a 5 gramos de amina con 150 cc. de agua, agregar unas gotas de 1:10% de anaranjado de metilo y titular con ClH normal, bastan para el primer cambio de color. El peso equivalente es igual al peso de la amina usada en gramos multiplicada por 1000 y dividido por el número de cc. de ácido usado por su normalidad:

$$\text{PESO EQUIVALENTE} = \frac{\text{peso de la muestra} \times 1000}{\text{N}^\circ \text{ de cc. de CIH} \times \text{N}}$$

Para preparar un jabón neutro es igualmente importante determinar la acidez del ácido graso que se va a usar. Esta generalmente se hace disolviendo la muestra de ácido graso en alcohol caliente neutralizando y titulando la solución en caliente con hidróxido de sodio normal usando como indicador fenolftaleína. Una vez los pesos equivalentes de ambos, la amina y el ácido, han sido determinados, pueden ser calculadas las proporciones exactas por peso para formar lo que se llama un jabón neutro.

El análisis del jabón, después de mezclado, no es tan fácilmente obtenible. Generalmente es suficiente, sin embargo, pesar dos muestras de jabón, disolver una muestra en agua y titular con ácido hasta el punto de neutralización con el anaranjado de metilo; disolviendo la otra muestra con alcohol caliente neutralizado y titular la solución en caliente con una base normal hasta el punto de neutralización de la fenolftaleína. De esta manera puede ser determinada la cantidad de amina y ácido graso y calcular cualquier exceso de ácido graso o amina presente.

TRITANOLAMINA



Es un líquido viscoso con un ligero olor amoniacal. Se caracteriza por su higroscopicidad absorbiendo rápidamente la humedad así como el anhídrido carbónico del aire. Por esta propiedad debe ser guardado en recipientes fuertemente cerrados para prevenir cualquier cambio de su peso equivalente. Además de ser completamente soluble en el agua, es muy miscible en muchos líquidos orgánicos, tales como los alcoholes; pero es insoluble en gasolina, bencina y otros hidrocarburos. La alcalinidad de la trietanolamina es menor que la de los hidróxidos de sodio, potasio o amonio. El pH de una solución al 25% en agua a 20 grados C. es 11.2. Por razón de su baja alcalinidad, la trietanolamina no deteriora los textiles ni es cáustica a la piel.

El producto comercial difiere un poco del compuesto puro, en sus propiedades físicas y químicas, aunque la presencia de mono y dietanolamina rebajan su peso equivalente.

La trietanolamina forma jabones con los ácidos grasos libres en proporciones moleculares directas. El oleato de trietanolamina tiene consistencia de petrolato. Sus soluciones en el agua o en solventes orgánicos tales como la gasolina denotan una marcada propiedad detergente. El oleato de trietanolamina es soluble en agua en todas proporciones; pero no es completamente soluble en gasolina abajo del 2% de concentración. El estearato de trietanolamina es duro, producto blanco que encuentra uso en la preparación de cosméticos. Este jabón es prácticamente neutro y tiene un pH de cerca de 8; está, por consiguiente, libre de irritar la piel o deteriorar los tejidos textiles. Las cantidades usadas para emulsificación son entre 2 y 4% de trietanolamina y de 5 a 15% de ácido oleico

o esteárico, cada uno basado sobre el peso de la sustancia que se va a emulsificar.

Todos los compuestos etanolaminados se preparan calentando el óxido de etileno a presión con una disolución concentrada de amoníaco. Un exceso de óxido de etileno favorece la formación de trietanolamina, en tanto que un exceso de amoníaco, favorece la de la monoetanolamina.

| | |
|----------------------------|-----|
| Acido oleico | 10 |
| Trietanolamina | 4 |
| Aceite de castor | 35 |
| Ag. destilada | 151 |

Mezclar el ácido oleico, la trietanolamina y el aceite, agitar en una copa graduada, remover con el mixer agregando al agua en pequeñas porciones. El resultado fué una emulsión espumosa e incompletamente homogénea, presentaba glóbulos de aceite aún no emulsificado con el agua. Se supone que el fracaso es debido al uso excesivo de trietanolamina. La cantidad de este emulsificante que usualmente lleva una emulsión de aceite de castor es de 2.1%.

| | |
|----------------------------|-----|
| Acido oleico | 8 |
| Trietanolamina | 3 |
| Aceite de castor | 35 |
| Agua c.s.p. | 200 |

Sobre el aceite mezclar el ácido oleico, agregar la trietanolamina y por último el agua en porciones pequeñas agitando con el mixer. Una emulsión blanca y espumosa se forma. Dejar reposar para despumamiento, al cabo de algunas horas reapareció con algunos glóbulos de aceite en la superficie. Al homogenizarla desaparecieron quedando una emulsión aparentemente perfecta, al cabo de algunas horas los glóbulos oleosos reaparecieron en la superficie. Se supone que este resultado es debido a la poca cantidad de emulsificante.

| | |
|----------------------------|-----|
| Aceite de castor | 30 |
| Trietanolamina | 4 |
| Agua dest. | 100 |
| Acido oleico | 10 |

Después de emulsificar resultó un trabajo infructuoso, ya que en el fondo del recipiente se veían claramente glóbulos de aceite no emulsificado.

| | |
|---------------------------|------|
| Aceite mineral | 25 |
| Acido esteárico | 9 |
| Trietanolamina | 5 |
| Agua destilada | 140 |
| Glicerina | 20 |
| Perfume | c.s. |

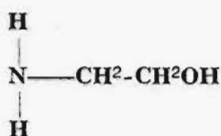
Fundir el esteárico con el aceite mineral, agregar el agua en caliente mezclada con la glicerina y la trietanolamina, remover con el mixer unos minutos. Este ensayo puede aplicarse perfectamente bien a la industria de cosméticos, después de agregarle el perfume el resultado fué de una crema espesa, muy homogénea y de mucha apariencia.

| | |
|--------------------------|---------|
| Acido esteárico | 45 |
| Trietanolamina | 3 |
| Hidrato de potasio | 2 |
| Glicerina | 12 |
| Ag. destilada | 138 |
| Ac. esen. de rosas | VI gts. |

Fundir el esteárico. Por otra parte disolver en el agua la glicerina y la potasa. Agregar al ácido fundido la trietanolamina agitando. Llevar al mixer y agregar a esta mezcla el agua con la glicerina y la potasa calentada a 70°. Resultó una pasta cremosa y espesa. Puede emplearse este trabajo a guisa de vanishing cream.

Estas preparaciones se agitan hasta enfriamiento completo, dejar reposar 24 horas en la basija de preparación; al cabo de este tiempo tomará un color perlado; hasta entonces envasar.

MONOETANOLAMINA



La monoetanolamina es un líquido ligeramente viscoso que tiene un fuerte olor amoniacal. Tiene casi la misma potencia del amoniaco como base y es uno de los compuestos orgánicos más higroscópicos obtenibles. Las soluciones acuosas de los jabones de monoetanolamina tienen un pH ligeramente más bajo que soluciones que contengan una cantidad equivalente de jabón de potasio y sodio; pero un valor ligeramente más alto que una concentración equivalente de un jabón de trietanolamina. Los jabones de la monoetanolamina son solubles en solventes hidrocarbonados y aceites minerales, lo cual permite su uso en la manufactura de aceites "solubles" con un contenido de ácido graso libre muy bajo. Los jabones monoetanolaminados son excelentes detergentes y toleran el agua con un grado regular de endurecimiento. Ellos son, por consiguiente, especialmente indicados para productos que son usados como agentes limpiantes.

ISOPROPANOLAMINA MEZCLADA

| | | |
|--|---|---|
| $\text{N} (\text{CH}^2 \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{CH}^3)^3$ | $\text{NH} (\text{CH}^2 \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{CH}^3)^2$ | $\text{NH}^2 (\text{CH}^2 \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{CH}^3)$ |
| Triisopropanolamina | Diisopropanolamina | Monoisopropanolamina |

La isopropanolamina mezclada contiene aproximadamente 14% de monoisopropanolamina, 43% de diisopropanolamina y 43% de triisopropanolamina. Esta mezcla es ligeramente amoniacal, completamente soluble en agua, pero ligeramente soluble en hidrocarburos. El peso combinado de la mezcla de la isopropanolamina mezclada, es aproximadamente el mismo que el de la trietanolamina comercial, por esta razón, se puede sustituir el peso por peso en la mayor parte de las fórmulas indicadas para la trietanolamina.

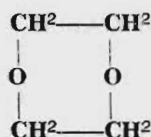
Los jabones de la isopropanolamina mezclada son más solubles que los jabones de etanolaminas en hidrocarburos tales como el aceite mineral, nafta o gasolina. Esta solubilidad creciente permite que el uso de ácido graso libre sea menor en aceites "solubles" y emulsiones. Por últi-

mo a los jabones de isopropanolamina mezclada se les ha encontrado que muestran menos oscurecimiento en color bajo condiciones normales de almacenaje. Aunque se les puede emplear en la mayor parte de los usos en que entran los jabones de etanolamina, su mejor solubilidad en hidrocarburos y estabilidad en color, hace de los jabones de isopropanolamina mezclada de especial interés en aceites "solubles" y emulsiones cosméticas.

| | |
|----------------------------|-----|
| Isopropanolamina | 1 |
| Ac. esteárico | 2 |
| Lanolina | 6 |
| Aceite de almendras | 20 |
| Aceite de parafina | 28 |
| Agua destilada c.s.p. | 100 |

Fundir el ácido esteárico con los aceites y la lanolina; agregar la isopropanolamina y por último el agua calentada a 70° después de agitar con el mixer y homogenizar obtendrá una crema completamente blanca.

MORFOLINA



La morfolina es un líquido incoloro con un fuerte y penetrante olor amoniacal que disminuye grandemente por dilución con agua.

Aunque la morfolina hierve a 128.6 grados C., considerablemente más alto que el agua, la morfolina se comporta muy raro porque sus soluciones acuosas diluidas hierven o se avaporan con poco cambio de su composición. Las soluciones acuosas de morfolina y sus jabones tienen el mismo pH que las soluciones equivalentes de trietanolamina, y es químicamente activa con los ácidos como la etanolamina.

Las condiciones para su uso en emulsiones semejan a las de la trietanolamina.

En muchos productos tales como insecticidas, pinturas emulsificadas, barnices, la capa de emulsión, después de seca, es hidrorresistente, esto es, no higroscópica y no se debe manchar ni separar por el agua. Estas propiedades son difíciles de obtener con los agentes comunes de emulsión. De tentativas para hacer crecer la resistencia del agua de una capa de emulsión, disminuyendo la concentración del agente emulsificador o por el uso de emulsificantes menos activos, ha resultado una disminución de la estabilidad de la emulsión. La morfolina es indicada cuando se desea una capa de emulsión hidrorresistente. La volatilidad moderada de la morfolina es la causa por la cual se evapora gradualmente, llevándose consigo el agua de la capa de emulsión que se seca, dejándolo resistente a cualquier tratamiento subsecuente de agua. Aún más, en técnicas de emulsión, en las cuales los procesos requieren temperaturas alrededor de 100 grados C., no se evapora individualmente de la solución del agua caliente como en el caso de las aminas que hierven a temperatura baja.

| | |
|-----------------------|----|
| Acido esteárico | 35 |
| Cetil alcohol | 3 |

| | |
|---------------------|------|
| Glicerina | 50 |
| Morfolina | 150 |
| Ag. destilada | 150 |
| Perfume | c.s. |

Fundir el ácido esteárico con el cetil alcohol, agregar la morfolina y por último el agua con la glicerina calentada a 70°. Resultará una crema blanca. Esta preparación puede usarse como crema para las manos.

| | |
|-----------------------|------|
| Parafina | 6 |
| Cera blanca | 12 |
| Aceite mineral | 54 |
| Acido esteárico | 1 |
| Borax | 1 |
| Agua destilada | 25.5 |

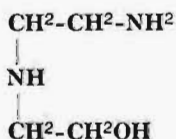
Fundir la parafina, el ácido esteárico, la cera y el aceite mineral al B.M. agregar el agua en caliente con el borax disuelto. Al agitar con el mixer, agregar el aceite perfumado. Resultará una crema bastante espesa y perfectamente blanca.

En este trabajo el borax desempeñó el papel de emulsificante.

| | |
|----------------------|------|
| Cera blanca | 7 |
| Parafina | 10 |
| Ceresina | 44 |
| Borax | 1 |
| Agua destilada | 35 |
| Perfume | c.s. |

Fundir la cera, parafina y ceresina con el aceite mineral al B.M. agregar el agua con el borax disuelto, calentada a 70° removiendo constantemente con el mixer. Una crema blanca resultó que al dejar enfriar por algunas horas se volvió completamente perlada. Nótese que el borax desempeñó el papel de emulsificante, al formarse un jabón con los ácidos grasos de las sustancias empleadas.

AMINOETILETANOLAMINA



Es un líquido higroscópico de una viscosidad media y de un olor ligeramente amoniacal; puede ser considerada como una combinación de la etanolamina y familias aminoetilénicas; como los aminoetilénicos, estos compuestos tienen un grupo amino primario y secundario, su alto punto de ebullición y el grupo hidroxietilénico; por otra parte estas son propiedades comunes a las etanolaminas.

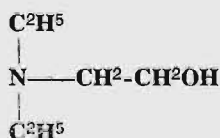
A esta amina no se le ha encontrado una aplicación extensa como ingrediente de emulsión. Un número de ácidos grasos derivados son extremadamente interesantes en el campo de las emulsiones; la "amina 220", es un ejemplo de derivados de ácidos grasos obtenibles de amino etiletanolamina, es el 1-hidroxietil-2-heptadecenil glioxalidina. Este material se prepara por la reacción de una molécula de aminoetiletanolamina con una molécula de ácido oleico. La "amina 220" es soluble en aceites minerales

o vegetales, en soluciones diluidas de aceites minerales y en los solventes orgánicos comunes y es ligeramente soluble en agua. Las soluciones acuosas de esta amina son alcalinas. El pH en una solución al 2% es 10.8. La "amina 220" tiene la propiedad de formar sales con ácidos; pero la propiedad más importante de la amina y sus sales es su habilidad para emulsificar aceites tales como diessel, aceite mineral y vegetal y fenotiazina concentrada. Esta es una propiedad que ha estimulado su uso en tintas para imprenta. Estas tintas con aceite emulsificadas con un 3% de "amina 220" pierden su tendencia de manchar el medio.

La "amina 220" es superior al jabón para preparar estas emulsiones porque sólo una pequeña cantidad es necesaria para emulsificar. Cuando usamos un 12% de jabón, un porcentaje de 1 a 2 de "amina 220" disuelta en aceite mineral y agitada en agua, es suficiente para hacer una emulsión efectiva. La efectividad del combustible diessel contra las larvas de mosquitos y moscas puede ser considerablemente aumentada y la cantidad de aceite requerido puede ser reducido de 40 a 6 galones por acre de agua pantanosa, emulsificados estos aceites con "amina 220". Una característica muy interesante de las emulsiones formadas con "amina 220", es su estabilidad ante la presencia de calcio, aluminio o ácidos fuertes como el ClH al 5%, condiciones que usualmente destruyen las emulsiones ordinarias. Esta estabilidad sugiere el uso de "amina 220" en ciertas aplicaciones tales como en el tratamiento ácido de los pozos de aceite, la protección de los metales anfóteros con emulsiones de ácidos y aceites, o la preparación de cualquiera emulsión bajo condiciones difíciles.

Algunos individuos son ocasionalmente susceptibles a la acción de la "amina 220" sobre la piel, tales individuos deberán evitar su contacto.

DIETILETANOLAMINA
(Dietilaminoetanol)



Otro miembro de la familia de los alcoholes aminados, es la dietiletanolamina, líquido incoloro, soluble en el agua y muy higroscópico.

Los éteres grasos de la dietiletanolamina, tales como el oleato y el estearato, son de un valor particular como agentes emulsificantes para aceites y ceras que son aplicables bajo condiciones ácidas, tal como los compuestos para impermeabilizar textiles.

Se puede emulsificar los aceites "solubles" minerales que rápidamente se dispersan como emulsiones blanco lechosas, cuando son mezcladas en soluciones diluidas de ácidos minerales, usando sólo 1% del éster basándose en el precio del aceite.

Al poco tiempo de destilados los ésteres esteáricos y oleico de la dietiletanolamina son de un olor suave, compuestos oleosos de un color ligeramente pajizo. Son insolubles en agua, pero se disuelven en aceites hidrocarbonados y se diluyen en ácidos acuosos; estos ésteres se obtienen por la reacción del grupo hidroxietil de la etanol amina y el ácido graso, aumentando gradualmente la temperatura de 145 grados C. a 220 grados C. durante un periodo de 2 a 4 horas. Después de desalojar cualquier exceso de amina, el producto puede ser destilado a baja temperatura.

El estearto de dietiletanolamina es un líquido ámbar, el cual hierve

entre los 200 y 215 grados C. a 2 mm. de mercurio y solidifica a 20 grados C. Es insoluble en ácidos diluidos, así como en la mayor parte de aceites solventes. Las sales del estearato de dietiletanolamina pueden ser usadas muy efectivamente en emulsiones conteniendo una fase hidro-ácida y pueden ser obtenidos un sin número de fórmulas de trabajo de las cuales las siguientes típicas:

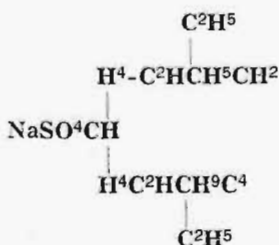
EMULSIONES ACIDO-SOLVENTES.—De 2 a 4 partes de peso del estearato de dietiletanolamina son disueltas en 50 partes de xileno y a esta solución se agrega, cuando se está agitando, 50 partes por peso de ácido sulfúrico diluido al 4%. El resultado es una emulsión blanco lechosa, la cual no debe mostrar tendencia a separarse en 24 horas. Resultados similares pueden ser obtenidos con solución de otros ácidos monobásicos como el ácido clorhídrico o acético.

EMULSIONES ACIDO-ACUOSAS.—Se hace una suspensión con 13 partes de formiato de aluminio en 50 partes de agua, se calienta hasta cerca de 75 grados C.; luego se funden 33 partes de cera de abejas y se mezcla bien con 2.4 partes de estearato de dietiletanolamina. De ahí en adelante la mezcla de cera y estearato caliente se agrega lentamente a la solución de formiato de aluminio mientras se agita vigorosamente. Resulta una pasta blanca suave, la cual es fácilmente diluida en agua. Esta emulsión es estable cuando se diluye hasta el 5% del contenido de cera. En estas preparaciones se puede perfectamente sustituir el acetato de aluminio por el formiato.

EMULSIONES DE ACEITES MINERALES.—De 3 a 5 partes por peso de estearato de dietilatanolamina se disuelven en 50 partes por peso del CIH al 5% hasta que la emulsificación sea completa. El resultado es una emulsión blanca la cual se puede diluir con más CIH si se quiere.

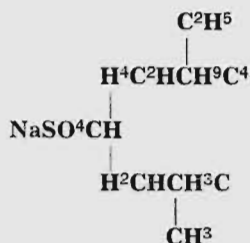
TERGITOL

AGENTE HUMEDCEDOR 7



El tergitol agente humedecedor 7, es una solución acuosa al 25% de sulfato de sodio derivado del 3,9 dietil tridecanol 6. También contiene un pequeño porcentaje de sales y solventes que mantienen baja su viscosidad. El tergitol agente humedecedor 7, es indicado para el uso de soluciones acuosas, las cuales contienen baja concentración de sustancias disueltas, esto es, menos del 1% de ácidos, álcalis, sales, sustancias colorantes o almidones. Bajo estas condiciones es uno de los más poderosos de los agentes humedecedores del comercio. Es un agente emulsificador muy efectivo para sustancias insolubles, solventes de baja viscosidad, tales como la gasolina y tolueno también para solventes clorados.

TERGITOL
AGENTE HUMEDCEDOR 4



El tergitol agente humedecedor 4 es una solución acuosa al 25% de sulfato de sodio derivado del 7-etil-2 metilundecanol-4. También contiene un pequeño porcentaje de sales y solventes para mantener baja su viscosidad. El tergitol agente humedecedor 4 es efectivo en soluciones que contienen del 1 al 5% de ácidos, bases o sales en disoluciones que el tergitol agente humedecedor 7. La selección del emulsificador es relativa al contenido de sustancias disueltas en la base acuosa sin tomar en cuenta su pH.

En las operaciones de la extracción del solvente en la producción de penicilina, se emplea el tergitol agente humedecedor 4 con gran éxito para romper la emulsión acuo-solvente. Cuando la concentración del agente humedecedor es menor del 5% basado en la extracción del solvente forma una emulsión de solvente y agua que no se rompe ni completa ni rápidamente. Sin embargo, cuando la concentración del agente humedecedor es 10% más el solvente y el agua son rápidamente separados en dos capas.

COMPUESTOS "CARBOWAX"

En la preparación de muchos tipos de emulsiones se le debe dar beligerancia a los ésteres de ácidos grasos de los glicoles polietilénicos de los compuestos "carbowax" como agentes emulsificadores y como agentes dispersantes. Estructuralmente los glicoles polietilénicos tienen la fórmula general $\text{HOCH}^2 (\text{CH}^2\text{OCH}^2) \text{X-CH}^2\text{OH}$, de tal manera que cada molécula contiene dos grupos oxhidrúlicos terminales que rápidamente reaccionan con el ácido graso para formar derivados mono y diestres. Por el balanceo adecuado de los pesos moleculares de los glicoles poli-etilénicos y de los ácidos grasos empleados, pueden prepararse agentes emulficadores y dispersantes muy eficientes para muchos tipos de sistemas acuosos. Estos derivados no son ionizables y por tanto no precipitables por agua dura.

Productos tales como el monoestearato y monolaureato de glicol polietilénico 400, son capaces de ser dispersados por el agua por medio del monoestearato u oleato de compuestos "carbowax 1000" y del diestearato de compuesto "Carbowax 1540", que son solubles en agua, están siendo usados ventajosamente para preparar insecticidas, detergentes y emulsiones cosméticas.

TWEENS Y SPANS

Además de los compuestos llamados jabones aminados, se han descubierto otros emulsificantes superiores a éstos porque dan productos aún más estables y el trabajo resulta rápido y económico; estos maravillosos emulsificantes son los llamados tweens y spans.

El tween 20, por ejemplo, es el emulsificante ideal para preparar emulsiones de bálsamo de El Salvador. El proceso a seguir es el siguiente:

| | |
|------------------------------|----|
| Bálsamo de El Salvador | 70 |
| Tween 20 | 30 |

Mezclar en una copa agitando vigorosamente. Agregar 200 cc. de agua destilada y desmineralizada; agitar durante unos minutos con el mixer, pasarla por el homogenizador de mano y por último llevarlo al molino coloidal. Se obtendrá una emulsión perfecta.

A continuación ofrecemos un cuadro de los tweens y span más usados dando detalles de cada uno de estos cuerpos:

| | | p.c. | p.e. |
|----------|---|------|------|
| Span 20 | Sorbitan monolaureato líquido aceitoso | 204 | 226 |
| Span 60 | Sorbitan monopalmitato sólido ceroso | 232 | 249 |
| Span 80 | Sorbitan monooleato líquido aceitoso | 210 | 246 |
| Tween 20 | Polioxietileno sorbitan monolaureato líquido acei- toso | 321 | 346 |
| Tween 60 | Polioxietileno sorbitan monoestearato líquido acei- toso | 285 | 334 |
| Tween 80 | Polioxietileno sorbitan monooleato líquido aceito- toso | 286 | 315 |

NOTA: Las iniciales p.c. p.e. significan punto de congelación y ebullición respectivamente dados en grados C.

| | |
|----------------------|-----|
| Aceite mineral | 80 |
| Span 20 | 7 |
| Tween 40 | 7 |
| Agua destilada | 106 |

Mezclar el aceite con los emulsificantes agitando con varilla de vidrio, después remover con el mixer agregando el agua poco a poco; se formará una emulsión blanca y cremosa completamente homogénea. Podríamos llamar a esta emulsión vaselina hidrolizable.

| | |
|----------------------------|-----|
| Aceite mineral | 80 |
| Span 85 | 7 |
| Tween 81 | 7 |
| Agua destilada c.s.p. | 200 |

Igual preparación que la fórmula anterior. Este trabajo resultó menos cremoso por ser los emulsificantes más solubles en aceite que los usados en el ensayo anterior.

NOTA: Para demostrar que esta emulsión es del tipo "aceite en agua", se tomaron unos cc. de emulsión, que al agregarle clorofila soluble, no se colorearon porque la fase interna es el aceite. En el caso contrario se hubiera visto la emulsión de un verde muy vistoso.

| | |
|----------------------------|-----|
| Kerosene | 6 |
| Aceite de castor | 15 |
| Báls. Salv. | 1.5 |
| Ess. lavanda | 2 |
| Tween 65 | 3 |
| Span 85 | 3 |
| Alcohol | 10 |
| Agua destilada c.s.p. | 100 |

Mezclar los emulsificantes con el aceite de castor, agregar el gas y el Bálsamo de El Salvador, agitar con el mixer agregando el agua y el alcohol en pequeñas porciones; por último la esencia. Este ensayo no resulta aplicable al uso terapéutico por tener un olor pronunciado a gas, se supone que necesita algún aromatizante especial; por lo demás la emulsión resulta bastante estable después de haber sido homogenizada.

| | |
|-----------------------|----|
| Acido esteárico | 25 |
| Span 60 | 20 |

| | |
|----------------------|------|
| Tween 60 | 12 |
| Agua destilada | 143 |
| Perfume | c.s. |

Fundir el esteárico, agregar ambos emulsificantes, agitar con el agua a 70°. Resulta una emulsión cremosa, blanca y muy homogénea.

| | |
|----------------------|------|
| Parafina | 100 |
| Span 80 | 5.50 |
| Tween 80 | 5.50 |
| Agua destilada | 110 |

Fundir la parafina al B.M., agregar el Tween y el Span, agitar con el mixer agregando agua caliente poco a poco. Estas operaciones se hacen cuando la parafina está aún caliente porque de lo contrario corre el riesgo de solidificarse la emulsión. En caso de solidificación se licúa nuevamente con el B.M. Por último se homogeniza. Resulta un trabajo completamente blanco.

Las emulsiones de este tipo se preparan con el agua a 70° para evitar que la diferencia de temperatura provoque el endurecimiento de la parafina. Como regla, en todas las preparaciones de emulsiones hechas con grasas sólidas el agua debe agregarse a una temperatura de 70 a 75° después de licuar el cuerpo sólido.

| | |
|---------------------|-----|
| Kerosene | 32 |
| Span 20 | 4 |
| Tween 80 | 4 |
| Ag. destilada | 160 |

En una copa graduada medir el gas, agregar agitando con una varilla el tween y el span, agitar con el mixer agregando el agua en pequeñas porciones, después homogenizar. Resultará una emulsión de gas blanca y muy homogénea.

APARATOS USADOS EN LA EMULSIFICACION

Hay un sin número de aparatos usados en la preparación de las emulsiones, algunos de los cuales son adoptados a la producción de pequeñas cantidades, mientras que otros son usados en la manufactura en grandes escalas.

MEZCLADORES

Con el nombre de mezcladores eléctricos (mixer) se conocen ciertos aparatos provistos de un agitador movido por la corriente eléctrica usados en la preparación de emulsiones. El mezclador tipo es el usado para la preparación de espumosos en los bares y refresquerías. El uso de estos aparatos envuelve el peligro de forzar mucho el aire en la emulsión por operar el mezclador a un avelocidad muy alta. Sin embargo, si se trabaja con cautela, se pueden preparar excelentes emulsiones con el uso de estos aparatos.

HOMOGENIZACION Y HOMOGENIZADORES

Las emulsiones preparadas comúnmente contienen casi siempre glóbulos dispersos de diferente diámetro. El proceso por el cual estos glóbulos son subsecuentemente reducidos en tamaño a una pequeña variación de diámetro muchas veces menor que la del tamaño original de la emulsión, se llama homogenización. El principio fundamental de la homogenización consiste en forzar la mezcla que va a ser homogenizada a través de un orificio muy pequeño por medio de una alta presión. Suplido por los

llamados resistentes Baffles, este método se cree que rompe el ingrediente oleoso en gotitas extremadamente pequeñas. Este proceso permite la reducción del diámetro de los glóbulos en un promedio de una a cinco horas. Ordinariamente tienen un diámetro promedio de 10 a 20 micras.

Los homogenizadores de mano, muy corrientes en laboratorios industriales farmacéuticos, prestan mucha ayuda para esta clase de operaciones. Consisten en un depósito de metal, provisto de una palanca que arrastra un pistón, provocando el movimiento giratorio de un disquito metálico que es el encargado de animar el rompimiento de los glóbulos de la emulsión. Estos aparatos son poco usados porque tienen el inconveniente de dar relativamente poco producto. Hoy en día en los laboratorios modernos se recurre a aparatos, que con la ayuda de la corriente eléctrica dan productos excelentes y en pocos minutos se obtiene regular cantidad de producto. Uno de estos aparatos es el

MOLINO COLOIDAL

Estos molinos son llamados coloidales porque reducen las sustancias a una división tan fina, que cuando son suspendidos en agua o en otro líquido se obtiene una solución coloidal. También son efectivos para reducir el tamaño del glóbulo de la fase dispersada de la emulsión. Este proceso, en el uso del molino coloidal, es similar al de la máquina homogenizadora. El mucílago y el aceite son mezclados primero en la máquina

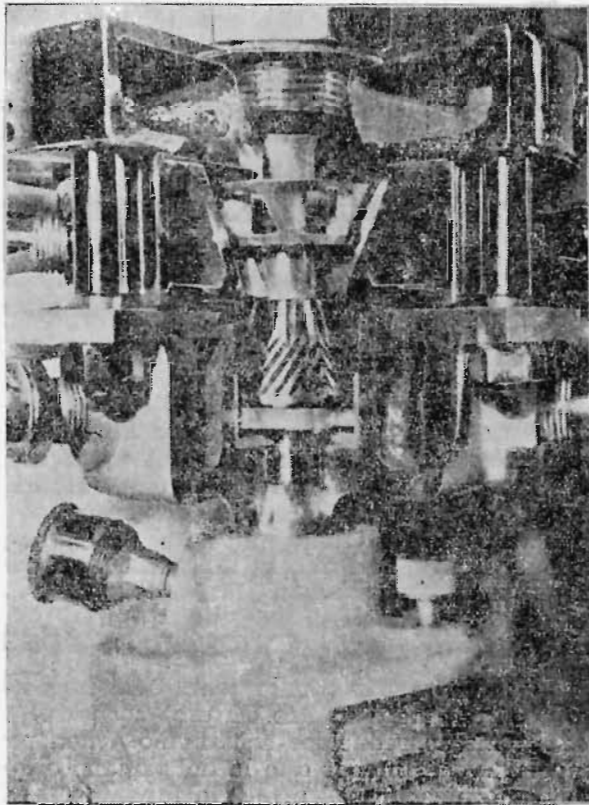


FOTO DEL CORTE DE UN MOLINO COLOIDAL
(Foto cortesía laboratorio "Arsal")

mzcladora (mixer) y después se pasa al molino coloidal. Aunque esto no es necesario en estos molinos la preparación se facilita si es seguido ese proceso. El molino coloidal tiene un micrómetro regulador de suerte que el espacio entre el rotador y el estabilizador puede ser en cualquier tiempo regulado, ya sea que molino esté parado o trabajando. Todos los resortes y válvulas han sido eliminados.

PRINCIPIO DE OPERACION.—El molino coloidal sujeta al material a tres distintas secciones:

- 1^a—La turbina superior gira violentamente y la velocidad del impacto destruye el líquido en pequeños glóbulos.
- 2^a—El material es mecánicamente finamente dividido por los dientes del aparato, y
- 3^a—Es también finamente dividido hidráulicamente por las superficies lisas finas del molino coloidal.

El tamaño de la partícula es controlada por el tamaño del espacio que es regulado por un micrómetro debidamente ajustado. El principio es el mismo para los molinos de todos los tamaños, por consiguiente, una unidad tipo de laboratorio puede trasladarse a términos de unidad de producción. Los molinos coloidales de laboratorios son usados para manufactura en pequeñas cantidades tal como para el uso de hospitales; pero aún no ha sido designado ninguno para uso de una droguería que pretenda expender emulsiones en cantidad, porque su precio es prohibido.

EMULSIONES DE LIQUIDOS DE POCA VISCOSIDAD

El proceso más generalizado de emulsificación y que puede ser usado con éxito para emulsificar la mayor parte de los materiales emulsionables es el de agitar, dentro de una solución de amina y agua, otra de ácido graso y el material a emulsificar. Este proceso ha probado ser el método más práctico de tratamiento para ciertos aceites, para ciertos hidrocarburos tales como la gasolina, nafta, kerosina y bencina; y para muchas de las mezclas de emulsiones tales como cremas lustrantes y cosméticos. También pueden ser emulsificados por este método los aceites vegetales y minerales, pero estas emulsiones son generalmente más estables, cuando se hacen mezclando el ácido graso y la amina con una pequeña cantidad de aceite y luego agitando el agua y el aceite restante alternativamente.

DETERGENTES Y AGENTES LIMPIANTES

El dicloruro de etileno, el aceite de pino y las emulsiones de kerosina, combinan la propiedad de un solvente activo con el efecto detergente de una solución acuosa de jabón. Estos compuestos son de valor en limpiar manchas, en productos textiles y humedecimientos para aplicaciones caseras tales como la limpieza de muebles de madera, alfombras y linóleos.

El solvente presente en estos limpiadores es de valor particular para la disgregación de ciertos materiales como pintura, alquitrán y aceites que son removidos por solución de jabón con mucha dificultad.

Otra ventaja del agua en estos productos es la que ellos pueden ser diluidos a cualquier actividad deseada. Se alcanza una gran economía del desinfectante debido a su alta dilución (1% más o menos) cuando se usa un amino jabón; además la uniformidad y fineza del tamaño de las partículas contribuye a la acción del desinfectante.

SOLVENTES CLORADOS

El empleo de solventes clorados y aceite de pino en el uso de limpieza textil, elimina las manchas de grasa, alquitrán y aceites, cuando los solventes se usan ya sea en baño de limpieza o como prelimpiador. El dicloruro de etileno se usa como agente para limpiar y remover las manchas de alquitrán de las lanas; además este solvente es incorporado en compuestos humedecedores y penetrantes. El éter de dicloroetilo contribuye a la acción de varias soluciones de jabón, particularmente cuando son necesarias altas temperaturas. Cuando se usa en limpieza, ayuda al removimiento de manchas de pintura así como manchas de grasa y aceite en telas. Permanece en los artículos a través del proceso removiendo así cualquier mancha que se haya formado y a menudo evitando la necesidad de limpiar a mano.

Los agentes humedecedores compuestos de dicloroetilo con jabones y aceites sulfonados, son especialmente aplicables al algodón o en el desgomamiento de la seda, estos solventes sirven para aflojar las gomas naturales y materialmente ayudan a la acción del jabón.

SOLVETES HIDROCARBONADOS Y EMULSIONES ACEITOSAS

PROPIEDADES.—Los jabones de trietanolamina producen emulsiones estables de solventes hidrocarbonados del tipo "aceite en agua", los cuales pueden ser diluidos en agua como se desee. Cuando se usan jabones de monoetanolamina en las emulsiones solventes, las emulsiones resultantes son casi siempre del tipo "agua en aceite", que puede ser más viscosa que en el tipo "aceite en agua" del mismo grado de dilución. Cuando se hace este tipo de emulsiones, no se diluye fácilmente con agua, a pesar de que puede ser agregado más aceite o solvente. Sin embargo, después de varios días dicha emulsión puede invertirse al tipo "aceite en agua"; es entonces menos viscosa y más fácilmente diluible en agua.

PREPARACION.—Se pueden preparar dos soluciones que son llamadas "solución acuosa" y "solución oleosa", acatando las siguientes reglas:

- 1^o—Mezclar el solvente con el ácido oleico; como ambos son solubles, se forma una "solución oleosa".
- 2^o—En un recipiente se mezcla el agua y la amina para formar una "solución acuosa" muy clara.
- 3^o—Agréguese toda la "solución oleosa" a la "solución acuosa", agítense vigorosamente y resultará instantáneamente una emulsión muy clara.

Es importante que la agitación sea tan rápida como fuere posible. Una vez formada la emulsión es recomendable continuar esta agitación por un tiempo más o menos corto. Es de advertir que para estas operaciones es necesario un mezclador mecánico o un homogenizador para que resulte un producto de buena calidad.

VARIACIONES.—El tipo de emulsiones de "agua en aceite" puede usualmente ser producido con oleato de trietanolamina, si la cantidad de ácido oleico es aumentada y la proporción de agua o solvente disminuida.

EMULSIONES SOLVENTES

Las emulsiones solventes cloradas son claramente viscosas y permiten aumentar la dilución de agua según se desee. A pesar de que los

jabones son buenos agentes emulsificantes, son descompuestos por trazas de ClH que son lentamente liberadas por la acción del agua sobre los compuestos clorados y, por consiguiente, harán las dispersiones inestables. No pueden ser guardadas indefinidamente debido a su hidrólisis gradual pero son satisfactorias para usar dentro de algunas semanas.

PREPARACION.—En el siguiente método, que ha sido probado ser el más práctico para hacer emulsiones solventes cloradas de buena estabilidad el solvente y el agua son agitados alternativamente dentro del jabón hecho de amina y de ácido oleico. Un batidor mecánico rápido es sugerido para hacer emulsiones estables. Debiera de proveerse de una ventilación adecuada para evitar respirar los vapores desprendidos en el proceso, porque podrían acarrear consecuencias de lamentar.

He aquí el método:

- 1°—Mezclar el ácido oleico, la amina y 1/3 de solvente clorado y agítase hasta que la mezcla sea homogénea.
- 2°—Mézclase enérgicamente, después agréguese lentamente un volumen de agua igual al solvente clorado, hasta que resulte una emulsión espesa y cremosa.
- 3°—Agréguese la mitad del solvente clorado sobre porciones pequeñas de sustancia; después la mitad del agua agitando continuamente.
- 4°—Agregar el resto del solvente clorado y el resto del agua.

La emulsificación es completa cuando el solvente clorado y el agua están uniformemente distribuidos. No es necesaria una agitación prolongada.

VARIACIONES.—Las emulsiones acuosas que se obtienen con éter de dicloroetilo, de cloruro de etileno y otros solventes clorhidrocarbonados pueden ser preparados convenientemente con Tergitol agente humedecedor 7 el cual es un efectivo agente emulsificador, aún en concentraciones tan bajas como 1 ó 2%. Una emulsión puede ser preparada agregándole un solvente clorado a una solución acuosa de 5 a 10% de tergitol agente humedecedor 7 y luego diluida la emulsión con agua hasta que se obtenga la concentración deseada de solvente clorado. En general se ha encontrado que estas emulsiones son menos estables, pero sin la separación durante el almacenamiento, la dispersión puede ser rápidamente restaurada a una completa uniformidad por una leve agitación.

El tergitol agente humedecedor 7 es particularmente adaptable a ciertas condiciones porque no es afectado por el agua dura o por soluciones diluidas de ácidos, álcalis o la mayor parte de las sales.

EMULSIONES DE ACEITES

Un método sugerido para emulsificar aceites, es hacer una mezcla jabonosa de ácido graso y de amina con una pequeña cantidad de aceite y luego agitar el resto del aceite y el agua alternativamente. Este método ha sido particularmente aplicable a ciertos aceites vegetales, animales y aceites hidrocarbonados, pudiendo ser emulsificados formando una solución clara de aceite, ácido graso y amina; esta solución se emulsifica rápidamente con agua.

SOLUCIONES ACEITOSAS INDUSTRIALES

Muchos aceites pueden a satisfacción ser emulsificados por él, uso de amino jabones; dos procedimientos generales son posibles: hacer una emul-

sión concentrada del aceite, jabón y agua; o hacer un aceite "soluble", el cual puede ser adicionado de agua para producir una emulsión cuando se desee. La emulsión concentrada puede prepararse agitando una solución del ácido graso y aceite, en otra de amina y agua; sin embargo, puede hacerse una solución más estable mezclando el ácido graso y la amina con una pequeña parte del aceite y luego agitando el agua y el resto del aceite alternativamente.

Estas emulsiones concentradas, cuando son diluidas con agua, dan productos tan estables como los formados por el procedimiento del aceite "soluble". Las emulsiones aceitosas son usadas en la industria como lubricantes de metales, cueros y textiles, así como en emulsiones de pinturas.

EMULSIONES OLEOSAS

Aunque algunos aceites animales y vegetales se pueden emulsificar por el proceso seguido para los solventes hidrocarbonados, el siguiente proceso produce emulsiones de mayor estabilidad, que pueden ser diluidas sin provocar el rompimiento de la emulsión. Si la emulsión va ser usada como una película protectora, y se desea la impermeabilidad de la película, debe de usarse la morfolina; sin embargo, si la capa protectora va a ser emulsificada nuevamente y removida por lavado con agua, es preferible usar trietanolamina.

ACEITES "SOLUBLES"

El término aceite "soluble" se usa para designar una solución oleosa clara que se emulsifica con sí misma al agregársele agua. Tal aceite "soluble", posee algunas ventajas sobre la emulsión de aceite ordinario. En primer lugar, el aceite "soluble" tiene una buena apariencia, ya que es una solución clara y brillante; aún más porque contiene poca o ninguna agua y el operador sabe exactamente qué cantidad de aceite es el que se está usando. En suma, su reducido volumen disminuye la manipulación, almacenaje y costo de embarque. Finalmente, puede ser usado en aplicaciones importantes. En primer lugar como un aceite, sus propiedades de emulsificación propia son muy valiosas en las siguientes operaciones. Para el proceso de emulsificación. Los aceites "solubles" son usados para lubricar, limpiar los aparatos usados en las operaciones de corte de metales en los talleres mecánicos, para hacer grasas solubles, para lubricar fibras textiles durante el procedimiento del hilado, y para hacer soluciones atomizadoras. También son usados en la preparación de cremas cosméticas.

ACEITES MINERALES SOLUBLES

Los aceites comunes, capaces de ponerse en la forma "soluble" son los aceites minerales de viscosidad media. Algunos aceites vegetales y solventes, sin embargo, pueden ser manipulados por este proceso. Para la preparación de emulsiones de aceites minerales en grandes cantidades, el paso preliminar recomendado es hacer el aceite "soluble". Ha sido probado muy económico por su facilidad de mezcla y por la relativamente pequeña cantidad de agente emulsificante requerido. La acción emulsificadora es producida disolviendo el jabón o compuesto similar en el aceite. Como regla, cuando son usados jabones de sodio o potasio, son necesarios solventes comunes junto con un exceso de ácido graso. Los solventes mutuos comúnmente se evaporan libremente y la totalidad del jabón es en-

tonces evacuada de la solución. Los jabones de amonio son mejores con respecto a la solubilidad en el aceite, pero no poseen estabilidad en el proceso. Los jabones nafténicos y aceites sulfonados son solubles, pero son necesarias grandes cantidades para la emulsión y ambos dan una reacción ácida al aceite.

El oleato de trietanolamina es un constituyente muy útil en los aceites minerales solubles. Es parcialmente soluble en los aceites y raramente requiere más de un pequeño porcentaje del exceso de ácido graso para mantenerlo en solución. Si se formula apropiadamente no habrá separación de jabón y aceite en un recipiente ya sea abierto o cerrado y la cantidad de jabón requerida para producir un buen aceite soluble no es muy alta. Aún más, el aceite es bastante neutral en su reacción y no corroera metales ni tendrá efecto destructivo sobre los tejidos textiles. Finalmente la preparación de los aceites "solubles" con trietanolamina es simple y ni el calor ni equipo especial es necesario. Los aceites de viscosidad media generalmente requieren de 3.5 a 4% de trietanolamina, dependiendo siempre, de la estabilidad deseada en la emulsión. La cantidad de ácido oleico está entre 8 y 11%, variando con el tipo especial de aceite solubilizable. Los aceites de más refinamiento son los que presentan la mayor dificultad para emulsificar. La metiletanolamina, la morfolina, o la isopropanolamina mezclada, pueden ser usadas para hacer aceites "solubles" y frecuentemente producen emulsiones de estabilidad mayor cuando se usa trietanolamina. La cantidad de ácido oleico libre requerida es generalmente menor que la de estas aminas y el contenido total de jabón puede regularmente reducirse para producir emulsiones de excelente estabilidad.

La metiletanolamina es recomendada cuando el aceite "soluble" o su emulsión vaya a ser usada para agentes limpiantes. Sus jabones tienen una acción detergente ligeramente mejor.

Los jabones de metiletanolamina también toleran un poquito más de endurecimiento en el agua que los de trietanolamina.

La isopropanolamina mezclada es recomendada para el uso de aceites "solubles" de parafina blanca, en las que un contenido de ácido graso libre bajo, es especialmente deseado, tanto como un pH bajo en las emulsiones de aceites.

Los aceites vegetales o animales no se vuelven solubles con el mismo éxito que los aceites minerales; sin embargo, buenos aceites solubles de este tipo pueden ser preparados con la morfolina. Con el uso de tal emulsión, debe tenerse en cuenta que la morfolina no debe usarse en la preparación de un aceite soluble que va a ser aplicado como una película protectora que va a ser removida al poco tiempo después de la emulsificación con el agua. La morfolina se evapora de esta película al ser expuesta al aire, de tal manera que la capa de aceite no puede volverse a emulsificar con el agua; en algunas aplicaciones, sin embargo, ésta es una ventaja muy apreciada cuando se desea una película impermeable.

CONCLUSION

Las emulsiones son una forma de incorporar sustancias insolubles generalmente aceitosas en agua, formando mezclas estables, capaces de permanecer en esta forma por un tiempo más o menos largo.

Constituyen las emulsiones un medio de obtención de sustancias medicinales y especialmente industriales.

Con el descubrimiento de los emulsificantes modernos se ha dado un gran paso en la farmacia moderna; sin embargo, aún falta mucho para llegar a una completa organización en lo que respecta al estudio de emulsiones y emulsificantes.

Por los distintos procesos de emulsificación se pueden obtener productos de alguna efectividad y excelencia; pero esperamos que a medida que la ciencia se desarrolle, los expertos en esta rama lograrán obtener emulsiones de calidad inmejorable; indudablemente esto se logrará a base de un estudio concienzudo y sereno.

Son los Estados Unidos de Norte América el país donde el mundo químico y farmacéutico ha puesto sus ojos, ya que está demostrando el más grande adelanto en todas las ramas de laboratorio químico y farmacéutico.

El presente trabajo está muy lejos de ser un estudio completo; pero me cabe la honra de haber puesto en él empeño y constancia.

PROPOSICIONES

| | |
|------------------------------|----------------------------------|
| TECNOLOGIA | Emulsiones |
| FARMACIA QUIMICA ORGANICA .. | Piramidón, antipirina, melubrina |
| FISICA | Termometría |



BIBLIOGRAFIA

Drug & Cosmetic Industry
American Pharmaceutical Association
The Pharmaceutical Journal
American Profesional Pharmacist
Remington's Practice of Pharmacy
Pharmaceutical Dispensing - Husa
American Journal and Pharmacy