

24
55



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LOS
FACTORES QUE INFLUENCIAN
UNA EMULSION COSMETICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO

P R E S E N T A :

Catarino Guzmán López



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTORUCCION	1
CAPITULO I. GENERALIDADES.....	2
CAPITULO II. NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LOS EMULSIFICANTES.....	6
CAPITULO III. CLASIFICACION DE LOS MulsIFICANTES.....	20
CAPITULO IV. TIPOS DE EMULSIONES EMPLEADAS EN COSMETICOS.....	44
CAPITULO V. METODOS Y EQUIPO DE MANUFACTURA PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION.....	52
CAPITULO VI. PROPIEDADES DE UNA EMULSION Y ALTERACIONES QUE PUEDE SUFRIR.....	72
CAPITULO VII. CONCLUSIONES.....	83
CAPITULO VIII. BIBLIOGRAFIA.....	86

I N T R O D U C C I O N

El uso de cosméticos se sigue incrementando día con día, no sólo entre las mujeres sino también entre los hombres. La industria que los produce representa un mercado de miles de millones de pesos que genera una gran cantidad de empleos en muy diversos niveles. La constante demanda de conceptos más sofisticados, más elegantes y con mejor presentación hace que la cosmetología se mantenga desarrollando nuevos y mejores productos y en gran parte de ellos (cremas limpiadoras, cremas de noche, shampoos, enjuagues, acondicionadores, máscaras para pestañas, por mencionar algunos) interviene la preparación de una emulsión como factor determinante del producto.

Es en base a lo anterior que se ha desarrollado el presente trabajo, buscando organizar la información existente, cubriendo lo que es una emulsión, las fases que intervienen en su preparación, los problemas que se presentan en su control y manejo y esperando que éste sirva como orientación para las personas comunicadas con esta industria.

CAPITULO I

GENERALIDADES

GENERALIDADES

Una emulsión es un sistema de dos fases en el cual un líquido está disperso en forma de pequeños glóbulos en el seno de otro líquido. El líquido disperso se conoce como la fase interna o dispersa, mientras el medio de dispersión es conocido como fase externa, fase dispersora o fase continua. Cuando la fase dispersa es aceite y una solución acuosa es la fase continua, el sistema se designa como una emulsión aceite en agua (O/W), cuando el agua o una solución acuosa es la fase dispersa y aceite o un material oleoso es la fase continua, el sistema se designa como una emulsión agua en aceite (W/O). Para propósitos de la industria cosmética, una dispersión debe mantener sus características físicas por un período de 1 a 2 años por lo menos.

La emulsificación es una base sumamente útil en el campo de los cosméticos. Entre otras ventajas permite promover aceptabilidad y elegancia, logra que se realicen, de un modo diferente, combinaciones de ingredientes, favoreciendo el uso de cantidades apropiadas y haciendo que su efectúen estas combinaciones con una considerable ventaja económica. Considerense -- los dos líquidos más frecuentemente empleados, agua y aceite; al agitarse juntos, uno de ellos se dispersa en forma de glóbulos en el otro pero, pasado un tiempo de reposo, ambos se separan nuevamente. Esto se debe a que, al dispersarse a un líquido en el otro, el primero adquiere forma de gotas y se origina un enorme incremento en el área de superficie de la fase dispersa. Este aumento de área se opone a otras fuerzas naturales que tienden a reducir el área al mínimo; aunque por medio de agitación mecánica --

estas fuerzas se pueden vencer lo suficiente como para crear una emulsión temporal, dicha preparación se romperá bajo el efecto de la tensión superficial. Entre dos líquidos no miscibles, a este efecto se le denomina tensión interfacial. Para los líquidos, la facilidad de emulsificación es casi totalmente función de la tensión interfacial; los líquidos con valores bajos se emulsificarán fácilmente, mientras que los de valores altos lo harán con gran dificultad y a expensas de gran cantidad de energía mecánica. Esta tensión interfacial puede ser modificada mediante la introducción, en cualquiera o en ambas fases, de sustancias que son absorbidas en la interfase; tales sustancias normalmente contienen un grupo polar que está unido a una cadena de hidrocarburos y que, por tanto, tienen características hidrofóbicas e hidrofílicas. A estos agentes se les llama emulsificantes. Se ha demostrado que en una emulsión hay una orientación de los grupos polares hacia el agua y de la porción hidrocarbonada hacia el aceite, formando así una película del (o los) agente (s) emulsificante (s) alrededor de los glóbulos dispersos. La capa es tenaz y permanente y la carga eléctrica de la superficie es importante ya que, en presencia de tal carga, las gotas se repelen unas a las otras y tenderán a permanecer dispersas en vez de coalescerse.

Se considera que la estabilidad de tales emulsiones se debe a su balance hidrófilo-lipófilo, que se designa con el término HLB. Se ha desarrollado una clasificación de acuerdo al valor de HLB que permite predecir el comportamiento de un agente surfactante y reducir, en cierto modo, la dificultad en selección de un emulsificante, un agente humectante u otro tipo de agente.

A los emulsificantes de carácter lipofílico se les ha asignado un número - bajo y uno alto a los hidrofílicos. El punto medio de la escala está alrededor de 10 y los valores asignados van de 1 a 40. En este sistema, cuando se usan combinados 2 o más agentes, sus HLB son aditivos en su comportamiento. Por ejemplo: Si tres partes de emulsificantes A con HLB de 8, se mezclan con una parte de B con HLB de 16, el HLB de la mezcla será: $8 - - (0.75) + 16 (0.25) = 6+4= 10$.

C A P I T U L O I I

NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LOS EMULSIFICANTES

NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LOS EMULSIFICANTES

Los emulsificantes son una de las clases de compuestos conocidos como agentes con actividad superficial cuyo singular comportamiento proviene del hecho que combinan ambos componentes, hidrofílico y lipofílico, en una molécula. Ya que los surfactantes combinan dos componentes diferentes, ellos tienden a ser por una parte solubles en agua (parte hidrofílica) y por otra parte solubles en aceite (parte lipofílica). Así, ellos colectan en la interfase de las dos fases, tienden a reducir la tensión interfacial entre las dos fases y promueven la emulsificación.

REDUCCION DE LA TENSION SUPERFICIAL

El uso de la terminología "agente superficial activo", establece que su papel principal es afectar o abatir las tensiones superficial e interfacial en los linderos de las fases. La tensión superficial es la aparente película elástica que se manifiesta como la tendencia de un líquido a contraerse; es numéricamente igual a la energía por unidad de superficie de un líquido, la cual tiende a un valor mínimo.

En muchas aplicaciones, la tensión superficial es un dato útil, aunque en formulaciones de emulsiones su aplicación es limitada. Tensión interfacial es la fuerza requerida para romper la superficie entre dos líquidos inmiscibles, y es de interés en emulsificación porque al bajar la tensión

interfacial entre las dos fases, es mucho más fácil la emulsificación. Cuando los valores se aproximan a cero la formación de la emulsión es espontánea. El coeficiente de extensión (SC), para un medio acuoso sobre una superficie de cera o sobre un aceite, se calcula a partir de la tensión superficial (ST) y la tensión interfacial (IT) (con un aceite dado) por la fórmula siguiente: $SC = \frac{ST - IT}{ST}$ (con un aceite mayor que soln).

Para aplicaciones que requieren buena humectación, normalmente se requiere un coeficiente de extensión mayor que la unidad.

TIPO QUIMICO

La eficiencia del emulsificante parece estar relacionada a otra propiedad, la cual debe nombrarse como tipo químico. Este término se refiere a la familia química o clase a la cual pertenece el emulsificante, mas bien que a su fórmula específica.

ILUSTRACION DE TIPOS QUIMICOS (O FAMILIAS)

A	B
Laureato de sodio	Oleato de litio
Miristato de sodio	Oleato de sodio
Palmitato de sodio	Oleato de potasio
Estearato de Sodio	

C	D ^a
Span 80 (monooleato de sorbitán)	Span 80
Tween (Polioxietileno monooleato de sorbitán)	2/3 Span 80+1/3 Tween 80
G-9446N (Polioxietileno monooleato de sorbitán)	1/3 Span 80+2/3 Tween 80
Tween 80 (Polioxietileno monooleato de sorbitán).	Tween 80

a: Deben ser preparados por mezclas.

SOLUBILIDAD

La solubilidad de un emulsificante es de gran importancia en la preparación de agregados emulsificables. Aquí se requiere que el concentrado permanezca homogéneo por un período indefinido y para una escala amplia de temperaturas.

El emulsificante debe permanecer disuelto durante todas las condiciones de conservación. Es frecuentemente posible aumentar la solubilidad de un emulsificante con un coemulsificante. También, se realiza muy frecuentemente el uso de varios solventes en parejas o cosolventes. El HLB no es lo mismo que la solubilidad, aunque hay mucha relación. Así materiales que tienen valores bajos de HLB tienden a ser oleosolubles y materiales con valores altos tienden a ser acuosolubles. Sin embargo, dos emulsificantes pueden tener el mismo HLB y exhibir diferentes características de solubilidad.

Se reconoce que hay una correlación entre el comportamiento de los surfactantes y sus solubilidades en agua. Por ejemplo, un surfactante acuosoluble o una mezcla de surfactantes acuosolubles se emplea normalmente para preparar una emulsión aceite en agua O/W. También deberá emplearse un surfactante acuosoluble para solubilización y, en casi todos los casos, surfactantes acuosolubles como detergentes. Todos los productos de estas aplicaciones presentan características acuosas, se diluyen favorablemente con agua y conducen la electricidad.

Bajo ninguna circunstancia se emplearía un surfactante oleosoluble (HLB de 3 a 6) para estos propósitos. Sin embargo, será la selección lógica para fabricar una emulsión agua en aceite W/O, acoplar materiales acuosolubles en un aceite, o preparar un detergente para lavado seco.

La limitada solubilidad de los surfactantes tiene mucho que ver con la viscosidad de la emulsión resultante. Es importante tomar en cuenta esta propiedad de insolubilidad, unida a su acción gelificante, al momento de la formulación para todo tipo de surfactante.

Por ejemplo: en cremas y lociones, deben incorporarse ésteres lipofílicos de ácidos grasos, HLB de 3 a 7, de ácido palmítico y ácido esteárico especialmente.

Predominantemente los surfactantes acuosolubles, (HLB 8 a 18) por otro lado, muestran marcada tendencia a gelificar de mediana a altas concentraciones. Este fenómeno es especialmente útil en la formulación de algunos tipos de productos geles limpiadores.

CARGA DE PARTICULA

Los emulsificantes iónicos producen emulsiones que tienen una fase dispersa que exhibe carga de partícula. Esto debe observarse y determinarse por electroforesis. En cambio las emulsiones obtenidas con agentes no iónicos, y sin agregar electrolitos, por lo general no muestran carga de partícula o, si acaso, un pequeño valor de carga.

REACTIVIDAD QUIMICA

Para la mayoría de las formulaciones, un emulsificante debe tener una baja reactividad química, excepto en aquellos casos en los cuales se desea la subsecuente precipitación de la emulsión.

VOLATILIDAD

La volatilidad se considera a veces de interés en formulaciones que confieran resistencia al agua, después que el producto ha sido aplicado. Ejemplos de estos emulsificantes son las aminas y jabones de amonio, en los que una parte es volátil.

Estudiando el fenómeno de la actividad superficial, se ha encontrado que los valores de tensión superficial e interfacial disminuyen con el tiempo. Esto se explica por la migración del emulsificante a la superficie o interfase.

Estos estudios de medición de ambas tensiones se realizan y reportan bajo condiciones estáticas.

El emulsificante, por reducción de la tensión interfacial, promueve la dispersabilidad de las dos fases inmiscibles. Además, esto tiende a dirigir a que una de las dos fases será interna y/o externa. Además el resultado de la estabilidad de una emulsión va a estar directamente influenciado por (a) el grado de combinación del emulsificante y el aceite, (b) la selección básica del emulsificante y (c) la cantidad de emulsificante empleado.

La influencia en el tipo de emulsión está relacionado con el carácter hidrofílico y lipofílico expresado por el emulsificante con respecto a un carácter recíproco del aceite empleado. Estas dos propiedades han sido expresadas por el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) del emulsificante y el HLB requerido del aceite.

Para surfactantes no iónicos los valores de HLB deben calcularse experimentalmente. Las fórmulas para calcular los valores de HLB deben estar basadas ya sea en datos de composición o analíticos. Para la mayoría de los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos, los valores aproximados deben calcularse con la fórmula:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

Donde S = Número de saponificación del éster.

A = Número de acidez del ácido.

Para materiales no iónicos de los que no se tenga un dato exacto del número de saponificación y aquellos en los que el grupo hidrofílico e hidrofó-

bico están unidos a un éter, se emplea la siguiente fórmula:

$$\text{HLB} = \frac{\text{Peso en por ciento del grupo hidrofílico.}}{5}$$

Donde el grupo hidrofílico se define como un hidroxilo, sorbitan o polioxi-etileno.

Davies (2.8) hizo una correlación del valor de HLB y la aplicación de los surfactantes como a continuación se menciona:

VALOR HLB	APLICACION
3.5-6.0	Emulsificante W/O
7-9	Agente humectante
8-18	Emulsificante O/W
13-15	Detergente
15-18	Agentes solubilizante

Un aceite puede, de hecho, tener dos valores de HLB: un valor alto cuando se le requiere para formar una fase dispersa y un valor bajo cuando el -- aceite es la fase continua.

VALORES DE HLB REQUERIDOS

	W/O	O/W	Solubilizante ^a
Alcohol cetílico	-	15	-
Lanolina anhidra	8	12	-
Aceites. Semilla de algodón	-	7.5	-
Esencial	-	-	16.5
Mineral, pesado	4	10.5	-

Vitamina con (grasa o aceites)	-	-	15
Vitamina (grasa libre)	-	-	16.5
Mineral ligero	4	10 a 12	15.5
Petrolato	4	7 a 8	-
Acido esteárico	-	17	-
Esteres	-	-	14
Ceras. Ceras de abejas	5	9	-
Microcristalina	-	9.5	-
Parafina (familia)	4	9	-

^aO/W Solubilizante en agua

Coalescencia. Es un proceso distinto de la floculación (agregación), el cual comúnmente precede a la coalescencia. Mientras la floculación es la acumulación de partículas unidas, coalescencia es la fusión de los aglomerados en una gran gota, o gotas. La coalescencia normalmente se presenta cuando dos líquidos inmiscibles están en contacto, ya que no hay una gran barrera energética que pueda prevenir la fusión de gotas y mantener el volumen original de las fases. Cuando se agrega un agente emulsificante al sistema, la floculación todavía puede tener lugar, pero la coalescencia se reduce a un grado mínimo dependiendo de la eficacia del emulsificante para formar una película interfacial estable. Por lo tanto, es posible preparar emulsiones que presenten el proceso de floculación, sin que se presente coalescencia. La película interfacial que rodea las gotitas actúa como una barrera mecánica, impidiendo la coalescencia de las gotas de la presencia de una capa delgada de fase continua entre la acumulación de partículas unidas.

Entre las propiedades deseables de un agente emulsificante están que tenga (1) actividad superficial y reduzca la tensión superficial abajo de 10 dinas/cm, (2) que sea absorbido rápidamente alrededor de las gotas dispersas como una película condensada no adherente, la cual impedirá la coalescencia, (3) que imparta a las gotitas un potencial eléctrico adecuado de modo que tenga lugar una repulsión recíproca, (4) que aumente la viscosidad de la emulsión y (5) que sea efectivo a una baja concentración. No todos los agentes emulsificantes poseen estas propiedades en igual manera; de hecho, no todo buen emulsificante posee todas estas propiedades. Además, no hay un emulsificante "ideal" porque las propiedades deseables dependen, en parte, de las propiedades de las dos fases.

Tensión interfacial. El abatir la tensión superficial es una manera de incrementar la energía libre de superficie asociada con la formación de gotitas y, por consiguiente, el área de la superficie, en una emulsión, puede reducirse. Asumiendo que las gotitas sean esféricas, se tiene que:

$$\Delta F = \frac{6 \cdot V}{d}$$

Donde V es el volumen de la fase dispersa en ml, y d el diámetro medio de las partículas. Para dispersar 100 ml de aceite (como gotas de 1×10^{-4} cm) en agua cuando $\sigma = 50$ dinas/cm, se requiere una energía necesaria de:

$$F = \frac{6 \times 50 \times 100}{1 \times 10^{-4}} = 30 \times 10^7 \text{ ergs} = 30 \text{ joules o } 30/4.184 = 7.2 \text{ cal.}$$

El sistema tiende a perder este exceso de energía libre de superficie en sus alrededores debido a la coalescencia de las gotitas. Estas aumentan

en tamaño y disminuyen en número hasta que se forma una gran gota. Esta tiene una área mínima de superficie en contacto con la segunda fase y la energía libre de superficie es ahora mínima. Sin embargo, un emulsificante que se absorbe como una monocapa en la interfase, abate la tensión superficial.

Se puede decir que la adición de un agente emulsificante que reduzca la tensión interfacial de 50 a 5 dinas/cm, reducirá la energía libre de superficie de 7.2 a aproximadamente 0.7 cal. De igual manera, si la tensión interfacial se reduce a 0.5 dinas/cm, lo que acontece comúnmente, la energía libre de superficie original se reduce prácticamente a la mitad. Al mismo tiempo que los cálculos muestran de manera simplificante la energía total involucrada en un proceso de emulsificación, también indican que una reducción de la tensión interfacial, por la adición de un agente emulsificante, puede ayudar a conservar el área de superficie generada durante el proceso de dispersión.

Formación de la película. El requerimiento más importante de un agente emulsificante potencial es que forme fácilmente una película alrededor de cada gotita de material disperso. El propósito principal de esta película, la cual puede ser una monocapa, o una multicapa, o una colección de pequeñas partículas adsorbidas en la interfase, es el de formar una barrera que impida la coalescencia de gotitas que están en contacto una con otra. Para que la película sea una barrera eficiente, deberá no ser tan delgada que pueda romperse cuando quede encerrada entre dos gotitas. Si llegara a romperse, deberá tener la capacidad de reformarse rápidamente. La película

deberá, por lo tanto, poseer un grado de elasticidad tal que le permitirá conservar su integridad.

Balance hidrofóbico e hidrofílico de la película interfacial en relación a la fase continua en emulsiones.

Hay tres reglas que gobiernan la fase continua en emulsiones. Estas parecen prevalecer para todos los sistemas de agentes estabilizantes y para diferentes aceites. Se debe recordar que la película interfacial cuenta como una fase al lado de las fases oleosa y acuosa.

- 1.- Si la película interfacial está cargada por adsorción de iones positivo o negativo, o consiste de agentes estabilizantes aniónico o catiónico de cadenas largas hidrocarbonadas presentes en sales diluidas, entonces puede formarse un gradiente de concentración iónico difuso en la fase acuosa de la interfase. Esto da a la gota un potencial zeta. Ya que el gradiente iónico puede sostenerse en altas constantes dieléctricas, las gotas cargadas del mismo signo se repelerán una con otra. Bajo estas condiciones, es necesario que las gotas sean aceite y la fase continua agua. Si este gradiente de concentración se modifica por la adición de sales o agentes químicos tales como los taninos de jabones catiónicos con pelifenoles, etc., se obtiene un ion dipolo o un complejo aminofenólico dipolo.
- 2.- Si la película interfacial del agente o agentes estabilizantes, es más soluble en aceite que en agua, entonces el aceite será la fase continua.

3.- Si la película interfacial es más soluble en agua, o el ángulo formado por una película con aceite y agua en una interfase aceite/agua es mayor con agua que con aceite, entonces el agua será la fase continua.

Si se emplea un solo compuesto como estabilizante para una emulsión, - la solubilidad de éste en el aceite o el agua podrá dar directamente - la información acerca de cual de las dos fases será la fase continua.

Ejemplos interesantes de esta última clase son los compuestos no ionogénicos, tal como la condensación de productos de los alcoholes de cadena larga con óxido de etileno; en el poder acuo-humectante del átomo de oxígeno que equivale a tres grupos $-\text{CH}_2-$ en relación a su poder -- oleo-humectante. Un grupo óxido de etileno que ya contiene dos gru-- pos $-\text{CH}_2-$ equivale a un grupo CH_2 en el radical alcohol de la cadena. Así $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}_3\text{H}$ formará emulsiones agua/aceite, y -- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}_5\text{H}$ formará emulsiones aceite/agua.

Si se emplean dos agentes estabilizantes, uno de los cuales sea oleo-soluble, la fase continua está gobernada por la naturaleza de la monocapa formada en la interfase. Hay, al menos, cuatro posibilidades. Si no se forma algún complejo entre los dos agentes, ya sea el componente oleo-soluble o acuo-soluble permanecerá solo en la interfase por el -- desplazamiento del otro, de acuerdo a la magnitud del abatimiento in-- terfacial de uno u otro. Esto se controla por la concentración reci-- proca del aceite o el agua y su composición química, lo que gobierna - su recíproca adhesión y cohesión a la fase oleosa u acuosa. Si hay -- formación de complejo entre los dos agentes estabilizantes, es común -

que de la mezcla equimolecular la monocapa resultante de la asociación sea más estable que la monocapa de uno de los dos componentes solo. Esto se manifiesta en una muy baja tensión interfacial, gotas de pequeño tamaño, y la formación espontánea de la emulsión. Ahora debe considerarse el balance hidrofóbico/hidrofílico de la monocapa con objeto de establecer cual será la fase continua.

C A P I T U L O I I I

CLASIFICACION DE LOS EMULSIFICANTES

CLASIFICACION DE LOS EMULSIFICANTES

Dada la naturaleza tan variada de los emulsificantes, estos han sido clasificados dentro de diversos grupos:

- 1) Materiales que se encuentran en la naturaleza; en este grupo se hablaría de la lanolina, la cera de abejas (a esta última se le puede incrementar sus posibilidades emulsificantes introduciéndole iones polivalentes como los de calcio), Carbohidratos naturales como la goma de tragacanto y algunos alginatos (derivados de algas marinas), la lecitina (que confiere al huevo su poder emulsificante al hacer la mayonesa) el colesterol (que también se encuentra en la yema de huevo).
- 2) Sólidos finamente divididos: Pickering (2) fue el primero que demostró que polvos sólidos podían estabilizar dispersiones aceite en agua. Hilderbrand y sus colaboradores encontraron que esta capacidad estabilizadora se debía que las partículas de polvo son parcialmente humedecidas tanto por el aceite como por el agua. Si el polvo es preferentemente humedecido por el aceite, entonces el sistema resultante sería agua en aceite, y viceversa. Schulman y Leja reportaron una investigación detallada de la relación existente entre el ángulo de contacto desarrollado por una gota de aceite depositada en una superficie sólida cubierta por un agente anfipático y la estabilización de emulsiones aceite-agua por polvos sólidos (de tamaño apropiado) similarmente cubiertos por el mismo agente. Ellos encontraron que:
 - a) Emulsiones con fase continua acuosa, O/W, se estabilizan por el -

polvo sólido cuando el ángulo de contacto en la interfase aceite/agua/sólido es ligeramente menor que 90° (medido a través de la fase acuosa);

- b) Emulsiones con aceite como fase continua, W/O, se forman y estabilizan por el polvo sólido cuando el ángulo de contacto es ligeramente mayor que 90° ; y que la fase de la emulsión estabilizada por el polvo sólido cubierta por el agente surfactante dado es generalmente opuesta a la que muestra el sistema aceite-agua surfactante solo, sin el polvo sólido. Esto muestra que una inversión de la fase de una emulsión sólido-estabilizada, de un tipo O/W a W/O, puede llevarse a cabo por;
- a) Una substitución de un agente de cadena corta por otro de cadena larga del mismo grupo polar en concentración equimolecular;
- b) Una substitución de un tipo de agente tensoactivo (jabón) por otro (sulfato de alquilo) que tenga un grupo polar de gran capacidad adsorbente y gran poder cubriente, en concentración equimolecular y a igual longitud de la cadena;
- c) Cambios adecuados en la concentración del agente empleado y/o en el área de la superficie sólida disponible para cubrir;
- d) Un incremento de pH de 7 a 12 cuando se emplean jabones carboxílicos de más de 12 átomos de carbono.

La formación de capas altamente hidrofóbicas en la superficie de las partículas de sólido conduce a su dispersión en la fase oleosa (en lugar de su estabilización de la interfase aceite-agua) y origina inestabilidad de la pobre dispersión oleo-continua. La -

penetración de una superficie difusa cubierta por una larga cadena de molécula de alcohol tiene lugar por asociación molecular. Mientras que pocas veces se usan polvos como agentes emulsificantes primarios en emulsiones cosméticas, su presencia en cremas con carga de polvos puede afectar la estabilidad y otras propiedades de la base de la emulsión.

3) Agentes surfactantes.

El uso de surfactantes está bien establecido en productos cosméticos y de tocador, y caen en tres áreas principales, dependiendo de las propiedades surfactantes requeridas:

1. Detergentes. Estos se utilizan cuando el problema principal involucra remoción de manchas, por ejemplo en el caso de shampoos.
2. Agentes humectantes. Se usan cuando se requiere un buen contacto entre una solución y un substrato, por ejemplo algunos colorantes para el cabello y lociones para ondulado permanente.
3. Agentes emulsificantes. Que son los que verdaderamente interesan para el presente trabajo. Dentro de este grupo, se adoptó la subclasificación de acuerdo a la estructura química de sus grupos polares. Con base en este criterio, se consideran cuatro tipos de surfactantes y son: Aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos o anfotéricos.

Surfactantes aniónicos.

Comprende un número de diferentes clases de materiales y están --

caracterizados por su habilidad de formar un ión surfactante cargado negativamente en solución acuosa. Los surfactantes aniónicos están, además, subdivididos de acuerdo a la manera en la cual el grupo aniónico está unido a la parte hidrofóbica de la molécula. A continuación se da una lista de ejemplos típicos de estos materiales.

En esa lista, R corresponde a una cadena hidrofóbica que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, excepto donde se indique otra cosa, y M representa un catión apropiado, comúnmente sodio, potasio, amonio o trietanolamina.

a) Grupos aniónicos unidos directamente a la parte hidrofóbica de la molécula.

Jabones de ácidos grasos	$\text{RCOO}^- \text{M}^+$
Sulfato de alquilo	$\text{ROSO}^- \text{M}^+$
Sulfonatos	$\text{RSO}_3^- \text{Alquilo/M}^+$
Alquil benceno sulfonatos	$\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{M}^+$
Acidos grasos alfa-sulfonilo	$\text{RCHCOO}^- \text{M}^+$
	$\text{SO}_3^- \text{M}^+$
Secundario alquil sulfatos	$\text{RCH}(\text{OSO}_3^-) \text{R}' \text{M}^+$
	(R+R' = 12-18 átomos de C)
Fosfatos de alquilo	$\text{ROPO}_3^{2-} \text{M}^+$

b) Grupos aniónicos unidos a través de enlaces éster.

Sulfatos mono glicéridos	$\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OSO}_3^- \text{M}^+$
--------------------------	---



c) Grupos aniónicos a través de enlaces éter.

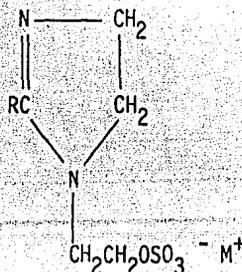


d) Grupos aniónicos unidos a través de enlaces amida



e) Grupos iónicos unidos a través de enlaces amidina.

Imidazol sulfatos



Aunque los surfactantes aniónicos usados en la industria cosmética son -- muchos, son solamente jabones, sulfatos de alquilo y fosfatos los que, --

por lo general, se emplean como emulsificantes.

Los jabones son los más antiguos y también los mejores emulsificantes.

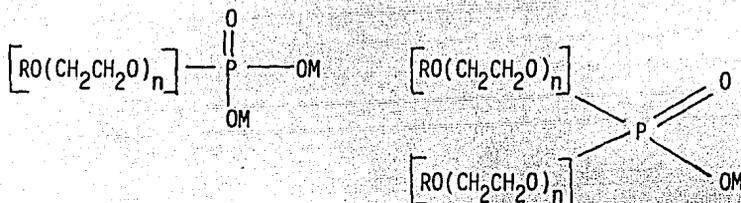
Se usan jabones de sodio y potasio junto con jabones de aminobases, tales como etanolaminas substituídas, para obtener sistemas aceite en agua. Son generalmente formados in situ; el ácido graso en la fase oleosa se adiciona al álcali o base orgánica en la fase acuosa. A menudo el ácido graso es neutralizado solo parcialmente, así que el exceso permanece como parte de la fase oleosa. Un jabón que comúnmente se utiliza es el de sodio de ácidos grasos en la cera de abejas, formado a través de la reacción in -- situ de borax con cera de abejas. Los otros constituyentes de la cera de abejas, principalmente ésteres, actúan como estabilizadores de la emulsión.

Se emplean jabones polivalentes tales como estearatos de magnesio y aluminio para formar sistemas agua en aceite.

Se han utilizado durante mucho tiempo sulfatos de alquilo, tal como sulfato cetílico de sodio, para obtener emulsiones aceite en agua. Para obtener un sistema estable con sulfatos de alquilo, es necesario incorporar - un compuesto polar oleo-soluble tal como alcohol cetílico o colesterol; - lo mismo debe hacerse si se utilizan jabones, aunque en éstos el requerimiento es en menor grado.

Esto da una capa interfacial mezclada con más estabilidad que la de una - simple capa. Las ceras aniónicas autoemulsificantes, por ejemplo Lanete cera SX, cera ciclonete, etc., son generalmente mezclas de un sulfato alquilo de sodio y un alcohol graso libre.

Los emulsificantes fosfatados son de uso reciente, aunque la lecitina, -- que es un derivado del ácido fosfórico, ha sido utilizada como un estabilizador de emulsiones por muchos años. Los de mayor uso son los ésteres ortofosfato de alcoholes grasos polioxietilados, que se encuentran en el mercado bajo el nombre de Gafac, Hostafat, Gradafos, etc.; son emulsificantes muy eficaces y de particular interés en la formación de mono y diés-- teres, por ejemplo:

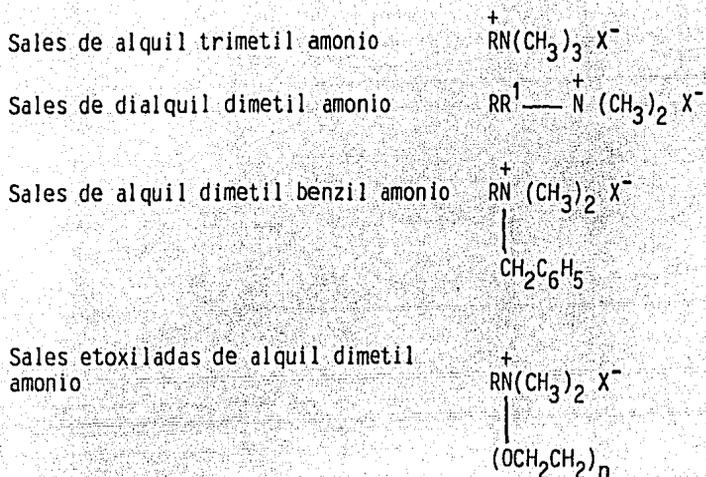


Donde n representa el número de moléculas de óxido de etileno por molécula de ácido grado y M un catión univalente tal como trietanolamina.

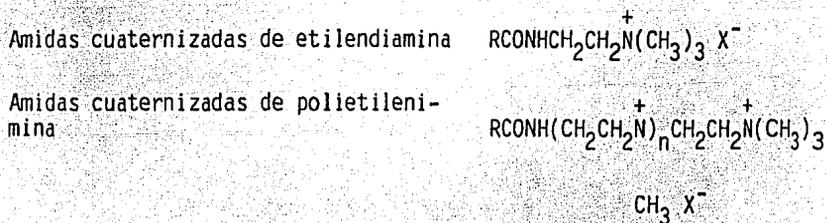
SURFACTANTES CATIONICOS

Estos surfactantes están caracterizados por su habilidad para formar un ión surfactante cargado positivamente en solución acuosa. A continuación se describen diferentes clases de compuestos. La letra R representa un grupo hidrofóbico que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, mientras X representa un halógeno, comúnmente cloro o bromo.

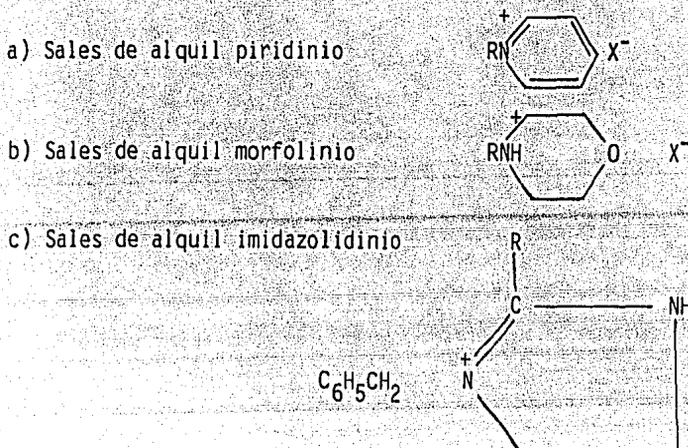
- a) Sales simples cuaternarias de amonio, donde el nitrógeno está unido directamente al grupo hidrofóbico.



b) Grupos catiónicos separados del grupo hidrofóbico.



c) Grupo catiónico situado en un anillo heterocíclico



d) Surfactantes catiónicos no nitrogenizados.



e) Surfactantes dicatiónicos



Solamente compuestos nitrogenados tienen aplicación en emulsiones cosméticas de los cuales los cuaternarios de amonio son los más importantes.

Muchos compuestos cuaternarios poseen actividad bactericida. Además se adsorben con facilidad en una proteína y otras superficies, formando una monocapa a la cual se adhiere el substrato lipofílico.

Estas características pueden ser de valor como propiedades secundarias en la formulación de algunos productos, por ejemplo, crema para las manos. Se debe tener cuidado en la selección de compuestos cuaternarios, ya que algunos pueden causar irritación de la piel, y tener en cuenta que son inestables en condiciones alcalinas.

Como en el caso de algunos compuestos aniónicos, es necesaria la incorporación de un hidrocarburo polar como alcohol cetílico para obtener un sistema estable. En general, los compuestos cuaternarios forman sistemas aceite-en-agua, pero compuestos oleo-dispersibles como cloruro cuaternario de diestearil-dimetil amonio pueden utilizarse para obtener un sistema agua-en-aceite.

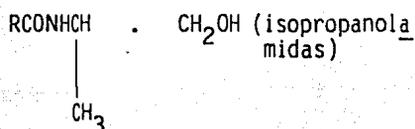
SURFACTANTES NO IONICOS

Se caracterizan por el hecho de que la parte hidrofílica de la molécula - está generalmente compuesta por un gran número de pequeños grupos polares sin carga, por ejemplo grupos óxidos de etileno.

En seguida se mencionan una serie de surfactantes no iónicos. Otra vez R denota un grupo hidrofóbico de 10 a 18 átomos de carbono, y n representa un número entero.

a) Alcanolamidas.

Alcanolamidas de ácidos grasos $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolamidas)



Dialcanolamidas de ácidos grasos $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

b) Derivados de polietilenglicol

Eteres de alquil poliglicol $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

Eteres de alquil aril poliglicol $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

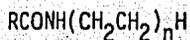
Poliglicol ésteres $\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

Tioéteres $\text{RS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

c) Derivados de polietilenimina

Alquil polietilenimina $\text{R}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$

Amidas de polietilenimina



Estos compuestos no poseen grupos aniónicos ni catiónicos. La parte hidrofóbica, la cual puede ser alquil o alquil-aril, está enlazada a la porción hidrofílica de la molécula, ya sea por un grupo alcohol o por un poliol, tal como glicerol sorbitán (sorbitol anhídrido), un amino glicol -- tal como dietanolamina o un poliglicol tal como polietilenglicol o, en -- ocasiones, polipropilenglicol. Los emulsificantes no iónicos constituyen una amplia gama tanto de compuestos oleo-solubles, propios para producir emulsiones agua en aceite, así como también compuestos acuo-solubles adecuados para obtener sistemas aceite en agua. En un sistema emulsionado, es usual utilizar un compuesto acuo-soluble y uno oleo-soluble, ya que la película interfacial condensada así lo requiere para lograr estabilidad.

Las ventajas de los surfactantes emulsificantes no iónicos sobre los demás han sido resumidas por Griffin y Rose, (2.9) como sigue:

1. Son neutros. Como se encuentran en el mercado los agentes no iónicos, pueden mostrar una ligera reacción ácida o básica. Esto se debe normalmente a una pequeña cantidad residual del catalizador, la acción del cual se manifiesta porque hay solamente una pequeña cantidad de -- agua presente. De modo que su uso en cosméticos resulta en la obtención de cremas neutras, a menos que se adicione un componente ácido o básico para efectos específicos.
2. Son versátiles. Para una elección adecuada del emulsificante o mez-- cla de emulsificantes, se puede manejar una amplia gama de combinacio-- nes con ceras de naturalezas muy variadas.

3. Son estables al congelamiento. Emulsiones preparadas adecuadamente - utilizando emulsificantes no iónicos son extremadamente resistentes - al congelamiento.
4. Son estables a electrolitos. Esta característica tiene cuatro aspectos:
 - a) No es necesario tomar precauciones cuando se utilizan aguas duras.
 - b) Las impurezas inorgánicas en la materia prima empleada en las formulaciones cosméticas tendrán menos efectos nocivos sobre las emulsiones.
 - c) Se pueden preparar antiperspirantes y desodorantes utilizando sales de aluminio, soluciones amortiguadoras, etc.
 - d) Se pueden preparar cosméticos con un pH deseado mediante el uso de aditivos apropiados.
5. Se preparan con anticipación. Muchos jabones son preparados in situ y se requiere de un hábil manipuleo de los operadores de la planta.
6. Muestran compatibilidad con muchos agentes surfactantes de tipo iónico. Frecuentemente son valiosos emulsificantes auxiliares para cosméticos de tipo jabón.
7. En general no son tóxicos. Durante varios años los ésteres hexitanos de ácidos grasos y sus polioxietileno derivados se han usado en cosméticos sin haber mostrado evidencia de toxicidad.

Aunque existe una gran cantidad de materiales emulsificantes no iónicos disponibles en el mercado, generalmente caen dentro de una de las siguientes categorías:

Alcoholes alifáticos, particularmente aquellos con una larga cadena de carbono en el orden de 16 a 18 átomos de carbono; son surfactantes y, aunque por lo general no tienen suficiente efectividad para ser usados como emulsificantes primarios, han sido utilizados como emulsificantes secundarios en sistemas aniónicos, catiónicos y no iónicos durante muchos años. El alcohol cetílico comercial es el ejemplo clásico.

Los esteroides, tales como los alcoholes de cera de lana preparados a partir de la hidrólisis de lanolina, y colesterol de alcoholes de cera de lana son, en general, empleados en la industria cosmética, ambos como emulsificantes primarios y secundarios en sistemas agua en aceite. También pueden utilizarse como estabilizantes en emulsiones aceite en agua en una forma similar a los alcoholes alifáticos.

La lanolina, por si sola, es un emulsificante sumamente efectivo para sistemas agua en aceite. Es una mezcla compleja de ésteres de esteroles, pero contiene una pequeña proporción (cerca de 4%) de esteroides libres, lo cual probablemente contribuye en una proporción apreciable a sus propiedades emulsificantes.

Eteres formados por la reacción de un alcohol graso o un fenol de alquilo con óxido de etileno o, uno de menor extensión, óxido de propileno son los más prominentes miembros de esta clase de compuestos. El óxido de etileno o de propileno pueden polimerizarse a un promedio requerido de la longitud de la cadena para dar las propiedades emulsificantes. En emulsiones cosméticas solamente se utilizan ampliamente -

los alcoholes grasos condensados.

Emulsiones aceite en agua conteniendo alcohol graso/óxido de etileno condensados se estabilizan a menudo con exceso de alcohol graso libre del mismo origen. Varias ceras autoemulsificantes disponibles en el mercado son, de hecho, alcoholes cetosteárfilicos etoxilados mezclados con el alcohol cetosteárfilico libre.

Los ésteres generalmente tienen muy poca actividad superficial, aunque el complejo esterol e hidroxíéster se encuentra en productos naturales tales como lanolina y cera de abejas, lo que probablemente les confiere propiedades estabilizantes en la emulsión.

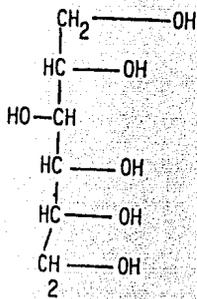
Para uso cosmético, el grupo más diverso y versátil de emulsificantes lo constituyen los ésteres formados por la reacción de ácidos grasos y polioles, tales como propilenglicol, glicerina, hexitoles y azúcares, con óxido de etileno y óxido de propileno condensados.

El primer emulsificante que contiene un enlace éster con una ventaja muy propagada en su uso fue el monoestearato de glicerilo preparado mediante la glicerólisis de sebo. Sin embargo, fue utilizado más como un estabilizador para sistemas aniónicos, que como un emulsificante primario. Una mezcla de jabón y monoestearato de glicerilo conocida como "autoemulsificante G.M.S." ha sido empleado durante muchos años como un emulsificante en cremas.

Desde la aparición de G.M.S. se ha introducido un gran número de emulsificantes no iónicos conteniendo un grupo éster enlazando la parte -

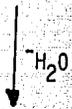
hidrofóbica. Probablemente los más conocidos son los spanes y tweenes introducidos por la compañía Atlas Chemical. Los spanes comprenden - una serie de ésteres parciales de ácido graso de cadena larga de anhídridos de hexitol; estos anhídridos de hexitol incluyen sorbitanes, - sorbitales, manitanes y manitoles.

Hexitol

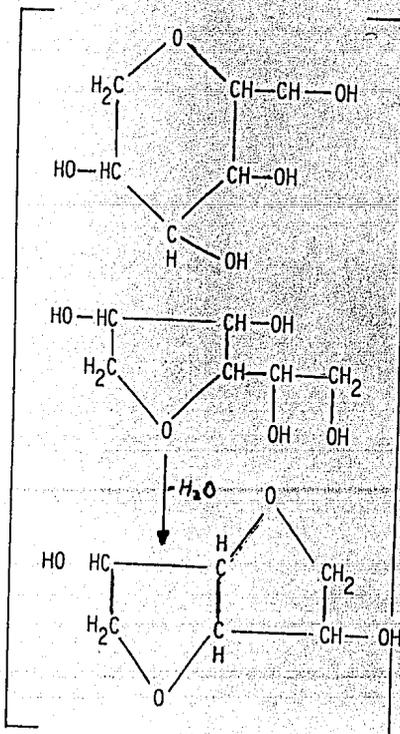


Fórmula configuracional para los componentes de un span típico, cuya formación involucra anhidración a hexitanos y hexidos y su esterificación.

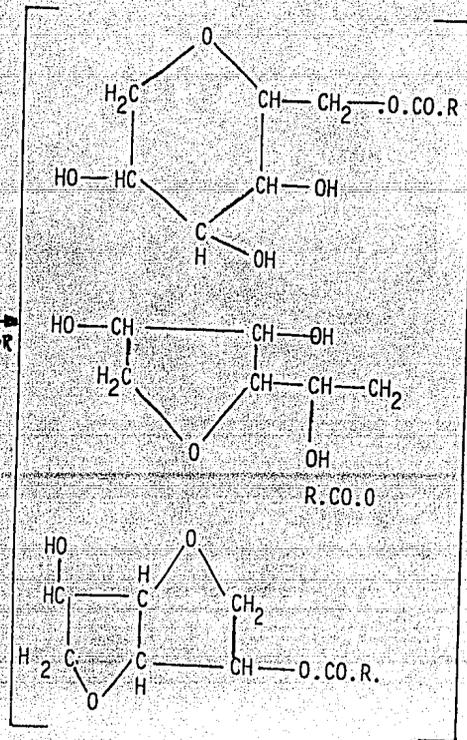
Sorbitol



Hexitanos y Hexidos



Span



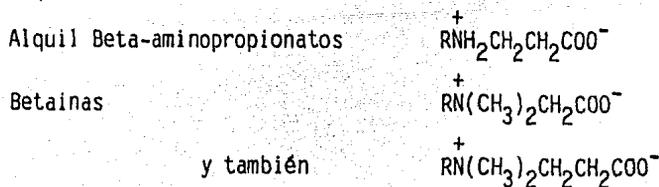
Los tweenes comprenden una sucesión de polioxietileno derivados de ésteres grasos parciales de cadena larga de anhídrido de hexitol.

Amidas tal como dietanolamina laurica obtenida de la condensación de ácido laurico con dietanolamina, el cual es bien conocido como estabilizador de espuma en shampoos, tiene propiedades emulsificantes. Han sido de gran utilidad en microemulsiones, donde se utilizan junto con fosfato ésteres - etoxilados aniónicos y no iónicos.

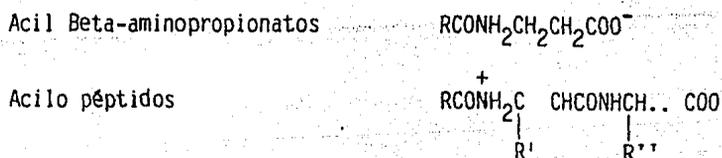
Surfactantes amfolíticos o Anfotéricos.

Estos están caracterizados por su habilidad para formar un ión surfactante, el cual puede poseer ambas cargas, positiva y negativa. A continuación se mencionan detergentes típicos de interés en el campo de los cosméticos. R nuevamente denota un grupo hidrocarbonado de 10 a 18 átomos de carbono.

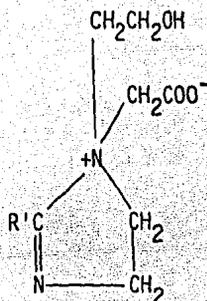
(a) Alquilamino ácidos.



(b) Acilamino ácidos



(c) Alquil imidazolinas



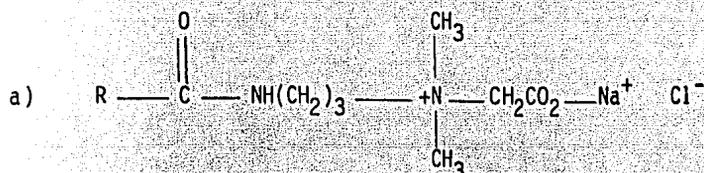
La actividad superficial y el poder emulsificante de este tipo de surfactantes depende mucho del pH, ya que tienen un punto isoeléctrico en el cual se comportan como un compuesto no iónico. A este pH la solubilidad, la actividad superficial y el poder emulsificante son mínimos. Hay en el mercado carboxiamino cuaternarios como los ambitéricos y compuestos carboxiamino no cuaternarios como los amfiónicos, pero son de poco uso en emulsiones cosméticas y en productos de tocador. Sin embargo, son de gran estima por tener muy suave acción en la piel y por tal motivo se emplean en shampoos para bebés.

Algunos agentes surfactantes anfotéricos se preparan mediante la condensación de anhídrido succínico, 3-dimetilaminopropilamina o 3-dimetilaminoetanol y un éter de glicidilo específico. (16).

Esta clase de surfactantes contiene un grupo aniónico y un grupo catiónico en la misma molécula. Típicamente la porción catiónica es un derivado cuaternario de amonio, mientras que la porción aniónica puede ser un grupo carboxilato, sulfonato o sulfato.

Un surfactante anfotérico muy conocido genéricamente llamado betaina co-

coamido, se prepara a partir de dimetilaminopropilamina, ácido graso de -coco, y cloroacetato de sodio.

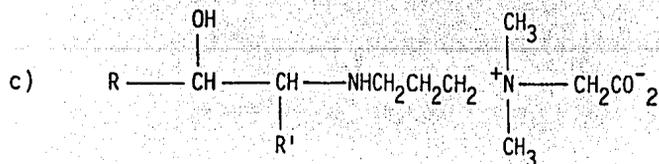


Este producto se encuentra en el mercado bajo los nombres de: Mirataina, Lonzaina, Tego Betaina, Monatérico. Todos contienen cloruro de sodio.

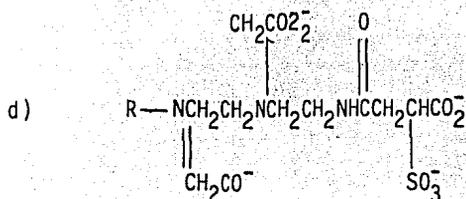
Otros anfotéricos comunes contienen ácidos alcalino propiónico, tal como el Deriphat:



Otras patentes presentan la siguiente estructura:

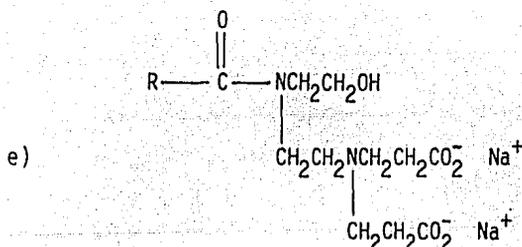


Este tipo de estructura se obtiene con epóxidos de olefinas y dimetilaminopropilamina. El grupo carboxilato se incorpora mediante la reacción -- con cloroacetato de sodio, para formar al mismo tiempo el grupo cuaternario de amonio. Se obtiene cloruro de sodio como un co-producto de la betaina.

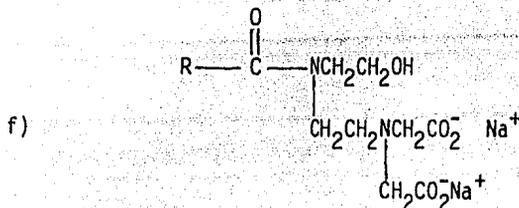


Este surfactante polianiónico se prepara mediante la reacción de N-alkil dietilentriamina, anhídrido maléico, cloroacetato de sodio y sulfito de sodio.

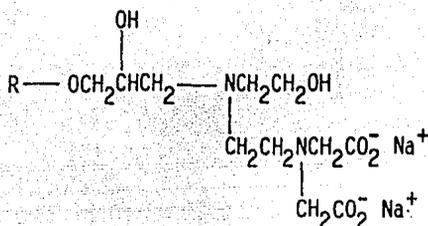
Debido a que no contiene grupos cuaternarios de amonio, su comportamiento anfotérico depende del pH al cual se esté trabajando.



Este material se obtiene a partir de 1-hidroxiethyl-2-alkylimidazolina, la cual se hace reaccionar con hidróxido de sodio y acrilato de etilo. Una estructura similar se obtiene con la misma imidazolina y cloroacetato al calino de sodio:

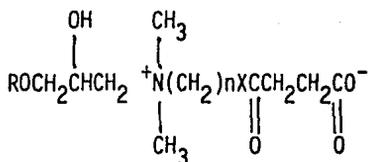


El siguiente compuesto se prepara empleando éter alquilo de glicidilo, aminoetiletanolamina y cloroacetato de sodio; no tiene nitrógeno cuaternario, al igual que las estructuras (b), (d) y (e), así que su carácter catiónico es evidente solamente a pH bajo.



Además de la industria de los cosméticos, los surfactantes anfotéricos -- son de gran utilidad en un número amplio de preparaciones, incluyendo productos de la industria textil, productos para limpieza de metales, aplicaciones para limpieza industrial, aplicaciones que producen espuma.

El material que se menciona en seguida tiene una composición cuya fórmula general es la siguiente

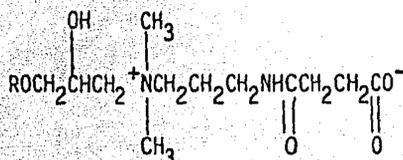


en donde R es un compuesto alquilo o alquilarilo lineal o arborecente de 8 a 20 átomos de carbono. X es oxígeno o un radical -NH- n es 2 cuando X es oxígeno y n es 3 cuando X es -NH-.

Estos surfactantes anfotéricos son particularmente útiles para reducir la tensión superficial e interfacial en soluciones acuosas en una escala - -

amplia de pH.

En un aspecto se cuenta con la información que muestra la obtención de un material cuya composición tiene la fórmula siguiente:



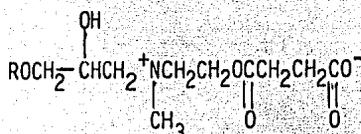
en donde R se selecciona de un grupo que contiene un radical alquilo o alquilarilo lineal o arborescente conteniendo de 8 a 20 átomos de carbono. Cuando R es un alquilarilo, contiene de 14 a 20 átomos de carbono tales como un grupo nonilfenilo o un grupo dodecilfenilo.

Los surfactantes anfotéricos con esta configuración por lo general se obtienen en dos pasos. En el primer paso se condensa anhídrido succínico con 3-dimetilaminopropilamina utilizando tetrahidrofurano como solvente. El producto sólido, succinamida N-3-dimetilaminopropilo hidrogenada, se filtra y se seca, se obtiene un alto rendimiento.

En el segundo paso, la succinamida se disuelve en un solvente alcohólico que puede ser metanol, etanol, isopropanol junto con el éter de glicidilo de cadena larga previamente elegido. La mezcla se calienta hasta que se realiza la digestión completa, obteniéndose el surfactante anfotérico deseado.

Se ha visto que surfactantes con esta configuración son útiles para reducir la tensión superficial e interfacial en medio acuoso a una temperatura desde 200 a 100°C y en una escala amplia de pH.

En otro aspecto, se describe la preparación de un material que tiene como fórmula general la siguiente:



en donde R es un compuesto de alquilo o alquilarilo lineal o arborescente de 8 a 20 átomos de carbono. Cuando R es un alquilarilo contiene de 14 a 20 átomos de carbono tal como un grupo nonilfenilo o dodecilfenilo.

Los surfactantes con esta configuración también se sintetizan mediante -- dos pasos. En el primero se condensa anhídrido succínico con 3-dimetilaminoetanol en un solvente tal como tetrahidrofurano. El producto es un -- sólido cristalino. En el segundo paso, el sólido cristalino se disuelve en un solvente alcohólico tal como metanol, etanol, isopropanol junto con el éter de glicidilo de cadena larga elegido. La mezcla se calienta hasta digestión completa y se obtiene un producto con alto rendimiento.

La reacción de la amina terciaria de ácidos carboxílicos intermedia con -- epóxidos hidrofóbicos para obtener un surfactante cuaternario de amonio -- con sales carboxiladas en su estructura (betainas) es única. Por este mé -- todo se evita la formación de sal inorgánica como coproducto.

Los surfactantes anfotéricos del tipo de la betaina tienen la ventaja fun -- cional que el pH es independiente de su carácter catiónico. Las aminas -- terciarias empleadas como surfactantes exhiben propiedades catiónicas so -- lamente a un pH bajo donde adquieren cargas positivas. (16)

CAPITULO IV

TIPOS DE EMULSIONES EMPLEADAS EN COSMETICOS

TIPOS DE EMULSIONES EMPLEADOS EN COSMETICOS

SELECCION DEL TIPO DE EMULSION

La composición general de cualquier emulsión cosmética está determinada por las especificaciones del producto expresadas en términos de propiedades para el usuario, incluyendo consideraciones dermatológicas, estabilidad durante el almacenamiento, etc. Esto, a su vez, define el tipo de emulsión y el emulsificante.

Los sistemas aceite en agua logran refrescamiento de la piel permitiendo la rápida evaporación del agua.

Estos sistemas son humectables por agua y diluibles por su adición.

Esta inversión de una emulsión de este tipo puede realizarse eliminando la carga eléctrica de las gotas de agua, lo que lleva a la rotura de la emulsión aceite/agua, pero si la composición de las fases oleosa y acuosa es tal que permite que una película condensada sólida se forme en la interfase, entonces tiene lugar el proceso de inversión.

Los sistemas agua/aceite permiten que la fase oleosa entre en contacto directo con la piel, ocluya de inmediato y libere lentamente el agua emulsificada a la piel, dando una ligera sensación de frescura.

Este tipo de emulsión es más difícil de producir porque la fase oleosa es la continua y no puede tener las propiedades estabilizadoras de una doble capa eléctrica. Solo una película interfacial rígida y una fase dispersa poblada pueden mantener en su lugar a una emulsión de este tipo y ambos

factores normalmente generan una cream, más que una loción.

La sensación final de este tipo de emulsión es un efecto rico y altamente lubricante. Estos sistemas no son diluibles y si se les agrega agua, ésta queda en forma de gotas sobre la superficie.

Hay circunstancias donde el tipo de emulsión ya sea O/W o W/O no está claramente definida; las fases interna y externa, en lugar de ser homogéneas, contienen cada una porciones de la fase opuesta. Una emulsión así es nombrada como una emulsión dual. Mucho menos común, es la emulsión no acuosa. Aquí los términos O/W y W/O son inapropiados. Igualmente, la selección de los emulsificantes que mostrarán verdadera actividad superficial esencialmente en situaciones no acuosas es difícil, y realmente pocas emulsiones no acuosas muestran suficiente estabilidad para ser comercialmente aceptables.

Las propiedades de aplicación de una emulsión cosmética se anticipan, basadas en el tipo del producto: las lociones y cremas para las manos son consideradas como de fácil aplicación, dando una sensación suave, agradable; sin embargo las dos son, inicialmente, de consistencia muy diferente. La estabilidad de una emulsión es, a menudo, probada relamente en el momento de aplicación. Considérese otra vez la crema o loción O/W: en la aplicación, el agua se evapora hasta que finalmente la emulsión se invierte a W/O, pero esto se debe llevar a cabo suavemente y sin separación del aceite o el agua. El comportamiento de la aplicación inicial está relacionado al comportamiento de las características de la fase continua. Por ejemplo, como una regla general, las emulsiones W/O son más emolientes, -

aceitosas y grasosas al tacto que las O/W. Así el comportamiento inicial en la aplicación tiene una relación con las características dispersoras.

La dispersabilidad de una emulsión está determinada por la fase continua; así, si la fase continua es acuosoluble, la emulsión debe ser diluida con agua; en forma inversa, si la fase continua es oleosoluble, la emulsión - debe ser diluida con aceite.

La apariencia de una emulsión es una combinación de las propiedades de -- las dos fases, el tamaño de partícula de la fase interna y de los colores y/o pigmentación de las dos fases.

Si las dos fases tienen índice de refracción idéntico, la emulsión será - transparente (aún si una de las dos fases es un sólido).

En cosmética se han utilizado películas oclusivas de petrolato, lanolina o soluciones acuosas de gomas o glicerina para dar suavidad y humedad a - la piel. Sin embargo la apariencia grasa al tacto y el espesor de estos productos, predominante productos de base grasa, dejan mucho que desear, razón por la que la cosmética química está constantemente investigando nuevos materiales y desarrollando nuevas formulaciones.

Aunado a lo anterior, la química debe superar la contradicción de que los mejores agentes oclusivos son muy grasos al tacto y apariencia, mientras aquellos con mejor estética, tales como ésteres emolientes, son menos -- efectivos como oclusivos.

El advenimiento de los emulsificantes modernos y la tecnología para preparar emulsiones han proporcionado la facilidad de elaborar productos que -- son eficaces, estéticamente atractivos y estables, aun conteniendo materiales incompatibles en su formulación.

Lociones y cremas aceite en agua, mas bien agua y no aceite como fase externa, tienen la conveniencia de que proporcionan una ligera película -- oclusiva, con una aplicación estética no grasa y una sensación agradable. Además las emulsiones aceite en agua son generalmente más estables y debido a su significativo bajo contenido de aceite, son a menudo menos caras en su fabricación que las emulsiones agua en aceite.

Ya que las emulsiones aceite en agua son las más ampliamente usadas para dar humedad (frescura) y como emolientes en forma de cremas y lociones, -- es necesario hacer notar el espesamiento en este tipo de sistemas.

La reología de sistemas tixotrópicos y pseudoplásticos permite a una emulsión O/W mantener una viscosidad alta en el contenedor, y fluir a través de un pequeño orificio y proporcionar un rico "cuerpo falso" que puede -- extenderse fácilmente sobre la piel.

Además, se absorben sin ser de consistencia fluída y sin dejar una fuerte sensación después de su aplicación. La tixotropía o "cuerpo falso" es la habilidad de un sistema emulsionado de perder aparentemente su viscosidad cuando se le aplica un esfuerzo cortante. La viscosidad vuelve a ser la inicial cuando se deja de aplicar esfuerzo cortante. El flujo pseudoplástico también disminuye conforme se le aplica el esfuerzo cortante.

ANALISIS DE LA EMULSION

Aunque el orden de importancia es variable, dependiendo de la emulsión que se está analizando, el siguiente orden es generalmente lógico.

Se pueden realizar sobre las emulsiones las siguientes pruebas:

- 1) Determinar el tipo de emulsión es de máxima importancia. Esto se puede determinar por varios caminos, de los cuales se describirán tres: el primero es un método simple: por conductividad eléctrica. El equipo para esto puede construirse fácilmente por alambres en serie de unos 10 000 ohms, 1/2 W resistor, contactos eléctricos para una muestra sencilla, una lámpara de neón (1/4 W, 104 a 120 V, general electric No.48), y un botón eléctrico y un interruptor. La muestra se coloca al otro lado de los contactos de prueba y el circuito se cierra. Si la lámpara de neón resplandece, la emulsión es aceite en agua; si esto no sucede, la emulsión es agua en aceite. Hay ocasiones cuando la lámpara resplandecerá tenuemente o aumentará su resplandor conforme se continúe aplicando corriente. Esto normalmente indica que se trata de una emulsión dual o bien una inversión graduada de la emulsión.

La presencia de electrolitos, particularmente a altos niveles, puede presentar igual conductividad, aunque la emulsión es esencialmente agua en aceite.

Un segundo método para detectar el tipo de emulsión es por determinación de su dispersabilidad en agua o en aceite. Emulsiones aceite en

agua dispersarán en agua, mientras que emulsiones agua en aceite dispersarán en aceite.

Un tercer método es determinar la dispersabilidad de unas gotas de tinta en la emulsión. Una tinta acuosoluble se extenderá por toda la emulsión en una emulsión aceite en agua.

- 2) El pH de una emulsión es de considerable importancia. Las emulsiones basadas en jabones tienen un pH de 8 o más alto. Las emulsiones con un pH mayor de 9 normalmente no contienen ésteres porque se saponificarían. Aquellas con un pH menor que 7 serán emulsificables con surfactantes no iónicos, catiónicos o aniónicos ácido estables. El pH es fácilmente determinado por un potenciómetro o con papel tornasol.
- 3) El contenido de agua de una emulsión es de menor importancia. Uno de los mejores métodos para esta determinación es por titulación por -- Carl Fischer. Si la emulsión es alcalina, puede hacerse una corrección para el agua producida por la reacción del álcali libre y el ácido reaccionante de la titulación. La mayoría de las emulsiones consistirán de agua, emulsificante y fase oleosa.
- 4) El uso de la emulsión será indicado normalmente por los componentes de la fase oleosa.

Análisis de la fase oleosa, la cual puede incluir parte o todo del emulsificante. En algunos casos serán necesarios análisis de identidad, destilación de solventes y pruebas similares. Normalmente se requiere la separación de la fase oleosa para estos análisis y el método

de separación dependerá del tipo de emulsificantes. La separación de las fases es normalmente por calentamiento, la cual generalmente es necesaria con emulsiones que contienen ceras. La separación puede -- también efectuarse por centrifugación, dilución, adición de sales o -- solventes (los cuales alteran la gravedad específica de una de las fa ses), y en el caso de una fase oleosa no volátil, evaporación de la - fase acuosa.

- 5) Los resultados del esfuerzo cortante para romper la emulsión frecuentemente indicarán el tipo de emulsificante. La adición de ácido inor gánico precipitará los jabones y se obtendrá la rotura de la emulsión. La estabilida a ácidos no limita a los emulsificantes del tipo catiónico o no iónico, ya que hay emulsificantes aniónicos ácido-estables. La adición de un agente catiónico precipitará a uno de estos tipos de emulsificantes aniónicos y resultará normalmente en una rotura de la emulsión. Igualmente, emulsificantes catiónicos pueden ser considera dos como dos tipos, aquellos que son sensibles a los álcalis y aque llos que son estables a los álcalis. El grupo catiónico no es compa rable en extensión con el tipo aniónico ácido estable. Sin embargo, aunque la adición de álcalis destruya un emulsificante catiónico, -- frecuentemente se prepara in situ suficiente jabón como para mantener la emulsificación.

C A P I T U L O V**METODOS Y EQUIPO DE MANUFACTURA PARA LA PREPARACION
DE UNA EMULSION**

MÉTODOS Y EQUIPO DE MANUFACTURA PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION

Dentro de la preparación de una emulsión hay, normalmente, tres operaciones involucradas, llamadas emulsificación inicial, enfriamiento y homogeneización.

Emulsificación inicial. Hay varios factores importantes: temperatura, intensidad y duración de mezclado, orden y momento en que se realiza la adición de las fases.

La emulsificación inicial se lleva normalmente a cabo a temperaturas elevadas, asegurándose que ambas fases y la emulsión resultante sean suficientemente fluidas como para poderse agitar con equipo de agitación convencional. La intensidad y duración de mezclado requieren de varias consideraciones y está principalmente determinada por la eficiencia en la dispersión de los emulsificantes.

Se pueden emplear agitadores desde turboagitadores de alta velocidad, los cuales proveen muy alta proporción de esfuerzo cortante, hasta agitadores de pala de baja velocidad, los cuales simplemente mezclan el producto y contribuyen poco a la emulsificación.

En general, hay dos métodos básicos de adición, que son adición de la fase dispersa a la fase continua y viceversa.

El primero parecería ser el método más natural, pero éste, el cual involucra inversión de fase, ofrece ventajas en casos donde no se tiene equipo

de agitación disponible, Stanko, Fiedler y Sperandio estudiaron los factores que afectan la formación de una emulsión establecida O/W. De siete técnicas empleadas, ellos consideraron que la rápida adición de la fase acuosa a la fase oleosa a alta velocidad de agitación da el mejor producto.

Hay muchos fabricantes que están tomando como norma el llevar la fase acuosa hasta 80°C, por unos 20 minutos, agregar el agente preservador y después bajar a la temperatura de adición. Esto es con el fin de eliminar cualquier posibilidad de contaminación en la fase acuosa.

La adición invertida de la fase continua a la fase dispersa resulta poco práctica, cuando el volumen de la fase dispersa es pequeño, pero es preferible cuando no se dispone de equipo de homogeneización o de molienda coloidal, o cuando se usan relaciones muy bajas de emulsificante a aceite. Se necesita, sin embargo, una agitación eficiente para invertir la emulsión, ya que se espesa mucho cerca del punto de inversión. Si la mezcla emulsificante es muy lipofílica, el orden y la temperatura de adición de las fases puede afectar el tipo de emulsión obtenida. Si no hay inversión de la emulsión, la adición de agua a los aceites originará una emulsión agua/aceite.

Se ha demostrado que el colocar emulsificantes hidrofílicos en la fase acuosa y lipofílicos en la fase oleosa puede originar cambios de viscosidad, afectar la estabilidad de la emulsión y modificar la temperatura y energía requeridas para lograr la inversión. De ello se ha concluido que, para mejor control de la viscosidad y estabilidad, todos los emulsifican-

tes deben ir en la fase oleosa.

El mezclador que se utilice debe ser lo más eficiente posible, sin aeración, a modo que la emulsión se forme fácilmente, origine un tamaño uniforme de partícula y se enfríe más uniformemente.

Para mejores resultados, la agitación se debe continuar hasta temperatura ambiente. La agitación con hélices de velocidad variable frecuentemente da mejores resultados durante la preparación inicial de la emulsión, aún cuando después se cambie a agitación con barredores de pared para mejorar la transmisión de calor durante el enfriamiento forzado. Las emulsiones se pueden engrosar durante el enfriamiento hasta llegar a un nivel de temperatura más estable, de modo que un mezclado eficiente es importante para lograr un tamaño reducido de partícula.

Para emulsiones espesas, rígidas O/W tales como cremas desvanecedoras y crema para afeitar, es necesario cuidar que el período de agitación a alta velocidad sea mínimo para evitar aeración. Una vez que se tiene la emulsión inicial, se continua agitando lentamente mientras la crema se enfría hasta cerca de 50°C, temperatura a la cual se agrega el perfume. Las etapas subsecuentes dependen en gran parte de la condición física de la crema deseada, especialmente si se requiere un alto grado de brillo y que características de flujo son necesarias.

Emulsiones agua en aceite W/O también pueden prepararse en la misma forma, salvo que la solución acuosa se incorpora a la fase oleosa poco a poco.

Tales cremas son a menudo más bien poco estables y mientras la mayoría de

las veces se preparan más satisfactoriamente por medio de mezclado y luego homogenizado, algunas pueden ser preparadas en un molino para ungüentos.

Lo importante en este tipo de productos estriba en la preparación de la emulsión original. Ningún trabajo subsecuente con homogenizadores puede dar como resultado que una mala emulsión se vuelva una buena; sin embargo, puede obtenerse una mejor emulsión.

Correcciones de la formulación juegan un papel más importante en la producción de una buena emulsión agua en aceite W/O que en una emulsión aceite en agua O/W y se requiere un cuidado especial cuando el producto terminado deba tener una estabilidad intrínseca baja en el momento de la aplicación.

La manera más elegante, y posiblemente la mejor manera de hacer emulsiones, es agregar la cantidad correcta de ambas fases a un mezclador con funcionamiento continuo y así la producción de la emulsión será continua. Sin embargo, este método solamente es el indicado para producción a gran escala, a pesar de las ventajas que ofrece en términos de reproducibilidad, baja temperatura de operación, etc.

Enfriamiento. El enfriamiento de la emulsión es una operación muy importante, particularmente en productos que contienen cantidades apreciables de ceras.

Durante el enfriamiento de la emulsión normalmente se utiliza agitación para reducir el tiempo de proceso y obtener un producto homogéneo. La --

proporción del enfriado, cantidad de trabajo aplicado durante el enfriamiento, el grado de enfriamiento puede tener un profundo efecto en las propiedades del producto final.

Con enfriado al descubierto en tanques enchaquetados, se reduce al mínimo la posibilidad de que el producto se enfríe y ocasione aeración. En tales casos, el enfriado a temperatura ambiente se llevará a cabo en recipientes sin agitación. Se puede recomendar un mezclado adicional para obtener un producto homogéneo.

Enfriamiento continuo, por ejemplo el uso de platos y bastidores enfriadores y el intercambiador de calor tipo (Votator), ofrecen ventajas considerables. Los productos pueden ser enfriados sin pérdida de perfume o agua y sin aeración, a cualquier temperatura requerida, sin prescindir de la consistencia del producto.

Homogeneización. A temperaturas elevadas, la mayoría de las emulsiones son inestables y durante el período de enfriamiento puede tener lugar un aumento en el tamaño de las gotitas. Alternativamente, durante el enfriamiento de algunos productos cuya fase oleosa es de alto punto de fusión, puede presentarse un endurecimiento excesivo del producto.

Por lo tanto se requiere de un mezclado adicional para obtener un producto satisfactorio. Este mezclado puede variar desde hacer pasar la emulsión a través de una bomba de engranes a una presión relativamente baja, del orden de 50 libras por pulgada cuadrada (3.51 Kg/cm^2) para romper los agregados cristalinos de cera, hasta hacer pasar la emulsión a través de

un homogeneizador de válvula a una presión alta del orden de 5000 libras por pulgada cuadrada (351.5 Kg/cm^2).

Con pasar la emulsión a través de una bomba de engranes puede ser suficiente, pero en donde el tamaño de las gotitas es reducido, se requieren métodos más eficientes, tales como el del molino coloidal, alguna forma de dispositivo ultrasónico o el homogeneizador de válvula antes mencionado.

Un homogeneizador de válvula no es más que una bomba que trabaja a alta presión, la cual fuerza al producto a pasar a través de un pequeño orificio usando altas presiones del orden de 5000 libras por pulgada cuadrada (351.5 Kg/cm^2).

En el molino coloidal, el producto pasa entre un dispositivo fijo y un rotor girando a alta velocidad, superior a 20 000 revoluciones por minuto. La intensa acción cortante da como resultado una reducción del tamaño de las gotas.

En años recientes se ha aplicado el uso de energía ultrasónica a la preparación de emulsiones. Alexander encontró que se pueden distinguir tres niveles de intensidad de onda, a saber; (2,5)

a) Aquellos con un contenido energético de una pequeña fracción de un watt por centímetro cuadrado, usadas para comunicación, detección submarina, etc.

No provocan efectos físicos o químicos y por lo tanto no son de utilidad en emulsificación.

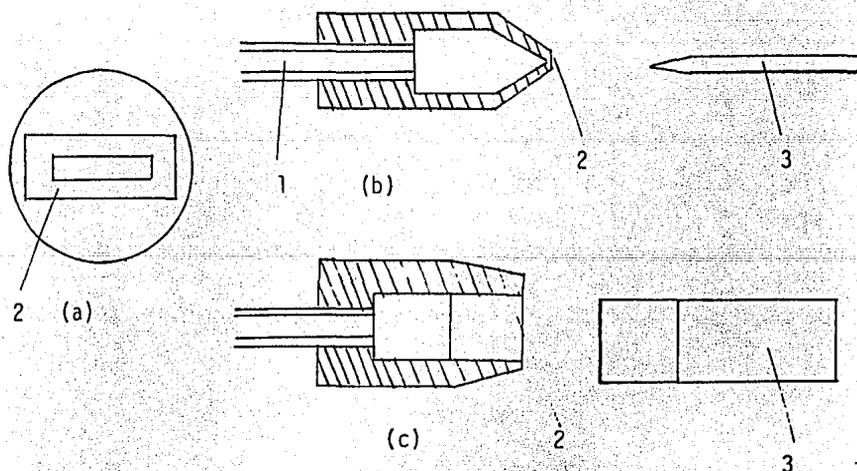
b) Aquellas ondas en las que la intensidad es del orden de 0.5 a 3.0 - -

watts por centímetro cuadrado. Estas ondas pueden provocar cavitación y con ello efectos resultantes que son de utilidad en emulsificación.

- c) Ondas de muy alta intensidad, del orden de 20 watts por centímetro cuadrado las cuales han sido usadas para producir una amplia gama de efectos físicos, biológicos y químicos.

Hay cuatro métodos de producción con energía ultrasónica, el de mayor uso es el de generación mecánica en el cual se emplea el silbato de Pohlmann.

Básicamente el silbato de Pohlman consta de las siguientes partes.



(a), (b) y (c) son dispositivos a través de los cuales se hace pasar el producto. El líquido pasa por el conducto 1, y después por un orificio ajustable 2 y choca contra una placa fija 3; (a) y (b) muestran la sección transversal y (c) la plana. La placa fija empleada en la prueba hecha por Alexander fue una hoja de afeitar, fijada a un centímetro del orificio, cuya abertura se ajustó de tal manera que el líquido fuera expulsa

do a una presión de 10-20 atmósferas. (Las dimensiones actuales dependen de la capacidad de la bomba usada para el manejo de líquidos. Bajo estas condiciones la frecuencia producida fue aproximadamente de 15 Kc/s.).

La base del generador es un chorro de líquido, el cual choca con una hoja y se desvía ya sea para arriba o para abajo. La elasticidad de la hoja - origina vibraciones en su propia frecuencia natural, la cual es solamente gobernada por sus propiedades físicas y dimensiones. Como las vibraciones desvían el flujo del líquido hacia arriba y hacia abajo alternamente, de este modo se manifiesta gran oscilación dentro del líquido.

Las ondas son intensas cerca de la orilla que está en contacto con el líquido y es en esta zona en donde ocurre la emulsificación. Realmente la intensidad del sonido de las ondas no es muy grande, pero es suficiente para producir una cantidad limitada de cavitación y por tanto, la emulsificación.

El Rapisonic es un aparato que funciona basado en los principios del silbato de Pohlman. Es quizá el sistema más económico para la producción de emulsiones y otras dispersiones y trabaja con bajas frecuencias ultrasónicas.

La emulsificación es efectuada por la hoja al vibrar con el fluir del líquido. La vibración es inaudible al oído humano.

Las ventajas que presenta el Rapisonic son:

1. Velocidad. Más rapidez y más efectividad que otros equipos. Una pro

ducción de 300 a 400 galones por hora (1135.5 a 1514 l) por hora.

2. Eficacia. Capacidad de producir partículas hasta de 1 micro micra.
3. Economía. Bajo consumo de energía si se compara con su rendimiento. Para lotes pequeños, necesita funcionar durante pocos minutos.
4. Conveniencia. Ligero y fácil de manejar, montándolo en la orilla del tanque de mezclado solo en el momento de usarlo.

Aunque se han mencionado el emulsificador Rapisonic, homogenizadores de -- válvula y molinos colidales en el contexto final del procesamiento de -- emulsiones, estos equipos pueden, desde luego, usarse y con mucha efectividad, durante la emulsificación inicial. En este sentido cabe hacer notar que el emulsificador Rapisonic es extremadamente versátil.

Bombeo

Hay dos tipos de bombas usadas en la manufactura de cosméticos, llamadas, bombas de desplazamiento positivo y bombas centrífugas. Las de desplazamiento positivo operan haciendo pasar un líquido por una cavidad y después forzándolo a salir por el lado de descarga. Los tipos más comunes son las bombas de diafragma, de engrane y mono bombas.

Las bombas de engranes son de acción rotativa positiva y se usan ampliamente en la manufactura de cosméticos. Pueden trabajar en contra de muy altas presiones y por consiguiente son muy útiles en emulsificación, ya que debido a la manera de operar, le imparten un alto grado de esfuerzo -- cortante al sistema. Sin embargo, tienen la limitante que no pueden bom-

bear productos abrasivos. Las mono bombas tienen un funcionamiento ratorio y pueden usarse para sistemas abrasivo y corrosivo, pero no impar--ten tanto esfuerzo cortante como las bombas de engranes. Una bomba cen--trífuga difiere de las anteriores en que, debido a la presión del produc--to, su funcionamiento es por la conversión de una fuerza centrífuga, mas bien que una fuerza lineal. En este tipo de bombas el líquido entra por el centro de un dispositivo que se llama impulsor, el cual está girando a gran velocidad. Después el líquido es impulsado hacia afuera y forzado a pasar a través del orificio de salida en la cámara circundante. Este tipo de bombas son fáciles de operar, pero no trabajan a muy altas presio--nes.

En el diseño de una planta es necesario considerar las propiedades de flujo de los líquidos que se van a manejar, así como las tuberías que son de pequeño diámetro o velocidad de bombeo; si esta última es muy rápida, pue--de causar problemas de separación de la emulsión, aire atrapado, etc.

Se presentan dos tipos básicos de flujo y son, flujo laminar y flujo tur--bulento; hay una velocidad de flujo donde el flujo laminar cambiará a flujo turbulento. Por lo tanto, en una planta manufacturera de cosméticos - se debe mantener la velocidad de bombeo abajo de este punto, con el fin - de evitar alteraciones del producto.

Transferencia de calor.

En muchos procesos de manufactura de cosméticos las materias primas se calientan a temperaturas del orden de 70-80°C, mezclados, y luego enfriadas

a 30-40°C antes de que el producto final se envase y almacene. Por lo tanto la eficiencia de la transferencia de calor en una planta manufacturera, es un factor importante que se debe tomar en cuenta en el diseño de la misma.

Aunque la mayoría de los productos se calientan y enfrían en tanques con chaquetas, a través de las cuales se hace circular vapor o agua, la eficiencia depende mucho del mezclado; hay algunos intercambiadores de calor especializados que pueden usarse en la manufactura de cosméticos. El más común es el intercambiador de calor tipo raspador, o Votator, el cual contiene un tornillo giratorio o rotor que forma una película delgada del -- producto a lo largo del interior de un cilindro de metal que es enfriado por una chaqueta por la cual circula agua fría. Sin embargo, es importante recordar que este tipo de equipo produce rápido enfriamiento, lo que - podría dar un producto con algunas propiedades diferentes si el producto es procesado por medio de un enfriamiento lento.

Filtración.

Generalmente hablando, la filtración se requiere solamente en la purificación del agua y para la clarificación de lociones tales como tónicos para después de afeitarse, para el cabello, etc. Las materias primas usadas - en estos productos a menudo contienen pequeñas cantidades de contaminan-- tes que dan mal aspecto al producto terminado si no son eliminados. La - filtración de grandes cantidades de productos cosméticos y de tocador no debería ser necesaria; si hay tales cantidades de materiales indeseables

en un producto, su presencia puede ser debido aun deficiente proceso de manufactura, a una mala formulación o a que las materias primas no hayan sido de la calidad requerida.

El equipo más comúnmente usado es el filtro prensa, el cual está diseñado particularmente para la filtración de líquidos con bajo contenido de sólidos.

Envasado.

El envasado en frío de cremas puede llevarse a cabo mediante el uso de una máquina llenadora de pistón, en la cual un émbolo se mueve mecánicamente - a lo largo de un tubo cilíndrico que contiene la crema, cuya única salida es a través de una boquilla o pistón de tamaño preciso, el cual se introduce en el contenedor o envase que se va a llenar. Este debería ser de forma cilíndrica con el propósito de evitar la formación de bolsas de aire durante el proceso de llenado. El llenado en frío es barato, y el producto, no muestra alteración alguna durante largos periodos de enfriamiento, donde se podría correr el riesgo de contaminación subsecuente, ya sea microbiológica o de otro tipo. El llenado en caliente es más complicado respecto del equipo, y particularmente la boquilla tiene que estar enchaquetada; este tipo de llenado es similar al llenado de líquidos; se usan tanto el llenado por gravedad como por vacío.

En general, los dos métodos de llenado son aplicables para el envasado en tarros y en tubos, pero con tubos se debe tener particular atención tocante a un llenado limpio de los mismos, especialmente cuando se va a ---

envasar una emulsión agua en aceite, en donde la fase continua es aceite, la cual puede permearse a través de las paredes del tubo, lo que sería un serio problema, y con frecuencia es necesario un sellado látex.

Los tubos colapsibles se limpian por vacío o por aire comprimido justamente antes de insertar la boquilla de llenado; en el caso de que la limpieza y el proceso de llenado están separados en tiempo o espacio, debe tenerse mucha precaución para mantener los contenedores vacíos, si son tubos o tarros, mantenerlos en posición invertida tanto como sea posible, para evitar que el polvo u otros agentes extraños se introduzcan en ellos.

Producción por lotes.

Básicamente hay dos maneras de producción: producción por lotes y producción continua. Esta última es generalmente la más económica y la más fácil de controlar, si el volumen de producción es muy grande, pero requiere de una gran inversión, ya que el equipo es muy caro. Si la demanda de un producto no es continua o por temporada, o si el producto se vende con cierta variación, por ejemplo sombras para teñir el cabello, una producción continua no sería económica, debido a las frecuentes alteraciones de las propiedades de las materias primas y en general los procedimientos de producción son muy caros y complicados una vez que una planta para producción continua está en operación. En la industria de los cosméticos y productos de tocador, la demanda de estos productos puede variar o fluctuar considerablemente con la estación del año, o con la moda, y muy a menudo se venden productos en distintas presentaciones que reúnen los requeri-

mientos que exige el consumidor. Por consiguiente, con algunas excepciones tales como pastas dentales, los requerimientos de producción para una nueva presentación de un cosmético o de un producto de tocador no son -- tantos si éstos se comparan con los volúmenes de producción encontrados - en otras industrias. La manufactura de productos de tocador y cosméticos es, más bien, asunto de una cuidadosa operación de los lotes.

Una ventaja adicional de una cuidadosa operación de los lotes de los cosméticos es que la operación, que va desde lotes piloto hechos en el laboratorio y luego a la producción a gran escala, aunque no es tan simple, - es mucho más fácil que si se tratase de una operación continua.

Además, ahora que el control microbiológico se ha convertido en una parte integrante de la manufactura de la mayoría de los cosméticos, la identificación por lotes permite el mejor control, tanto en el sentido microbiológico como en el de fechas de caducidad.

El obtener una emulsificación apropiada involucra no solamente una consideración del emulsificante o emulsificantes sino también la naturaleza de los demás ingredientes y su relación entre ellos, así como también, los - requerimientos para el producto final. La técnica empleada también es de considerable importancia. Aunque un estudio extenso de un sistema emul-- sionado puede parecer costoso, éste normalmente vale la pena, porque los antecedentes obtenidos durante los estudios de la formulación pueden ser de considerable valía, no solo para el traslado de la producción a la -- planta, sino también en el control de la producción de la planta.

Oldshue enlista los pasos de un proceso para fabricar una emulsión de la

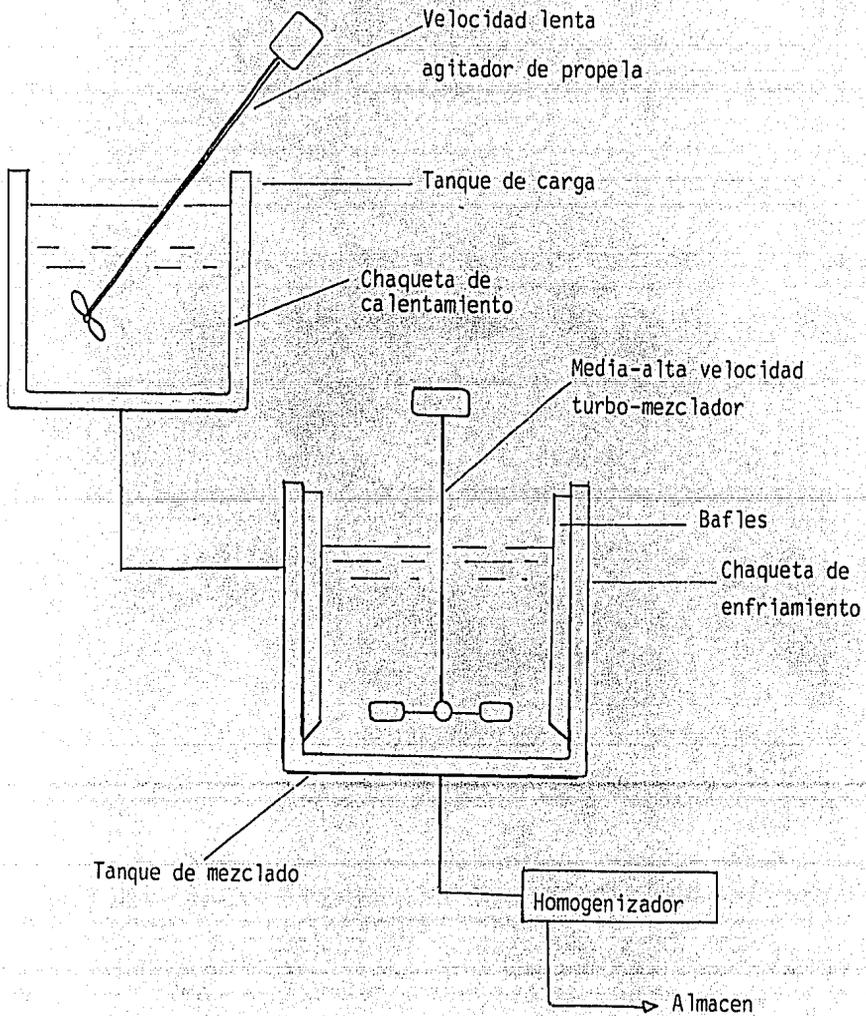
siguiente manera:

1. Mezcla de líquidos miscibles.
2. Calentamiento de materiales en la marmita.
3. Solución de grasas y otros ingredientes.
4. Emulsificación o dispersión.
5. Realización del enfriamiento.

No es de sorprenderse que en una planta haya varias piezas del equipo que funcionan como mezcladores. La planta para la producción de una emulsión aceite en agua (O/W), es un ejemplo:

En donde la agitación de propela a baja velocidad está destinada a mezclar los ingredientes de la fase oleosa (aceites y ceras), a distribuir el calor desde la chaqueta con vapor a toda mezcla y promover la disolución de las ceras. El agitador de turbina es el emulsificador y su función es dividir los agregados de la fase oleosa en gotitas y distribuirlas a todo el mezclado. Después promover la pérdida de calor de la emulsión cuando se hace pasar agua fría a través de la chaqueta. Al final está un homogeneizado, con el fin de reducir el tamaño de las gotitas de la emulsión. Sin embargo, su función es, en parte, de mezclado.

EQUIPO DE MEZCLADO DE UNA PLANTA PARA LA PRODUCCION DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W).



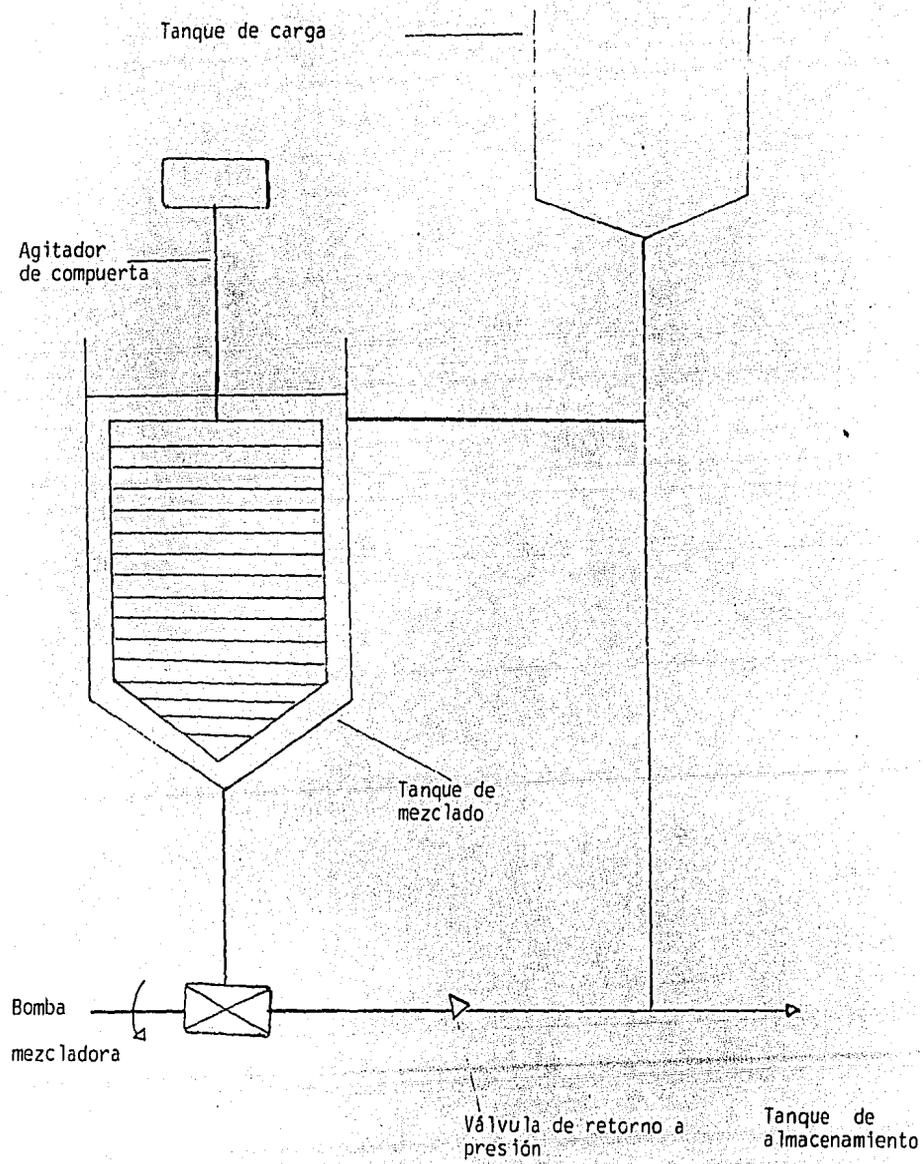
Lin indica que los dos aspectos importantes en la práctica del mezclado - son esfuerzo cortante y flujo. Se requiere un alto grado de esfuerzo cortante para la emulsificación y dispersión, mientras que se necesita un alto grado de flujo para calentamiento o enfriamiento y mezclado. Aunque la mayor parte de los mezcladores dan tanto esfuerzo cortante como flujo, el balance relativo es importante. Mezcladores chicos con agitación a alta velocidad tienden a dar mayor esfuerzo cortante, mientras que mezcladores grandes con agitación lenta dan mayor flujo. Cuando se considera el flujo, es importante ver como es el movimiento del líquido con los diferentes tipos de mezcladores en los tanques de mezclado. Clayton considera la eficacia de mezcladores con propela y con turbina en tanques con baffles cilíndricos. Con ambos sistemas se obtiene un buen mezclado horizontal, pero el mezclador de turbina da mejor mezclado vertical; los baffles son con la intención de evitar remolinos lo que resultaría en la formación de vórtices y atrapamiento de aire.

Por lo general, se obtiene un alto grado de esfuerzo cortante ya sea por un impulso rotativo a alta velocidad en un líquido estacionario o haciendo pasar el líquido a gran velocidad a través de baffles fijos o a través de estrechos orificios. Varios equipos para emulsificación presentan los dos mecanismos: una turbina girando a gran velocidad en un tanque, el cual tiene varias constricciones y baffles que restringen el flujo del líquido. Los homogenizadores dan como resultados un alto esfuerzo cortante y bajo flujo en la emulsión.

La reología de un sistema es muy importante cuando se trata de mezclado.

Un mezclador de propela puede ser el adecuado para procesar sistemas con baja viscosidad, pero si se trata de sistemas con alta viscosidad y altamente tixotrópicos, el uso de este tipo de mezcladores queda descartado. Lo cual quiere decir que se obtendría un alto grado de esfuerzo cortante en la región de las propelas, pero el grado de flujo sería casi nulo, así que el resto del producto no sería procesado. Esto se soluciona con la -- ayuda de una pala o batidor o, si se requiere mayor esfuerzo cortante, un sistema de recirculación debería emplearse para productos altamente tixotrópicos.

Sin embargo, para proporcionar más esfuerzo cortante a un sistema que ha sido mezclado con un batidor, esto se consigue con el uso de un homogenizador.



C A P I T U L O VI

PROPIEDADES DE UNA EMULSION Y ALTERACIONES QUE PUEDE SUFRIR

PROPIEDADES DE UNA EMULSION Y ALTERACIONES QUE PUEDE SUFRIR

Propiedades Reológicas.

La Reología es la ciencia que estudia las deformaciones y el flujo de los materiales cuando se les aplica una fuerza; prácticamente todos los cosméticos tienen una propiedad común: son sensibles al esfuerzo cortante, o sea se rompen al alterarlos.

Al considerar las lociones emulsionadas, hay dos puntos de interés para el formulador: la viscosidad en el contenedor y la viscosidad al aplicarles esfuerzo cortante. Así pues, un producto cosmético puede tener una viscosidad rica y pesada en el contenedor, pero al ser agitado o vertido sobre la piel romperse rápidamente y tomar una consistencia relativamente delgada, que se espase fácilmente. Esto se conoce como adelgazamiento por esfuerzo cortante.

La estabilidad y las propiedades reológicas están estrechamente relacionadas. La inestabilidad en el almacenaje puede manifestarse por cambios significantes en la viscosidad. La rotura normal de la emulsión al ser aplicada origina cambios en las propiedades de flujo, los cuales son subjetivamente interpretados como sensaciones agradables o desagradables.

Una emulsión aceite en agua O/W con un contenido de grasas relativamente alto se sentirá fresca si la emulsión se rompe rápida y súbitamente.

La viscosidad de un sistema se puede definir como la fuerza por unidad de área en dinas por centímetro cuadrado requerida para mantener una uni-

dad de diferencia de velocidad, de 1 cm/seg entre dos capas paralelas separadas por una unidad de distancia. Con fluidos ideales o Newtonianos, la viscosidad es independiente del valor de esfuerzo cortante. Sin embargo, con emulsiones la viscosidad varía con el valor de esfuerzo cortante. En adición a esta desviación del comportamiento ideal, las emulsiones pueden también mostrar ya sea propiedades tixotrópicas o reopécticas, donde la viscosidad no es solamente una función del valor de esfuerzo cortante sino también de la duración de la fuerza aplicada.

Con sistemas tixotrópicos, la viscosidad disminuye con el tiempo de esfuerzo cortante, y con sistemas reopécticos, se incrementa. Muchas emulsiones cosméticas muestran flujo tixotrópico, mientras que el flujo reopéctico es sumamente raro. Sin embargo, se puede obtener flujo reopéctico en sistemas con mucha fase dispersa.

Así, con sistemas no ideales tales como emulsiones, la viscosidad puede estar definida bajo ciertas condiciones de esfuerzo cortante. La forma más sencilla de estudiar estas relaciones de viscosidad es por medio de un viscosímetro rotacional (el tipo Brookfield es el más recomendado) en el que los diversos vástagos, junto con un resorte helipath, dan una gran reproducibilidad a los resultados).

Entre los factores que afectan el cuerpo y la fluidez de una loción se encuentran:

- 1) Viscosidad de la fase continua, la cual se puede aumentar mediante el espesamiento por medio de un derivado de la celulosa, por ejemplo CMC.

- 2) El punto de fusión de la fase dispersa en emulsiones aceite/agua. Mientras más alto mayor será la viscosidad.
- 3) Proporción de la fase interna o dispersa. La viscosidad de la emulsión puede elevarse aumentando la concentración; es de lo más efectivo cuando el volumen de la fase interna se aproxima al 40-50% o más.
- 4) Distribución del tamaño de partícula de la fase dispersa. Un diámetro uniforme da emulsiones más pesadas.
- 5) Modificación de la interfase por cambio en el tipo de emulsificante - para dar una película interfacial más rígida.
- 6) Alteración de valores de HLB de tipos de emulsificantes semejantes. Las mezclas más lipofílicas dan mayores viscosidades en los sistemas aceite/agua.

La viscosidad de una emulsión debe ser controlada de la siguiente manera para bajar la viscosidad:

- a) Aumentar la proporción de la fase continua.
- b) Disminuir la viscosidad de la fase continua y
- c) Añadir varios tipos de agentes tensoactivos.

Para aumentar la viscosidad:

- A) Añadir espesantes tales como geles jabonosos, surfactantes adecuadamente elegidos, gomas silica finamente divididas, polímeros espesantes, gel aluminio y arcilla lipofílica a la fase continua.
- B) Aumentar la proporción de la fase interna.
- C) Reducir el tamaño de partícula, o reducir la existencia de partí-

culas aglomeradas; y

- D) Incorporar lentamente aire como una tercera fase (normalmente indeseable porque provoca inestabilidad).

El cremado se puede disminuir:

- a) Mediante el ajuste de la gravedad específica de cualquier fase para reducir la diferencia en densidades.
- b) Reduciendo el tamaño de partícula de la fase interna.
- c) Introduciendo dentro del proceso, en un momento adecuado, el paso a través de un homogeneizador o molino coloidal para reducir y estabilizar el tamaño de partícula.
- d) Aumentando, de manera bien calculada, la viscosidad de la fase -- continua mediante la adición de gomas u otros espesantes a la fase externa.

La estabilidad se puede ver afectada por:

- 1) La presencia de electrolitos. Estos pueden originar inestabilidad, cuando se encuentran presentes en una emulsión en cantidades suficientes en tres formas diferentes:
 - A) Si al ionizarse su carga es opuesta a la de los glóbulos dispersos, pueden neutralizar esta carga y originar coalescencia.
 - B) Cuando la introducción de un electrolito introduce un ión diferente, puede tener lugar intercambio iónico, llevando a la inversión de la emulsión y/o precipitación del agente emulsificante.
 - C) Cuando el electrolito está presente en suficiente cantidad puede, debido a su afinidad con el agua, retirar agua de cualquier jabón u otro coloide que esté presente.

- 2) La presencia de microorganismos tales como bacterias, levaduras, etc., en ausencia de preservadores adecuados, puede llevar a la rotura de la emulsión.
 - A) Actuando directamente sobre el agente emulsificante, alterándolo (por ejemplo: Emulsificantes de tipo proteínico, carbohidratos y otros mucílagos fermentables).
 - B) Fermentando o alterando otros constituyentes de la emulsión pueden modificar el pH de la emulsión, llevando a su rotura por acción directa sobre el emulsificante, por sus efectos que alteran la carga eléctrica de los glóbulos dispersos o afectando el tamaño o grado de hidratación de cualquier dispersión coloidal presente.
- 3) Un pH de la sustancia por ser dispersada que sea incompatible -- con el emulsificante lleva rápidamente a la rotura de la emulsión.
- 4) Las influencias físicas del calor o el frío pueden llevar a la rotura de la emulsión.

El calor porque puede hacer que complejos hidratados entren en solución y reduzcan así la viscosidad de la fase acuosa. Además, - aumenta la velocidad de reacción y puede aumentar la velocidad de demulsificación debido a la hidrólisis del agente emulsificante.

El frío afecta cuando la temperatura sea lo suficientemente baja como para producir congelamiento del agua en las emulsiones. Si esto ocurre, el agua se retira de los complejos hidratados y puede no ser reabsorbida al volver a entibiarse. Además la expansión

del agua durante el proceso de congelación puede romper la película interfacial del emulsificador.

- 5) Los procesos debido al uso de recipientes inadecuados pueden originar inestabilidad.
 - a) Por corrosión galvánica en tubos metálicos plegables.
 - b) Por pérdida apreciable de agua o de aceite debido a un cierre defectuoso o uso de materiales permeables.

- 6) Esfuerzos mecánicos que se le imponen al producto durante su tránsito, pueden acelerar la rotura o aun la inversión de la emulsión. Las emulsiones cosméticas normalmente se formulan para que tengan una estabilidad adecuada en el envase durante su almacenamiento, pero sin embargo, posean el grado correcto de inestabilidad (al aplicarse al cabello o a la piel, según sea el caso).

La emulsión se romperá debido al esfuerzo mecánico, pérdida de agua, interacción con el substrato, etc. Si una crema facial se rompe muy fácilmente, se sentirá y se verá desagradable. En los productos para el cabello, se requiere una rotura controlada para asegurar una aplicación pareja sin que haya persistencia visible de la emulsión.

Hay dos aspectos de interés en la estabilidad de una emulsión:

Primero: La estabilidad en el envase durante el tránsito-almacenamiento y período de uso.

Segundo: La estabilidad del producto durante la aplicación.

Las emulsiones, durante el almacenamiento, pueden mostrar tres formas diferentes de inestabilidad que son: cremado, rotura de la emulsión e inversión de la fase.

El término cremado proviene de lo que se conoce como separación de la crema en la leche. No corresponde a una rotura de emulsión, sino sencillamente a la separación de dos o más capas que tienen diferente concentración de la fase dispersa y muy probablemente diferente tamaño de partícula. En una emulsión aceite en agua, la fase más rica se irá a la superficie, pero si ambas fases tienen igual densidad no ocurrirá el cremado.

En emulsiones agua en aceite, una capa acuosa emulsionada se va al fondo y se llama cremado descendente. El cremado sigue la Ley de Stoke que muestra que la velocidad de cremado es proporcional a la diferencia de densidad entre la fase oleosa y el agua, la viscosidad de la fase continua y el tamaño de partícula de la fase dispersa.

Rotura de la emulsión. Un producto que se ha cremado puede regresarse a su condición original por agitación si la fase dispersa aun existe como gotas pequeñas. Sin embargo, estas gotas se pueden agregar para formar grumos que no se deshacen por simple agitación, (en este caso el fenómeno se llama coalescencia).

Este fenómeno generalmente antecede a la rotura de la emulsión ya que se empiezan a formar gotas grandes y el proceso se revierte a formar dos fases separadas o, en ocasiones, ocurre que se detiene cuando se alcanza un

tamaño crítico de gota (es lo que se llama coalescencia limitada) debido probablemente a insuficiente cantidad de emulsificante.

Esta formación de grumos debe distinguirse del cremado, ya que las gotas permanecen aisladas, aunque concentradas, y no han tenido contacto. Los fenómenos de floculación son síntoma de una carga superficial inadecuada para las gotas en una emulsión o dispersión aceite en agua relativamente diluida. Esto puede corregirse, al menos parcialmente, aumentando la concentración de emulsificante y/o seleccionando agentes surfactantes de tipo amoniacal, que impiden de manera efectiva la floculación, generando una capa eléctrica doble más completa.

Inversión. Hay ciertos sistemas de aceite en agua, como por ejemplo el -- Cold Cream, que al perder agua, se invierten rápidamente. En este caso, el paso a emulsión agua en aceite es deseable para que la crema trabaje -- como debe, pero en otros, significa que la naturaleza del producto se modifica negativamente.

En una emulsión aceite en agua la inversión puede realizarse eliminando -- la carga eléctrica de las gotas de agua, lo que lleva a la rotura de la -- emulsión aceite/agua. Si la composición de las fases oleosa y acuosa es tal que permita que una película condensada sólida se forme en la inter-- fase, entonces tiene lugar el proceso de inversión.

Color de una emulsión.

Una emulsión puede exhibir varios colores dependiendo de la luz en que --

se vea y de otras circunstancias. El grado de diferencia entre los índices de refracción de las dos fases, el grado de opacidad, esto ocurre con una relación asintótica y está relacionada al tamaño de partícula de la fase dispersa.

Como se dijo, el tamaño de partícula de una emulsión está gobernado por la cantidad y eficiencia del emulsificante, el orden de mezclado y la agitación empleada. Si el tamaño de partícula de una emulsión es gradualmente reducido, el color y la apariencia de la emulsión cambiarán; partículas de tamaño inferiores a 0.1 micra están consideradas generalmente más lejos del límite de emulsiones y estar dentro de la categoría de coloides. Sin embargo, el término emulsión es frecuentemente aplicado a sistemas semejantes en la industria. Se han empleado técnicas microscópicas o microproyección, estudios de sedimentación, filtración y tratamiento matemático de la distribución del tamaño de partícula.

Tienen lugar excepciones en la apariencia y color de emulsiones, si se adicionan tintes y pigmentos. La adición de tintes y pigmentos puede resultar en la introducción de una tercera fase al sistema y así puede influir grandemente en la estabilidad, ya sea en sentido favorable o desfavorable.

EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LA APARIENCIA

Tamaño de partícula	Apariencia
Microglóbulos	Se distinguen dos fases
Mayores que una micra	Emulsión blanca-lechosa

Microglóbulos	Se distinguen dos fases.
Mayores que una micra	Emulsión blanca-lechosa.
1 a aproximadamente 0.1 micra.	Emulsión azul-blanquecina.
0.1 a 0.05 micras	Gris, semitransparente.
0.05 micras y menores	Transparente.

La conductividad eléctrica de una emulsión depende de la conductividad de la fase continua y está estrechamente relacionada al tipo de emulsión.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los detalles de proceso son importantes para todos los productos emulsionados, pero especialmente cuando se consideran emulsiones fluidas.

Cuando se va a usar una goma para estabilizar la fase continua, ésta debe estar totalmente hidratada antes de su uso, ya sea dentro de la emulsión o preferentemente con anticipación. Los espesantes inorgánicos como la bentonita, veegum, etc., deben calentarse en agua durante una hora a 85-90°C con objeto de que desarrollen su viscosidad y estabilidad completas. La adición anticipada de álcali al agua acelerará la hidratación. La fase oleosa de todas las emulsiones debe calentarse unos cuantos grados por encima del punto de fusión del componente con punto más alto y esto, a su vez, fija la temperatura a la cual debe calentarse la fase acuosa.

Las emulsiones se pueden engrosar durante el enfriamiento hasta llegar a un nivel de temperatura más estable, de modo que un mezclado eficiente es importante para lograr un tamaño reducido de partícula. Un enfriamiento lento tiende a evitar aumentos excesivos de la viscosidad. En cambio, el enfriamiento rápido, sin agitación adecuada, puede originar formación de terrones. La adición de perfume se deberá hacer entre 40 y 50°C para -- evitar distorsión del perfume, al tiempo que se da suficiente oportunidad y fluidez para que haya dispersión adecuada.

La velocidad de adición, enfriamiento, energía proporcionada y el tiempo consumido en cada paso deben ser cuidadosamente registrados con objeto de asegurar una viscosidad uniforme y un adelgazamiento por esfuerzo cortan-

te uniformes de lote a lote.

Es de gran importancia considerar la calidad de las materias primas, así como la limpieza y el buen manipuleo del equipo. Por regla general debe seguirse paso a paso la técnica de fabricación y un paso determinante para obtener la emulsión deseada es en el momento de mezclar las dos fases, porque si una de las dos no está a la temperatura necesaria para realizar la mezcla, habrá dificultad para que los emulsificantes actúen como tales; si la emulsión se llegase a formar, lo más probable es que haya problemas de estabilidad de la misma; es por eso que las condiciones en las que se hace un lote piloto deberán reproducirse para la fabricación en la planta.

La consistencia de la emulsión deberá ser la misma a diferentes condiciones climatológicas y es en ese momento cuando se hace notar tanto la velocidad como el tiempo y la temperatura de mezclado de las fases. Para mejor garantía de la estabilidad, debe tenerse sumo cuidado en la selección del material de envasado, así como también en el momento del llenado, ya que la temperatura a la que se envase el producto puede alterar el resultado final y con ello no llegar en condiciones ideales al consumidor.

Además es importante tener siempre presente la cantidad exacta de los conservadores, sobre todo si se toma en cuenta que tanto los mucilagos como las ceras que se emplean favorecen el desarrollo de microorganismos.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. Gilbert W. Castellan. "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1976, (pp 417-430).
2. Harry Gordon Raip. "Harry's Cosmeticology" 6a. Edición Editorial -- Assistance and Indexing. 1975 (pp 609-617, - 661-663, 691-697, - 700-720).
3. C. Provost, R. Kinget and H Herbots "The influence of Emulsifiers on Drugs Diffusion from O/W Creams" Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition. Vol 3, junio 1981
4. Ulrich Zeidler, Fanny Scheuermann. "Polycarboxilic Acid-2 Hydroxy-alkyl Esters, Their use as Emulsifying Agentes and Cosmetics Emulsions containing Them. U.S.P. 4,219,665, agosto 1980.
5. Gianni Proserpio. "O/W Emulsions" Cosmetics & Toiletries. Vol 96, mayo 1981.
6. Warren B. Shapiro "Thickening oil-in-water Emulsion" Cosmetics & -- Toiletries. Vol. 97, marzo 1982.
7. Gianni Proserpio. "Stabilization of Emulsions" Perfums Cosmethiques, Aromes. Vol. 39, julio 1981.
8. Lawrence J. Murphy and Fred Baiocchi. "Use of Fatty Acid Lactylates in Emulsification "Soaps, Detergents and Toiletries Review. Vol. 10, octubre 1980.

9. I. Eros and E. Ugri-Hunyadvari. "Investigation of the Rheological Characteristics of ointment gel containing Emulsifiers and Emulsion-type ointments". *Cosmetics & Toiletries*. Vol. 94, octubre 1979.
10. Schweinzer K. "Emulsifier Composition For Cosmetic" G.P. 30 10 - 879, octubre 1980.
11. William D. Soma. "Facial Skin Activator Emulsion and Method of Skin Moisturizing and Cleansing" U.S.P. 4, 375,480, marzo 1983.
12. Gregor Schuster and Helmut Linder. "Experimental Tests on The Problem of Col Emulsification with Monodigly ceride Dispersions" *Cosmetics & Toiletries*. Vol. 94, noviembre 1979.
13. S.D. Shukla and Avadesh Kumar Vaish. "Studies on the Emulsifying of Property of Some Indian Gums and Various Hydrogen Ion Concentrations" *J. Indian Chemistry Soc.*, Vol LVIII, junio 1981.
14. E. Albano-Garcia, R.G. Lorica and L. de León. "Coconut Fatty amines and Their Quaternary Ammonium Salts" *Phil. J. Coco. Stud.* Vol. V No.2, diciembre 1980.
15. Tiang-Shing Chang, Lucy J. Zientenk. "Cosmetic and Pharmaceutical Vehicle Thickened with Solid Emulsifier U.S.P." 4,310,516, enero 1982.
16. Edward C.Y. Nieh; Carter G. Naylor. "Amphoteric Surfactants" U.S.P. 4,438,045, mayo 1984.

17. Masatoshi Kako and Satoru Kondo. "The Stability of Soybean Oil-Water Emulsions Containing Mono-and Diglycerides" *Journal of Colloid and Interface*. Vol. 69 N° 1, marzo 1979.
18. R.K. Gupta, K. James and F.J. Smith. "Sucrose Esters and Sucrose Ester/Glyceride Blends as Emulsifiers" *JAOCS*, Vol. 60, N° 4, abril 1983.
19. Norma F. Estreu. "Cosmetic Ingredient Dictionary" *Cosmetic Toeltry & Fragrance Association Inc.* N.W. 1977 Edition.
20. Mira Cajkova, Ivan Stivic. "Inversion properties of ambiphilic emulsions" *Acta Pharmaceutica Jugoslavica*. Vol. 33, Part. 1 (29.33).
21. Kakrani H.K. and Varman K.C. "suspending and Emulsifyng Properties of Guggul Gum" *The Indian Journal of Hospital Pharmacy*, agosto 1981.
22. Robert C. Cuca. "Stable High Internal Phase Ratio Topical Emulsions" *U.S.P.* 4,385,049, mayo 1983.
23. S.M. Khanna, C.S. Chauhan, R.K. Uppadhya. "Emulgent Studies of Interesterified Products of the Soybean Oil" *Indian Drugs & Pharmaceutical Industry*. junio 1980.
24. Henry A. Sloviter. "Processs for prolonging Retention of Emulsion Particles in the Bloodstream" *U.S.P.* 4,397,870, agosto 1983.
25. O.K. Udeala and U.N. Uwaga. "Some Emulsifying and suspending properties of a polysaccharide gum derived from *Mucuna flagilipes*, Papi-

lionaceae" J. Pharm. Pharmacol. 1981, 33: 75-77.

26. Arun Marathe, Arun K. Shrivastava & R.K. Upadhyaya.
"Studies on Interesterified Products of Mustard Oil" The Indian
Journal of Hospital Pharmacy. Vol. 18, Part. 1, febrero 1981.
(pp 17-20).